



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE  
SBA-15 CON ÓXIDOS METÁLICOS SOBRE LA  
ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS  
CATALIZADORES NiMo EN  
HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**LAURA IVETTE PEÑA HERNÁNDEZ**



**MEXICO, D. F.,**

**2009**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

---

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Rafael Herrera Nájera

**Vocal:** Pedro Roquero Tejeda

**Secretario:** Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

**Primer Suplente:** María de los Ángeles Vargas Hernández

**Segundo Suplente:** María Guadalupe Lemus Barajas

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio 222, Edificio E de la Facultad de Química, UNAM

Paseo de la Investigación Científica S/N

Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F., C.P. 04510

**ASESOR DEL TEMA:**

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

\_\_\_\_\_

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

M. en C. Diego Gerardo Valencia Mendoza

\_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE:**

Peña Hernández Laura Ivette

\_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

---

A la Dra. Tatiana Klimova por su dirección en la realización de este trabajo.

Al proyecto DGAPA (UNAM) IN-110609 por el financiamiento.

Al subprograma 127 "Formación básica en investigación" por el apoyo económico durante la realización de la tesis.

A la Q. I. Ma. Cecilia Salcedo Luna por el apoyo en el análisis de muestras por DRX de polvos.

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por los análisis de DRX de ángulos bajos.

Al I. Q. Iván Puente por los análisis de microscopía, SEM-EDX y HRTEM.

A los miembros del jurado que hicieron comentarios relevantes del trabajo.

## DEDICATORIAS

---

*A mis padres por su inmensa dedicación hacia nosotras.*

*A Sandra por ser la persona que más me hace reír y aparte mi hermana.*

*A Diego por permitirme estar a su lado, te amo.*

*A mis amigos de la Universidad por hacer más amena mi estancia en la facultad.*

*A mis amigas de la Prepa por crecer junto a mí.*

*Y especialmente a Ricardo por su gran ayuda y amistad durante toda la carrera.*

---

*Quien se alza de puntillas  
no se yergue firmemente.  
Quien se apresura  
no llega lejos.  
Quien intenta brillar  
vela su propia luz.  
Quien se defiende a sí mismo  
no puede saber quién es realmente.  
Quien ejerce poder sobre otros  
no tiene poder sobre sí.  
Quien se aferra a su trabajo  
no creará nada duradero.*

*Si quieres armonizar con el Tao,  
haz tu tarea y suéltala luego.*

**Lao Tse**

## Glosario

Abreviatura	Significado	Por sus siglas en inglés
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Aluminio	
API	Instituto Estadounidense del petróleo	American Petroleum Institute
BaO	Óxido de Bario	
BET	Brunauer-Emmett-Teller	
BF	Bifenilo	
BJH	Barret -Joyner-Halenda	
CaO	Óxido de Calcio	
CHB	Ciclohexilbenzeno	
DBT	Dibenzotiofeno	
DCH	Diciclohexilo	
DRS UV-Vis.	Espectroscopia UV-Vis de reflectancia Difusa	Diffuse Reflectance Spectroscopy Ultraviolet-Visible
DRX	Difracción de Rayos X de polvos	
DRX a.b.	Difracción de Rayos X de ángulos bajos	
DSD	Desulfuración directa	
H <sub>2</sub> S	Sulfuro de Hidrógeno	
HDS	Hidrodesulfuración	Hydrodesulfurization
HDT	Hidrotratamiento	
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno	
HID	Ruta de hidrogenación	
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
M	Metal = Mg, Ca, Ba, Al, Ti, Zr	
MgO	Óxido de Magnesio	
MoO <sub>3</sub>	Óxido de Molibdeno (VI)	
NiO	Óxido de Níquel (II)	
SBA-15		Santa Barbara Amorphous 15
SEM	Microscopía electrónica de barrido	Scanning Electron Microscopy
SKM	Shuster- Kubelka-Munk	
TEOS	Tetraetilortosilicato	
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno	
TiO <sub>2</sub>	Óxido de Titanio (IV)	
TPR	Reducción a Temperatura Programada	Temperature Programmed Reduction
ZrO <sub>2</sub>	Óxido de Zirconio (IV)	

El presente trabajo está relacionado con el desarrollo de nuevos catalizadores de hidrotratamiento que tengan actividad y selectividad óptima en el proceso de hidrodesulfuración (HDS) profunda. Para ello se estudió el efecto de la modificación del soporte SBA-15 con óxidos de metales alcalinotérreos (MgO, CaO y BaO), óxidos de metales de transición ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ ) y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sobre la actividad y selectividad de los catalizadores NiMo en HDS de dibenzotiofeno como compuesto modelo.

Por medio del método de injertado químico se incorporó Mg, Ca, Al, Ti y Zr al soporte de SBA-15 y por medio del método de impregnación incipiente se modificó el soporte SBA-15 con Ba. Con ello se sintetizaron los soportes: Mg-SBA-15, Ca-SBA-15, Ba-SBA-15, Al-SBA-15, Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15, como referencia para un análisis comparativo se usó el soporte SBA-15. Para preparar los catalizadores se empleó como fase activa 6% en peso de  $\text{MoO}_3$  y como promotor 1.5% en peso de NiO.

Los soportes y catalizadores NiMo se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), fisisorción de nitrógeno, espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), difracción de rayos X (DRX) de polvos y de ángulos bajos y reducción a temperatura programada (TPR). La actividad y selectividad de los catalizadores fue evaluada en la reacción de HDS de dibenzotiofeno.

De manera general los catalizadores de los soportes modificados con metales de transición (NiMo/Ti-SBA-15 y NiMo/Zr-SBA-15) presentan mejor actividad y preferencia hacia la ruta HID, mientras que los catalizadores de los soportes modificados con metales alcalinotérreos (NiMo/Mg-SBA-15, NiMo/Ca-SBA-15 y NiMo/Ba-SBA-15) presentan menor actividad y mayor preferencia hacia la ruta de DSD. Los catalizadores NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y NiMo/SBA-15 presentan propiedades intermedias de actividad y selectividad comparativamente con los anteriores.

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1 Hidrotratamiento.....	4
2.1.1 Hidrodesulfuración.....	6
2.1.2 Etapas del desarrollo industrial de un catalizador para HDS.....	8
2.1.3 Reactividad de los diferentes compuestos de azufre en HDS.....	10
2.1.4 Mecanismo de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT).....	11
2.2 Catalizadores de HDS.....	12
2.3 Fase activa y promotor.....	14
2.3.1 Modelos de la fase activa en HDS.....	16
2.4 Efecto del soporte en el desempeño de catalizadores de HDS.....	21
2.4.1 Soportes de los catalizadores de HDS.....	21
2.4.2 Preparación y características de materiales mesoporosos ordenados como soportes de catalizadores de HDS.....	22
3. OBJETIVOS.....	28
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	29
4.1 Síntesis de soportes y catalizadores.....	29
4.1.1 Preparación del soporte SBA-15.....	29
4.1.2 Síntesis de los soportes M-SBA-15.....	29
4.1.3 Preparación de catalizadores Ni y Mo.....	31
4.2 Métodos de caracterización.....	32
4.2.1 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX).....	32
4.2.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	33
4.2.3 Fisisorción de nitrógeno.....	33
4.2.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS).....	40
4.2.5 Difracción de Rayos X de polvos y de ángulos bajos (DRX y DRX a.b.).....	43
4.2.6 Reducción a temperatura programada (TPR).....	47
4.3 Pruebas de la actividad catalítica.....	48
4.3.1 Activación de los catalizadores.....	48
4.3.2 Evaluación de la actividad catalítica.....	49
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	50
5.1 Caracterización de los soportes .....	50
5.1.1 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX).....	50
5.1.2 Fisisorción de nitrógeno.....	51
5.1.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).....	54
5.1.4 Difracción de Rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.).....	56

# ÍNDICE

5.2 Caracterización de los catalizadores.....	57
5.2.1 Fisisorción de nitrógeno.....	57
5.2.2 Difracción de Rayos X de polvo (DRX).....	60
5.2.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS).....	61
5.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	65
5.2.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	67
5.3 Evaluación catalítica de los catalizadores NiMo.....	69
6. CONCLUSIONES.....	76
7. BIBLIOGRAFÍA.....	78
8. ANEXOS.....	81



# INTRODUCCIÓN

# 1. INTRODUCCIÓN

El proceso de hidrodesulfuración (HDS) tiene como objetivo la remoción de azufre de las corrientes del petróleo. Las razones por las que es importante la HDS son: evitar el envenenamiento de los catalizadores que son usados en los procesos de hidrocraqueo y reformación catalítica, evitar la emisión de compuestos dañinos a la salud del ser humano y evitar problemas ambientales como la lluvia ácida.

Un porcentaje importante de las emisiones de compuestos con azufre se originan por la quema de combustibles fósiles, debido a esto se han implantado regulaciones mundiales para disminuir la emisión de contaminantes a la atmósfera. Las nuevas regulaciones sobre este tema han permitido que la cantidad de dióxido de azufre emitida en Estados Unidos haya disminuido un 20% entre 1980 y 1994, y se espera que con la entrada en vigor de La Ley del Aire Limpio (Clean Air Act) la reducción aumente un 50% para el año 2010. De igual forma La Unión Europea promulgó una directiva para alcanzar en los próximos años una reducción en sus emisiones de dióxido de azufre de entre 50 y 70% comparándolo con los niveles que tenían en 1980 [1].

En Estados Unidos desde el 2006 las normas marcan que las gasolinas deben de tener 15 ppm de azufre. En el caso de México la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 especifica las siguientes características para gasolinas (Tabla 1.1).

# 1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1. Especificaciones para la gasolina en México

Gasolina	Contenido de Azufre (ppm)	Índice de Octano
Pemex Premium	80 máx.	91 mínimo
Pemex Magna	500 <sup>1</sup> , 1000 <sup>2</sup> 30 a 80 máx. <sup>3</sup> 30 a 80 máx. <sup>4</sup>	91 mínimo

1. Zona Metropolitana del Valle de México.
2. Resto de país.
3. Para Octubre 2008 en la Zona Metropolitana del Valle de México.
4. Para Enero 2009 en el resto del país.

México cuenta con tres tipos de petróleo de donde se extraen los combustibles [2]:

- a) Maya: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.
- b) Istmo: Ligero con una densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- c) Olmeca: Súper ligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% en peso de azufre.

El crudo Maya es actualmente el que se extrae en mayor proporción, contiene una gran cantidad de compuestos azufrados que al ser quemados producen contaminantes, de ahí la necesidad de mejorar el proceso de HDS.

Una buena forma de mejorar el proceso es por medio de un catalizador con mejores características, debido a que los catalizadores utilizados comúnmente en las reacciones de HDS generalmente promueven una serie de reacciones secundarias como la hidrogenación de olefinas y otros aromáticos presentes en el

# 1. INTRODUCCIÓN

---

crudo, llevando de esta manera a una reducción en el octanaje de la gasolina lo que representa un inconveniente.

Los soportes mesoestructurados de sílice (como el SBA-15) son nuevos materiales que llaman la atención debido a la facilidad con que se pueden modificar sus propiedades fisicoquímicas y texturales. Además de que en ellos se pueden incorporar heteroátomos los cuales proporcionan a estos materiales propiedades ácidas y básicas dependiendo de la naturaleza y el método de incorporación.

En este trabajo se desarrollaron nuevos catalizadores modificando el soporte SBA-15 con diferentes óxidos metálicos (MgO, CaO, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) por medio del método de injertado químico e impregnación incipiente. Con estos soportes se prepararon catalizadores NiMo con una carga nominal de 6% de MoO<sub>3</sub> y 1.5% de NiO.

Los catalizadores se caracterizaron a través de fisisorción de N<sub>2</sub>, DRX de polvos y ángulos bajos, SEM-EDX, DRS, y TPR. Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores se llevó a cabo la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT).



# ANTECEDENTES

### 2.1 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) es un proceso catalítico que sirve para remover elementos no deseados de las corrientes del petróleo por medio de una reacción con hidrógeno. El HDT implica pequeños cambios en la estructura molecular de los reactivos, pero se mantienen estructuras similares a las iniciales [3].

Los elementos que se remueven por medio de esta técnica son: azufre (S), nitrógeno (N), oxígeno (O) y trazas de metales, así que el HDT se divide en los siguientes procesos:

- a) HDS: hidrodeshidrosulfuración.
- b) HDN: hidrodeshidrogenación.
- c) HID: hidrogenación.
- d) HDM: hidrodeshidrometalización.

En la Figura 2.1 se muestra un esquema general una refinería. El crudo pasa primero por un sistema de desalado y después se destila atmosféricamente para obtener diferentes corrientes caracterizadas por diferentes intervalos de punto de ebullición, dependiendo de la corriente a tratar serán las características del hidrotratamiento requerido. Las fracciones que tienen un mayor punto de ebullición y los residuos no volátiles son las que presentan mayor cantidad de moléculas con heteroátomos difíciles de remover.

## 2. ANTECEDENTES

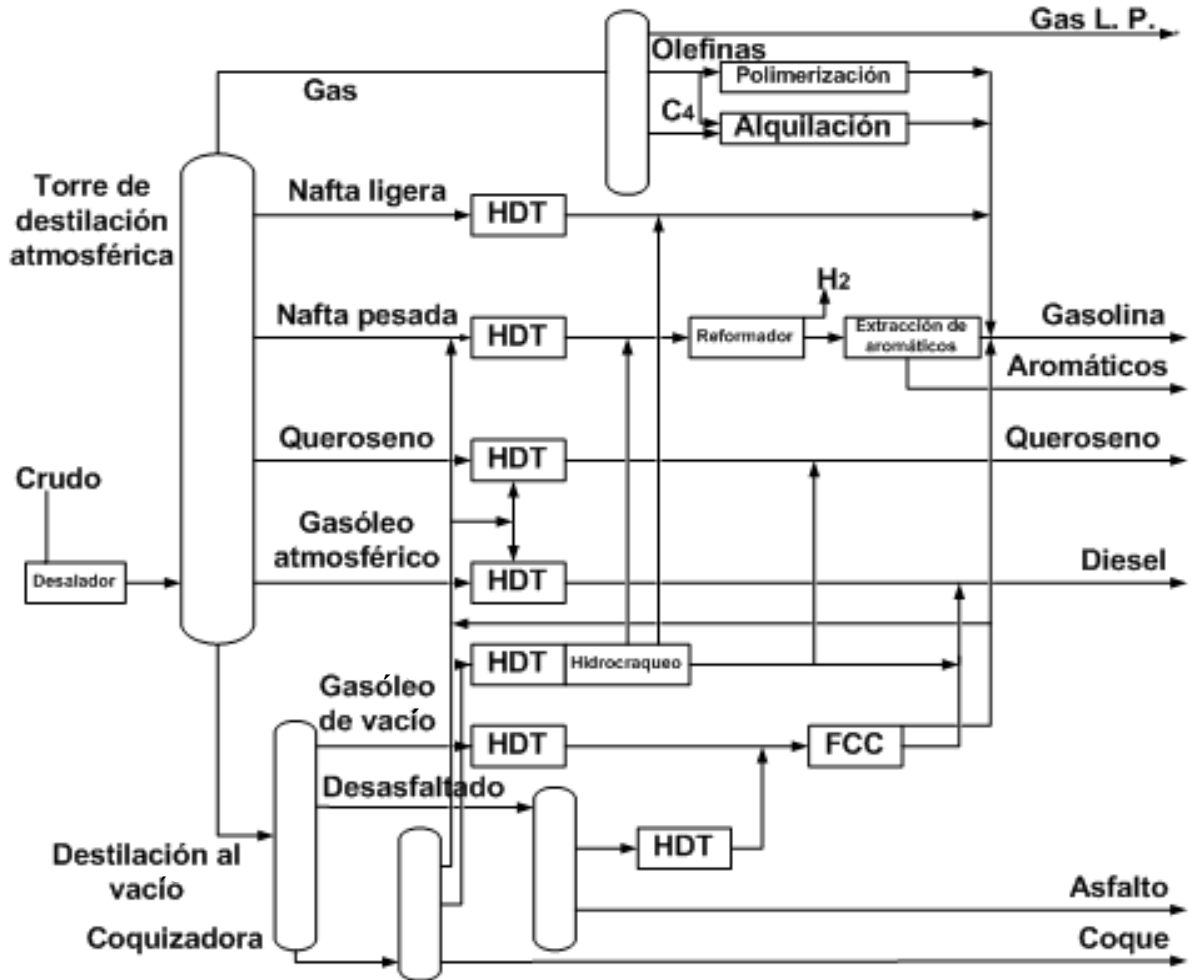


Figura 2.1. Esquema de una refinera [4]

El HDT es un proceso de suma importancia en las refineras debido a que mejora la calidad de los hidrocarburos, además de que se obtienen productos libres de compuestos nocivos hacia el ambiente. Actualmente en México está aumentando la producción de crudo pesado, lo cual implica un aumento en las corrientes de la cantidad de heteroátomos y moléculas complejas que complican el proceso de HDT. De ahí la importancia de desarrollar nuevas tecnologías encaminadas al mejoramiento de este proceso [3].

### 2.1.1 Hidrodesulfuración

Dentro de los procesos de hidrotratamiento (HDS) el más importante es el de hidrodesulfuración, debido a que el azufre presente en el petróleo representa la mayor impureza. El azufre se encuentra presente en forma de mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tioles, tiofenos, dibenzotiofenos, entre otros [4].

Existen una gran variedad de procesos de hidrodesulfuración, en la Figura 2.2 se muestra una unidad típica de HDS.

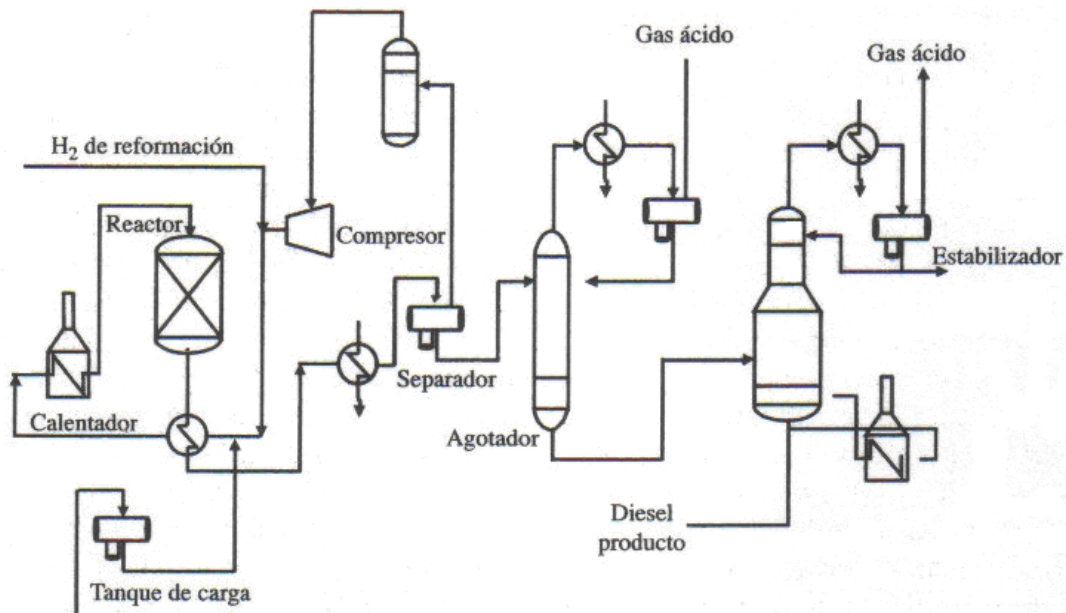


Figura 2.2. Unidad de típica Hidrodesulfuración [5]

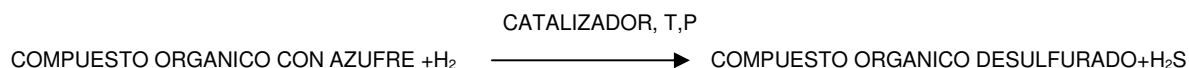
En este proceso la corriente de hidrógeno (H<sub>2</sub>) es una mezcla de los flujos de alimentación y recirculación; mientras que la corriente de alimentación de hidrocarburos se encuentra como gas o como una mezcla de gas y líquido. Ambas corrientes son mezcladas y calentadas, posteriormente se pasan al reactor.

## 2. ANTECEDENTES

---

El reactor que se utiliza en la reacción de hidrodesulfuración es un reactor de lecho fijo, donde el catalizador se encuentra en forma de camas. Este reactor presenta 3 fases: gas, líquido y sólido.

La reacción de HDS se lleva a cabo a una temperatura de 300 a 350 °C y 1000 psias de presión, en presencia de un catalizador heterogéneo. Esta reacción se puede escribir de la siguiente forma:



La reacción de HDS es una reacción altamente exotérmica y termodinámicamente no se encuentra limitada. Sin embargo, la reacción sí se ve limitada a bajas presiones de hidrógeno. Con el tiempo el catalizador que se usa se desactiva y es necesario elevar la temperatura de reacción, lo que nos garantiza una conversión constante.

Después de la reacción el flujo es enfriado y mandado a un separador de alta presión. El flujo de la reacción se separa en dos flujos: el flujo de recirculación de H<sub>2</sub> y el flujo de hidrocarburos desulfurados.

El gas de recirculación de H<sub>2</sub> es limpiado de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), con el propósito de minimizar la pérdida de H<sub>2</sub> debido a su elevado costo. Al H<sub>2</sub>S, obtenido producto de la reacción, se le da un tratamiento con aminas (Proceso Girbotol) y de ahí por medio de otro proceso se obtiene S elemental.

Las condiciones de HDS comúnmente usadas para las diferentes corrientes del crudo se muestran en la Tabla 2.1.

## 2. ANTECEDENTES

Tabla 2.1. Condiciones de proceso y consumo de hidrogeno para el HDT de diferentes fracciones de petróleo [4]

Proceso de Hidrotramiento	Temperatura (°C)	Presión parcial de hidrógeno (atm)	Consumo de hidrógeno (N m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )
Nafta	320	10-20	2-10
Queroseno	330	20-30	5-15
Gasóleo Atmosférico	340	25-40	20-40
Gasóleo de vacío	360	50-90	50-80
Residuo atmosférico de desulfuración	370-410	80-130	100-175
Gasóleo de vacío después de hidrocrqueo	380-410	90-140	150-300
Residuo después de hidrocrqueo	400-440	100-150	150-300

### 2.1.2 Etapas del desarrollo de un catalizador industrial para HDS

El desarrollo de la catálisis a nivel industrial involucra tres etapas:

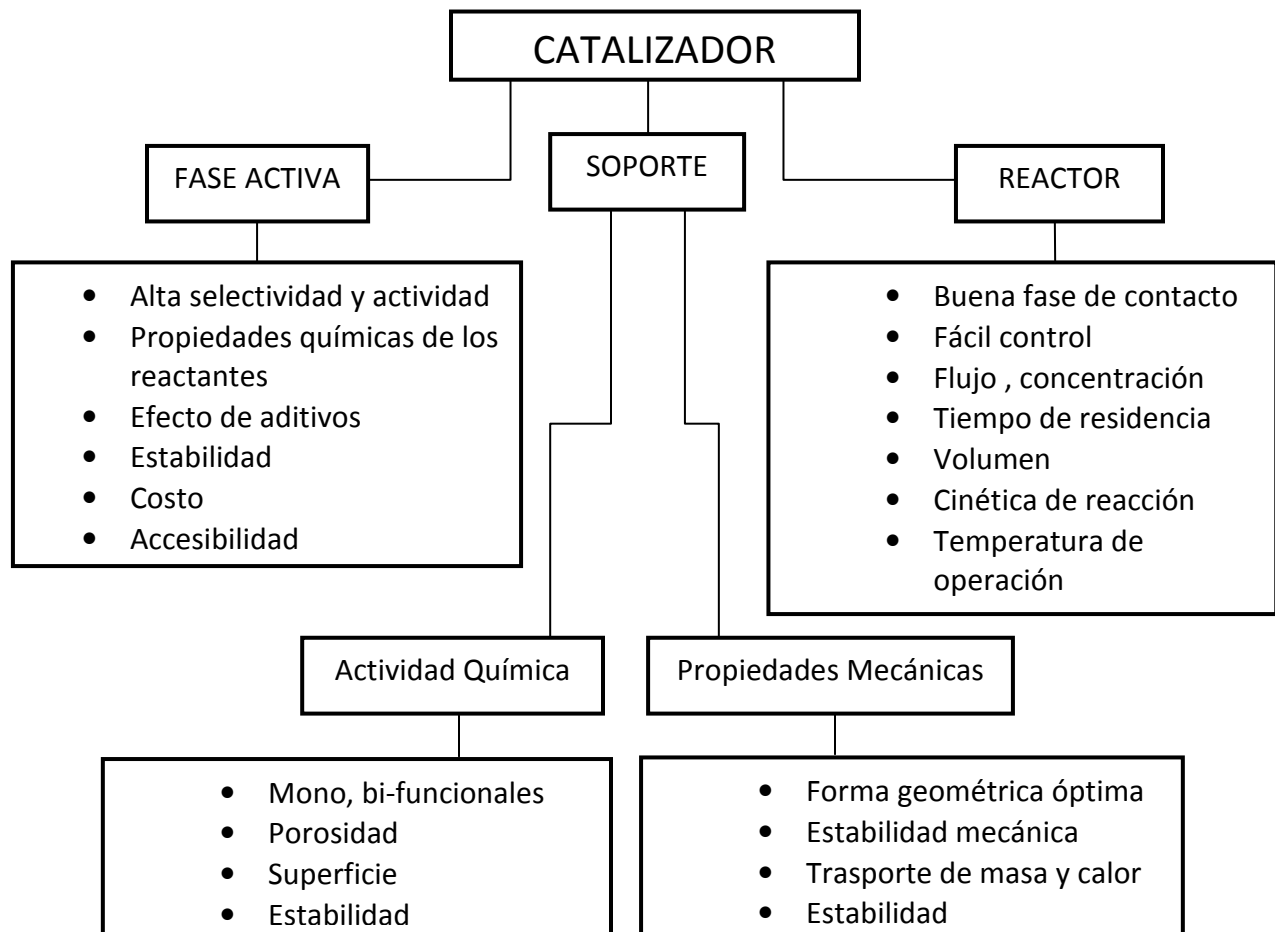
- La etapa de investigación.
- La etapa de pruebas en el laboratorio y la planta piloto.
- La etapa industrial.

La primera etapa consiste en formular el problema, lo que implica una investigación acerca de los requerimientos técnicos, económicos y de las propiedades químicas y físicas deseadas para el nuevo catalizador, los cuales se deben adecuar a la corriente que se va a tratar.

## 2. ANTECEDENTES

La segunda etapa es el desarrollo y la caracterización del catalizador, así como la realización de la reacción a escala laboratorio para determinar la selectividad, actividad y estabilidad. Posteriormente se prueba en una planta piloto, donde se afinan los detalles del reactor que se va a utilizar así como de las condiciones a las cual se va a operar el reactor con el catalizador desarrollado. En esta etapa se detectan y eliminan los posibles problemas.

En la última etapa los datos de la planta piloto se pasan a un reactor de nivel industrial con el catalizador sintetizado. Los factores que determinan la elección se muestran en la Figura 2.3.



*Figura 2.3. Factores que determinan la elección de un catalizador a nivel industrial [6]*

### 2.1.3 Reactividad de los diferentes compuestos de azufre en HDS

Eliminar el azufre de los combustibles es una tarea que se complica a medida que aumenta la densidad relativa de éstos. Ello obedece a que al aumentar la densidad relativa no tan sólo se incrementa el contenido de hidrocarburos azufrados, sino también la dificultad para eliminarlos debido a la mayor complejidad de su estructura molecular y menor reactividad química (Figura 2.4).

Dentro de los compuestos que presentan una mayor complejidad molecular se encuentran los compuestos heterocíclicos aromáticos. Un compuesto aromático es aquel que cumple con la regla de Hückel ( $\pi=4n+2$ , donde  $n=1,2,3,\dots$ ); los compuestos aromáticos son generalmente ciclos planos con átomos con hibridación  $sp^2$ . Los compuestos heterocíclicos aromáticos se diferencian de los compuestos aromáticos porque contienen un átomo diferente al átomo de carbono formando parte de la estructura cíclica [7].

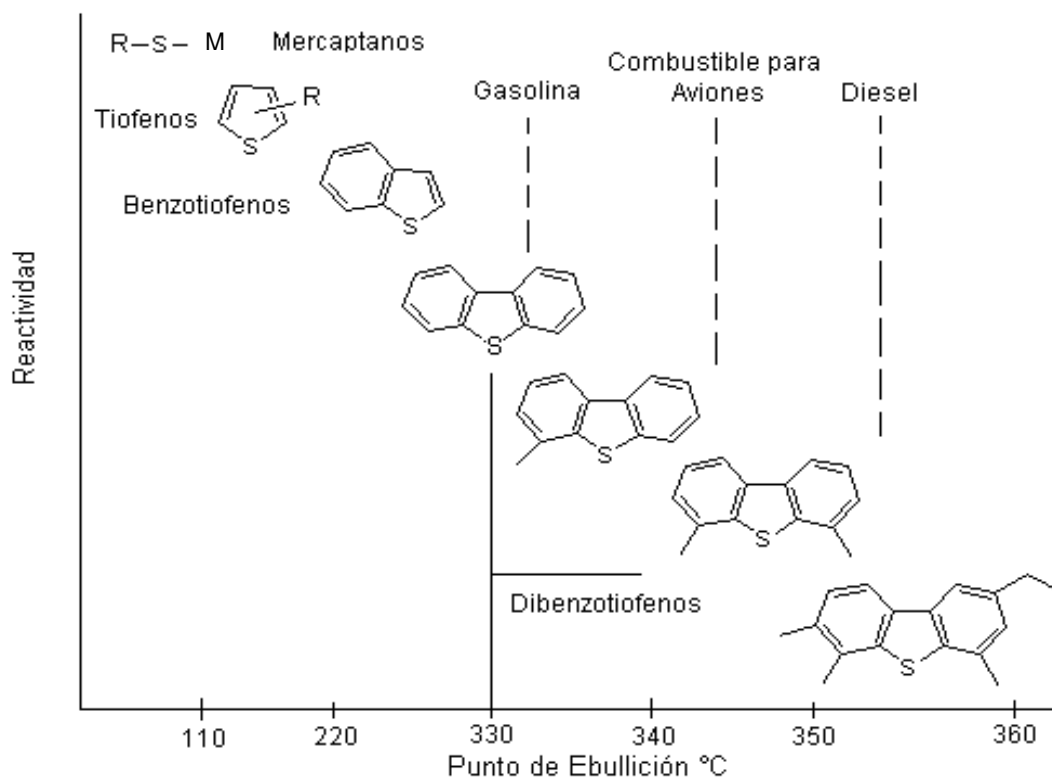


Figura 2.4. Reactividad de los compuestos azufrados para HDS

En la Figura 2.4 se encuentran las estructuras químicas de los compuestos con azufre comunes presente en las corrientes del petróleo. Por ejemplo, en el gas licuado se encuentran hidrocarburos monoazufrados como mercaptanos (R-S-M). En las fracciones más pesadas como las gasolinas y el diesel encontramos compuestos azufrados del tipo aromáticos heterocíclicos como derivados del tiofeno, benzotiofenos y dibenzotiofenos.

Dentro de estos compuestos el dibenzotiofeno (DBT) es uno de los que presenta mayor resistencia a la eliminación de azufre de las gasolinas. De ahí que el DBT sea una buena molécula que se usa ampliamente para el estudio del proceso HDS a nivel laboratorio [4].

### **2.1.4 Mecanismo de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT)**

Los catalizadores tradicionales de sulfuro de molibdeno o tungsteno, promovidos por níquel y cobalto, soportados sobre  $\gamma$ -alúmina remueven el azufre del dibenzotiofeno mediante dos rutas principales: la *desulfuración directa (DDS)* donde se obtiene como producto principal al bifenilo (BF) y la *desulfuración después de la previa hidrogenación de uno de los anillos aromáticos de la molécula azufrada (HID)*, en donde se forman dos intermediarios, el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y el hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), que se convierten en el producto ciclohexilbenceno (CHB). Tanto el BF como el CHB pueden reaccionar nuevamente y producir dicitclohexilo [8]. Ambas rutas se muestran en la Figura 2.5.

## 2. ANTECEDENTES

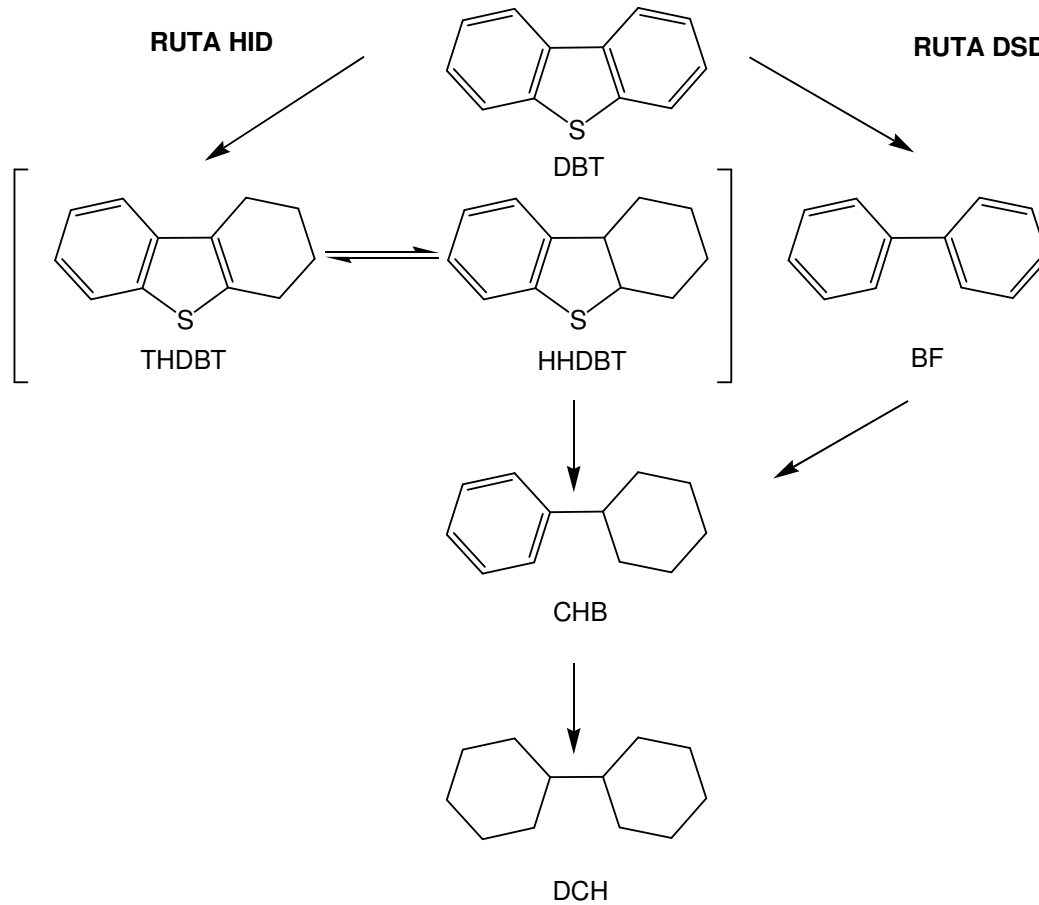


Figura 2.5. Rutas de hidrodesulfuración del DBT [9]

De estas dos rutas la que es deseada es la DSD debido a que el producto obtenido es BF, que es el que provee de un mayor octanaje a las gasolinas. Sin embargo, los catalizadores tradicionales promueven una serie de reacciones secundarias de hidrogenación que derivan en una serie de compuestos saturados de menor octanaje [10].

### 2.2 Catalizadores de HDS

Un catalizador es una sustancia química que disminuye la energía de activación requerida para formar el producto intermediario de la reacción y como consecuencia ocurre un aumento en la rapidez de reacción. Para que un catalizador se considere de interés dentro de un proceso químico debe reunir

## 2. ANTECEDENTES

---

varias características como son: actividad, selectividad, estabilidad, resistencia mecánica y accesibilidad de los componentes.

La actividad es la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración de los reactantes, etc. También se puede definir como la capacidad de generar un producto deseado en un tiempo razonable.

La selectividad se refiere a favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de posibles productos de la reacción. En otras palabras, es el aumento en la cantidad de producto deseado por cantidad de reactivo consumido.

La estabilidad es la propiedad de mantener el tiempo de vida útil y las cualidades del catalizador, en especial la actividad y la selectividad. Sin embargo, hay factores los cuales favorecen su pérdida como son:

a) *Envejecimiento*: Es la disminución del área específica y porosidad del catalizador a causa de la recristalización o sinterización de los componentes, esto ocurre debido a las altas temperaturas de funcionamiento.

b) *Ensuciamiento*: Es el depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los sitios activos.

c) *Envenenamiento*: Se debe a una adsorción intensa de impurezas que bloquean los sitios del sólido. El envenenamiento anula el efecto del catalizador con respecto a la reacción que se intenta favorecer y es entonces cuando debe renovarse [11].

La resistencia mecánica es la resistencia al desgaste, dureza y compresión que debe tener el catalizador en las condiciones de presión de trabajo [12].

## 2. ANTECEDENTES

---

La accesibilidad de los componentes se refiere al factor económico y a la disponibilidad de los componentes del catalizador.

Por lo general, en las reacciones de catálisis heterogénea la actividad aumenta conforme a la temperatura, pero la estabilidad disminuye después de cierta temperatura. Es por eso que en el laboratorio y la planta piloto se realizan una serie de pruebas para encontrar una temperatura que optimice ambos factores.

Los catalizadores de HDS son por lo general sulfuros de molibdeno y tungsteno ( $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ ), promovidos por níquel o cobalto (Ni o Co) y soportados en alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Los catalizadores de cobalto-molibdeno sobre alúmina ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) presentan una mayor selectividad hacia la ruta de DSD que los catalizadores de níquel-molibdeno sobre alúmina ( $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Los últimos tienen mayor actividad ó balance entre la ruta de hidrogenación y hidrogenólisis en comparación a los promovidos por Co hacia la ruta de hidrogenación. Por ello se prefiere utilizar los catalizadores  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para desulfurar compuestos aromáticos refractarios, que prefieren la ruta de HID [13].

Los catalizadores de HDS como la mayoría de los catalizadores heterogéneos están conformados por 3 partes principales: una fase activa, un promotor o promotores y un soporte.

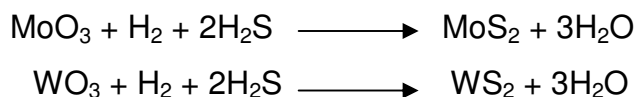
### **2.3 Fase activa y Promotor**

La fase activa es el componente principal del catalizador, es la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química. Para las reacciones de HDS las fases activas más comunes son  $\text{MoS}_2$  o  $\text{WS}_2$ . Los catalizadores de HDS contienen entre 8 y 16 % en peso si la fase activa es  $\text{MoS}_2$  y entre 12 y 25 % en peso si la fase activa es  $\text{WS}_2$ .

## 2. ANTECEDENTES

---

Para la activación del catalizador es necesario llevar las fases metálicas a su estado sulfurado partiendo de su estado oxidado, las reacciones que describen el proceso de activación son las siguientes:



El promotor es una sustancia química que se le agrega al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades. Esta sustancia es poco activa catalíticamente, pero adicionada al agente activo aumentan su eficiencia. En general, se agrega en una cantidad muy inferior a la del material activo [11].

Los promotores catalíticos se clasifican en dos tipos:

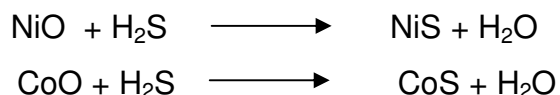
*Promotores texturales:* Estos promotores no provocan efectos en la energía de activación ni en las isotermas de adsorción, sino evitan la formación de microcristales y la pérdida de superficie activa en el catalizador, es decir, mejoran la dispersión de la fase activa.

*Promotores estructurales:* Estos promotores cambian la estructura química del catalizador, provocando efectos en la energía de activación y en las isotermas de adsorción. Funcionan ya sea promoviendo la formación de un intermediario, produciendo cambios en la estructura electrónica del catalizador, o inhibiendo la preferencia de reacciones favorables energéticamente, pero no deseadas [12].

Los promotores que se usan comúnmente en HDS son el níquel (Ni) y cobalto (Co) con una carga de entre 1 y 4% en peso. Son promotores tanto estructurales como texturales, debido a que mejoran la dispersión de la fase activa e interactúan químicamente con ella.

## 2. ANTECEDENTES

Durante la etapa de activación del catalizador, los promotores se sulfuran partiendo del óxido de níquel (II) (NiO) y el óxido de cobalto (II) (CoO), las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



### 2.3.1 Modelos de la fase activa en HDS

Los sitios activos (lugares donde se realiza la reacción) son los cationes de Mo o W que tienen una vacancia de azufre, por lo que las moléculas se adsorben al catalizador y eliminan el azufre formando  $\text{H}_2\text{S}$ , un esquema de un sitio activo es la Figura 2.6 [14].

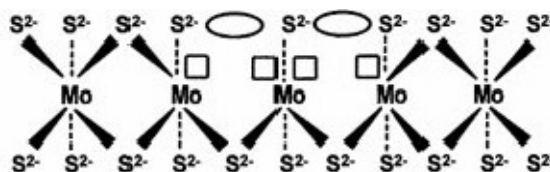


Figura 2.6. Esquema de un sitio activo en una fase activa de  $\text{MoS}_2$  [14]

Los estudios han demostrado que los promotores Ni y Co reducen la fuerza entre los enlaces de molibdeno y azufre, aumentando la actividad del  $\text{MoS}_2$ , e incrementando la basicidad entre los aniones de azufre compartidos entre el molibdeno y el promotor (Figura 2.7). Ambos promotores orientan la reacción hacia la ruta de DSD en la reacción de DBT. Sin embargo, los catalizadores promovidos por Ni presentan una mayor selectividad [14].

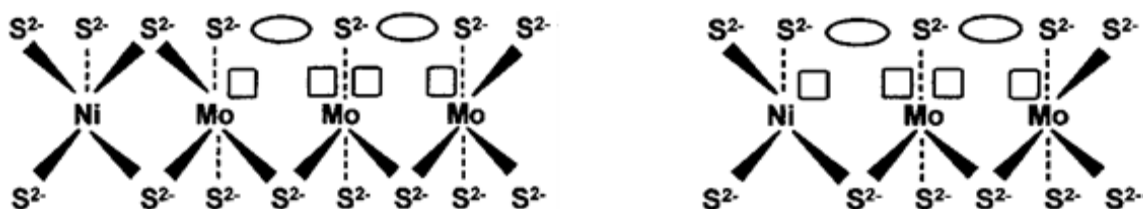


Figura 2.7. Efecto de la promoción del níquel en la fase activa de  $\text{MoS}_2$  [14]

## 2. ANTECEDENTES

Para entender los aspectos estructurales y químicos de los catalizadores CoMo o NiMo se ha propuesto varios modelos. A continuación se expone un breve resumen de los más importantes.

El modelo de la monocapa fue desarrollado por Schuit y col. [15]. Menciona que después de que el catalizador es calcinado, las especies de molibdeno que se encuentran enlazadas en la superficie del soporte (en este caso  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) forman una monocapa. La interacción del molibdeno con el soporte ocurre a través de los enlaces de oxígeno resultantes de la reacción del precursor de la fase activa con los grupos OH en la superficie del soporte. En la activación del catalizador ocurre una sustitución de los iones  $\text{O}^{2-}$  que no interactúan con el soporte (Figura 2.8) por los iones  $\text{S}^{2-}$ . El Co o Ni se encuentran en coordinación tetraédrica en la superficie del soporte y esto tiene como consecuencia un incremento en la estabilidad de los iones de molibdeno debido al remplazo de los cationes de aluminio en la superficie de la monocapa. En el momento de la reacción, la presencia de hidrógeno causa la remoción de los iones  $\text{S}^{2-}$  y como resultado el molibdeno se reduce.

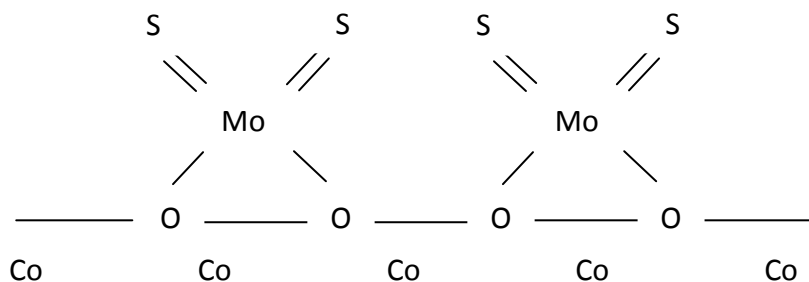


Figura 2.8. Representación del modelo de la monocapa [4]

El modelo de intercalación fue desarrollado por Voorhoeve y Stuvier [16]. Asume que el catalizador activado contiene  $\text{MoS}_2$  o  $\text{WS}_2$  en la superficie de la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La estructura cristalina del  $\text{MoS}_2$  consiste en capas donde los planos de átomos de Mo se encuentran comprimidos entre los dos átomos de azufre, los cuales están acomodados en forma hexagonal. Los promotores Ni o Co se encuentran intercalados entre estas capas (Figura 2.9).

## 2. ANTECEDENTES

Posteriormente Farragher y Cossee [17] demostraron que la intercalación entre el Co o Ni y el MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> no era energéticamente posible y modificaron el modelo asumiendo que la intercalación queda restringida a los bordes de la superficie del la red de MoS<sub>2</sub>, produciendo que el promotor incrementara la concentración de iones Mo<sup>3+</sup> por medio de la reacción:

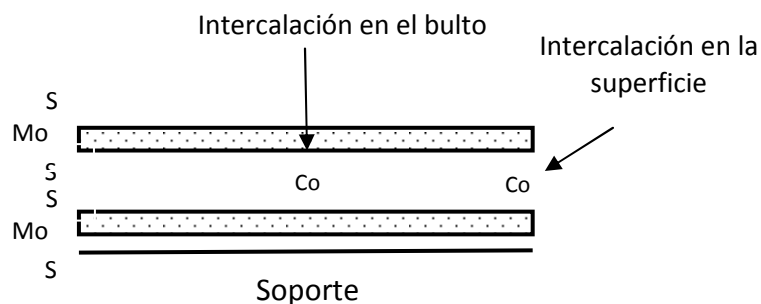
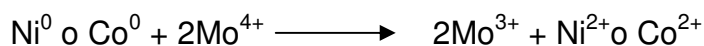


Figura 2.9. Representación del modelo de intercalación [4]

El modelo de sinergia por contacto fue desarrollado por Delmon y col [18]. Está basado en el Mo presente en MoS<sub>2</sub>. Debido a la complejidad que representaba caracterizar el CoMo soportado, se estudió el CoMo no soportado que tenía los mismos efectos. El CoMo no soportado mostró la presencia de fases de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y MoS<sub>2</sub>, y se propuso que el efecto del promotor se debe al contacto entre las fases de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y MoS<sub>2</sub> (Figura 2.10) que promueve la entrada del hidrógeno a la reacción, lo que ayuda a mejorar la actividad del MoS<sub>2</sub>. Esta suposición se confirma termodinámicamente para los sulfuros puros en las condiciones de la reacción de HDS.

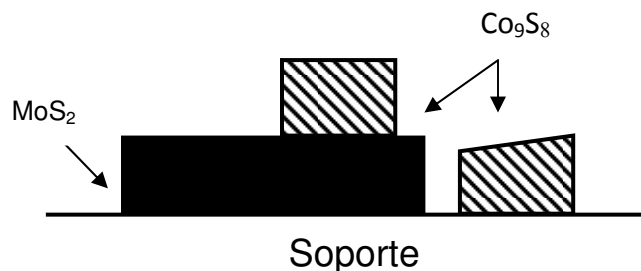


Figura 2.10. Representación del modelo de contacto por sinergia [4]



## 2. ANTECEDENTES

El modelo de Borde-Orilla (Rim-Edge) fue desarrollado por Daage y Chianelli [22], indica que la fase activa de  $\text{MoS}_2$  existe como partículas de forma hexagonal que pueden variar en la longitud y número de capas que las forman. Los sitios activos catalíticamente se encuentran en la superficie de estas partículas siendo el plano (001) no activo. Se supone que la funcionalidad catalítica de un sitio depende de su posición, se propone la existencia de dos sitios, los de borde y orilla (Figura 2.12). La ruta DSD se llevaría a cabo en los sitios de borde u orilla, mientras que la ruta de HID se llevaría exclusivamente en los sitios de borde.

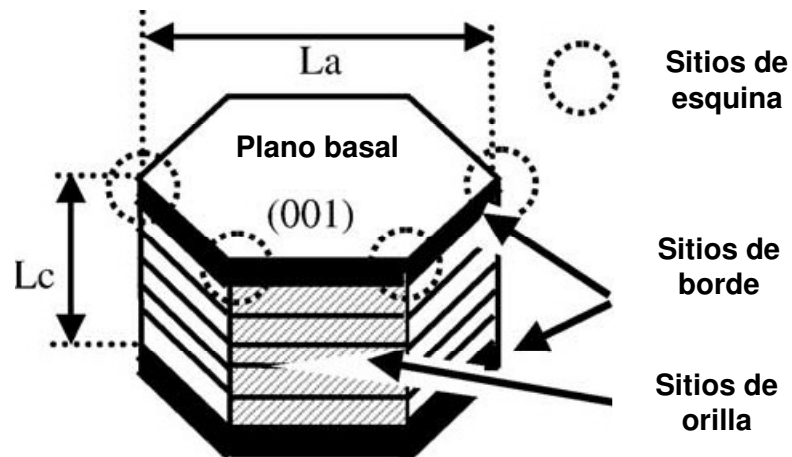


Figura 2.12. Representación del modelo de borde- orilla [23]

Posteriormente Shimada y col. [23] propusieron que la accesibilidad de los sitios activos hacia los reactantes varía dependiendo de la morfología y orientación de las fases de Ni-Mo-S sobre el soporte, proponiendo los siguientes tipos de arreglos (Figura 2.13):

- Sitios de borde perpendiculares al soporte
- Monocapa de  $\text{MoS}_2$  enlazadas a la base
- Multicapas de  $\text{MoS}_2$  enlazadas en la base.

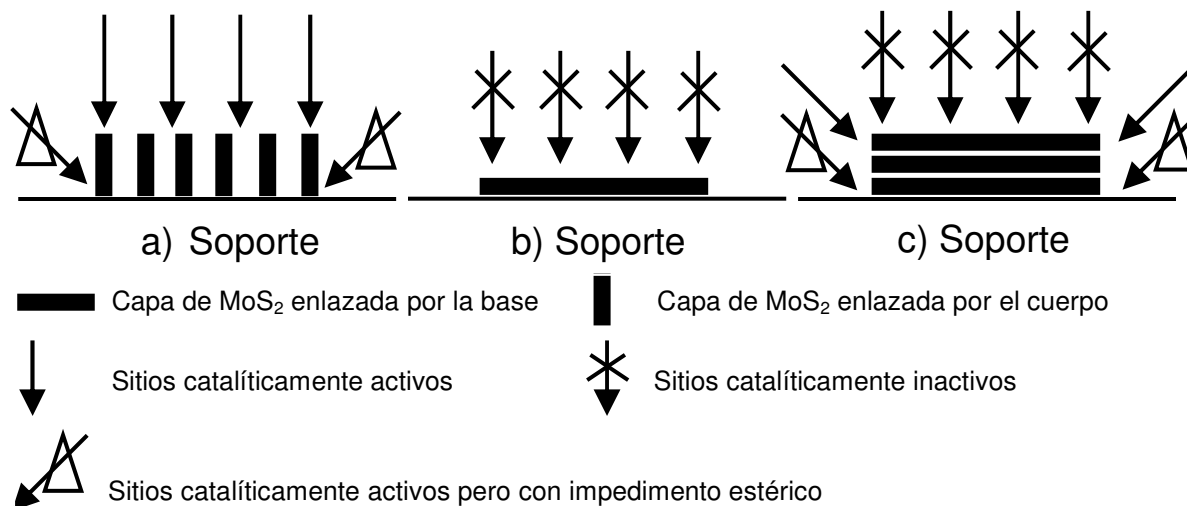


Figura 2.13. Sitios activos propuestos por Shimada [23]

El tipo de arreglo que se obtiene en un catalizador dado depende de muchos factores entre ellos: la temperatura a la cual se sulfura el catalizador, el precursor utilizado de la fase activa, a la naturaleza y el arreglo atómico de la superficie del soporte, etc.

### 2.4 Efecto del soporte en el desempeño de catalizadores de HDS

#### 2.4.1 Soportes de los catalizadores de HDS

Los catalizadores empleados de HDS, en general, son catalizadores soportados. El soporte es una sustancia poco activa en la reacción. Para que un soporte sea tomado en cuenta en HDS es necesario que cuente con una gran superficie específica, estabilidad térmica y porosidad; lo que permite cumplir con el objetivo de extender el área de la fase activa, ya que la reacción ocurre en la interfase fluido-sólido y a altas temperaturas [10].

En HDS el soporte comúnmente utilizado es la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La alúmina se prepara por la precipitación de hidróxido de Aluminio a partir de una sal de

## 2. ANTECEDENTES

---

aluminio en solución. Su estructura depende de la temperatura, presión, pH, tiempo y temperatura de envejecimiento del precipitado formado. Sin embargo, la alúmina no cuenta con microporos uniformes y tiene un área específica del orden de 200-250 m<sup>2</sup>/g lo que es poco en comparación con otros soportes. Además de la alúmina, se pueden usar otros materiales como soportes para catalizadores de HDS, entre los que destacan SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, etc.

Los estudios de la modificación de soportes de HDS con óxido de magnesio (MgO) son pocos. Se sabe que presenta mayor preferencia hacia la ruta de DSD que el óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y el óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), por lo que lo hace un óxido interesante para incrementar la selectividad en HDS [24].

Klimova y col. [25] evaluaron óxidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO, probando su desempeño como soportes de HDS, encontrando que un alto contenido de MgO, disminuye la promoción del Ni y además decrece la hidrogenación en las reacciones de HDS.

El óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y el óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>) han sido estudiados como soportes para catalizadores de HDS. Se encontró que en estos óxidos se logra mayor dispersión de las especies de Mo [26], pero tienen como limitante su baja área específica.

### **2.4.2 Preparación y características de materiales mesoporosos ordenados como soportes de catalizadores de HDS**

Debido a que los soportes tradicionales cuentan con propiedades texturales pobres, en 1992 la Mobil Oil Corporation sintetizó un material mesoporoso con arreglo hexagonal, llamado Mobil Composition of Matter No.41 (MCM-41), por medio de una mesofase de cristales líquidos. Este material presenta buenas propiedades texturales, sin embargo su estabilidad térmica es baja [27].

## 2. ANTECEDENTES

Posteriormente, en 1998, Zhao y colaboradores desarrollaron las sílices mesoestructuradas de la familia SBA los cuales resultaron ser promisorias para HDS, en especial el SBA-15 [28].

El SBA-15 se sintetiza a partir del surfactante no iónico P-123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ), que es un copolímero de óxidos de etileno y propileno (Figura 2.14) y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice en un medio ácido.

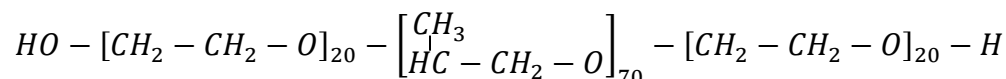


Figura 2.14. Formula química del Pluronic P-123

Las etapas de síntesis del SBA-15 se encuentran en la Figura 2.15:

- Disolución del tensoactivo Pluronic P-123 en un medio ácido.
- Formación de las especies de sílice, que se precipitan rodeando las micelas del tensoactivo (Gel).
- Cristalización hidrotérmica a 80 °C de las especies de sílice que produce el arreglo poroso, donde ocurre la condensación y la polimerización.
- Eliminación del material orgánico (copolímero) por medio de calcinación.

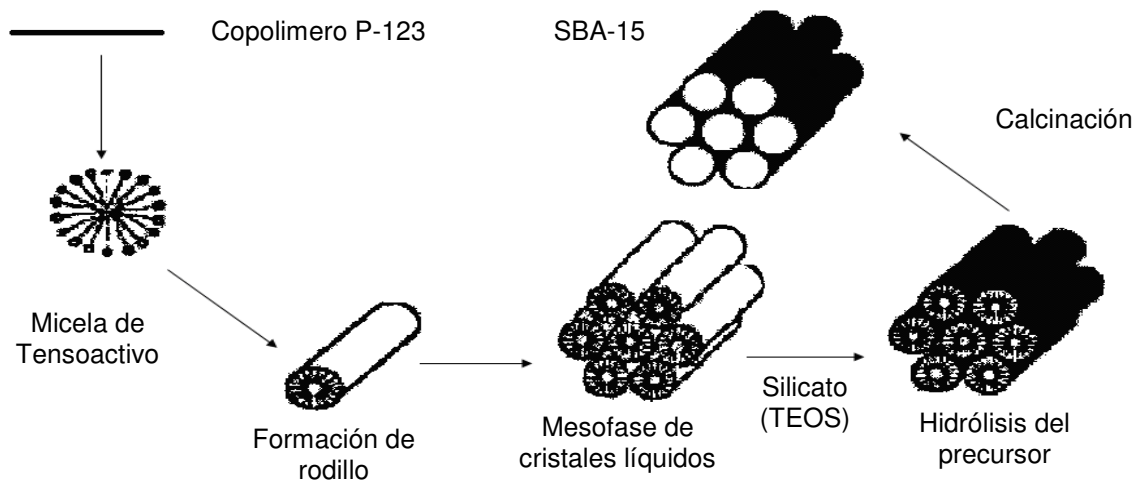


Figura 2.15. Síntesis del soporte SBA-15 [29]

## 2. ANTECEDENTES

---

El SBA-15 tiene un arreglo de poros hexagonal bidimensional, es un derivado mesoestructurado del  $\text{SiO}_2$ , posee una estabilidad térmica superior a los materiales tipo MCM, poseen una porosidad conformada tanto por microporos como por mesoporos y también son económicos, lo que lo convierte en una opción atractiva para hidrotreatmento de fracciones intermedias y pesadas del petróleo [30].

Aunque el catalizador de NiMo/SBA-15 tiene una mayor área superficial y un mayor diámetro de poro, presenta una conversión menor comparado con el catalizador comercial de NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el caso de que la reacción se realice con DBT y 4,6 DMDBT. Lo que muestra que el tener mejores propiedades texturales no es suficiente para obtener una mejor actividad en estos compuestos, de ahí la necesidad de modificar químicamente al soporte SBA-15 si se desea utilizarlo en el proceso de HDS [31].

El soporte SBA-15 modificado con diferentes óxidos metálicos presenta un aumento en características como actividad, selectividad, dispersión de la fase activa y mejoramiento del efecto de promoción, entre otras. Hay pocos estudios de la incorporación de heteroátomos en el soporte de SBA-15. Sin embargo, sí hay varios estudios de la modificación de otros soportes con estos compuestos. En este trabajo se estudiará el efecto de la incorporación de los óxidos de Mg, Ca, Al, Ti, Zr al soporte de SBA-15 por medio del método de injertado químico y la incorporación de BaO por medio del método de impregnación incipiente.

Klimova y O. Gutiérrez [32] encontraron que la modificación del soporte SBA-15 con metales de transición como Zr o Ti proporcionan una buena dispersión de las especies depositadas de Ni y Mo en su estado oxidado y activado, lo que tiene como consecuencia un incremento en la actividad de compuesto dibenzotiofénicos refractarios. Siendo el soporte modificado con  $\text{ZrO}_2$  el que presenta mayor capacidad para dispersar las especies de Mo.

## 2. ANTECEDENTES

---

El Al es uno de los heteroátomos que más favorece un carácter ácido a los soportes de HDS. Está documentado que la introducción de Al en las estructuras de sílice, como es el caso del soporte SBA-15, genera acidez de Brønsted, produciendo sitios ácidos que participan en varias reacciones [33]. De igual manera, el efecto de la acidez de los materiales tipo Al-SBA-15 en reacciones de HDS ha sido documentada por pocos autores a detalle.

Ying Li y col. [33] examinaron los materiales tipo Al-SBA-15 y determinaron que los sitios ácidos de Brønsted y Lewis incrementan o disminuyen conforme a la relación empleada de Si/Al. Muthu Kumaran y col. [34] por medio de estudios de adsorción de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) indicaron que este tipo de materiales tiene una variedad de sitios ácidos que son los responsables del incremento de la actividad en reacciones de HDS.

La incorporación de calcio ha sido documentada por Muralidhar y col. [35], encontrando que los iones  $\text{Ca}^{2+}$  disminuyen la actividad de los catalizadores de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Una de las posibles razones de este efecto es la formación de molibdato de calcio ( $\text{CaMoO}_4$ ), un compuesto muy estable ante la activación del catalizador.

S. Andonova y col. [36] modificaron el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  por medio de la impregnación de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), obteniendo una menor concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$ . El resultado fue un decremento en la posibilidad de formación de  $\text{CaMoO}_4$  en la superficie del catalizador, debido a que no hay trabajos de estudio del soporte Ca-SBA-15, se espera en este trabajo encontrar un comportamiento similar al anterior.

No hay estudios de la síntesis del soporte Mg-SBA-15. Sin embargo, para la síntesis del soporte Mg-SBA-15 se debe de tomar en cuenta que en condiciones ambientales el MgO puede reaccionar, y convertirse en una mezcla de carbonato

## 2. ANTECEDENTES

---

de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ) e hidróxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Ésta reacción presenta una limitante en el método de incorporación, ya que el mismo proceso ocurre si se trata de adicionar magnesio al soporte por el método de impregnado usando como precursor alguna sal metálica, lo que implica el uso de un método no acuoso.

Por los estudios anteriores se confirma que la incorporación de heteroátomos al soporte SBA-15 mejora la dispersión de la fase activa y la actividad total del catalizador en el proceso de HDS. Los métodos que se utilizaron en este trabajo para incorporar heteroátomos son el método de impregnación incipiente para modificar el soporte SBA-15 con Ba y el método de injertado químico para modificar el soporte con Mg, Ca, Al, Ti y Zr.

En el método de impregnación incipiente, el precursor metálico se adiciona directamente al soporte y una vez que se somete al proceso de calcinación para remover los compuestos orgánicos, se obtiene como resultado la formación de aglomerados cristalinos, que no se encuentran uniformemente distribuidos sobre la superficie. La formación de aglomerados cristalinos representa un problema debido a que se pueden tapar los microporos del soporte SBA-15 y con ello se pierde área de contacto.

En el método de injertado químico, el precursor metálico reacciona con los grupos OH de la superficie del SBA-15 y una vez que el soporte es calcinado, el precursor queda insertado como una capa homogénea sobre la superficie, por lo que se disminuye el problema de taponamiento de microporos, y se puede llegar a recubrir el material más profundamente. Sin embargo, la carga metálica que se puede injertar depende de la cantidad de grupos oxhidrilo (OH) presentes en la superficie de sílice (Figura 2.16) [29].

## 2. ANTECEDENTES

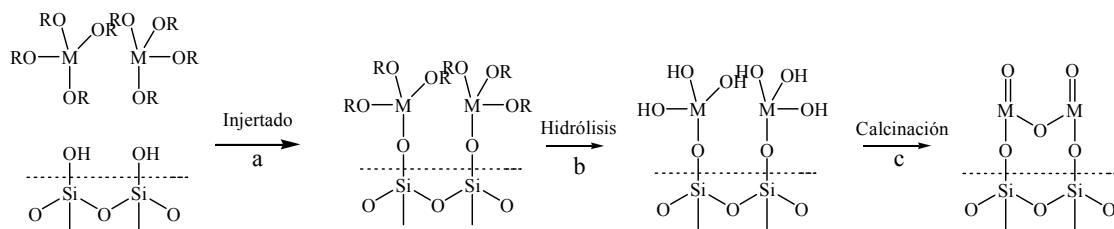



Figura 2.16. Etapas y reacciones del método de injertado químico [29]

The background of the slide is a complex, abstract pattern of overlapping, thick grey lines that form various circular and organic shapes, resembling a stylized, tangled web or a series of interconnected loops. The lines are uniform in thickness and create a sense of depth and movement across the white background.

# **OBJETIVO**

### 3. OBJETIVO

Desarrollar de nuevos catalizadores de hidrotratamiento optimizando la actividad y selectividad en función de las necesidades del crudo a tratar. Para ello se evaluó el efecto de la composición química del soporte tipo SBA-15 sobre el desempeño de catalizadores de HDS con base en Mo promovidos por Ni. Se preparó una serie de materiales SBA-15 modificados con diferentes óxidos metálicos (MgO, CaO, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>) los cuales presentan diferentes propiedades fisicoquímicas (ácido-básicas, redox, semiconductor) que los hacen factibles para ser usados como soportes en los catalizadores de HDS.

Estudiar el efecto del soporte en la actividad y selectividad de los catalizadores de NiMo en la hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno, buscando con ello encontrar relaciones entre las propiedades texturales y fisicoquímicas de los soportes utilizados, y características y desempeño catalítico de la fase activa.

Caracterizar los soportes y catalizadores por las siguientes técnicas:

- Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX).
- Fisisorción de nitrógeno.
- Difracción de rayos X (DRX) de polvos.
- Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX de a. b.).
- Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).
- Reducción a temperatura programada (TPR).

Encontrar sistemas catalíticos promisorios desde el punto de vista de actividad y selectividad requeridas.



# DESARROLLO EXPERIMENTAL

# 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

## 4.1 Síntesis de soportes y catalizadores

El siguiente apartado contiene la metodología experimental utilizada para la síntesis del soporte SBA-15, la modificación del soporte con los óxidos metálicos, así como la preparación y caracterización de los catalizadores NiMo.

### 4.1.1 Preparación del soporte de SBA-15

El soporte de SBA-15 se sintetizó utilizando el copolímero P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ , Aldrich) y tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 98%) como fuente de sílice de acuerdo a la metodología reportada por Zhao y col. [28].

El tensoactivo P123 se disolvió en una solución ácida de HCl 2M hasta que se volvió una solución homogénea. Posteriormente se pasó la solución al autoclave con agitación y una vez alcanzada una temperatura de 35 °C se agregó el TEOS. El autoclave se dejó con agitación durante 20 horas a la misma temperatura. Después se paró la agitación y se elevó la temperatura a 80 °C, dejándolo 48 horas. Pasado este tiempo se filtró a vacío y se lavó con etanol absoluto. Una vez seco el soporte se calcinó a 500 °C durante 6 h.

### 4.1.2. Síntesis de los soportes M-SBA-15

El soporte de SBA-15 se modificó con la incorporación de diferentes metales, mediante el método de injertado químico de acuerdo con la metodología de Youngzhong y col. en la superficie del soporte usando como precursores alcóxidos o sales metálicas [37]. En el caso de la incorporación de Ba se empleó el método de impregnación incipiente. Los cálculos de la cantidad de óxido metálico requerido para la modificación del soporte inicial se encuentran en el Anexo A.

La Tabla 4.1 describe los reactivos empleados en el presente estudio, así como el óxido correspondiente que se incorporó.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 4.1. Reactivos usados y los óxidos incorporados al soporte SBA-15.

Muestra	Óxido Metálico injertado	Precursor empleado	Marca del reactivo	Pureza	Etanol empleado
Mg-SBA-15	MgO	Mg(EtO) <sub>2</sub>	Aldrich	98%	400 ml
Ca-SBA-15	CaO	Ca(MeO) <sub>2</sub>	Aldrich	97%	350
Ba-SBA-15	BaO	BaCl <sub>2</sub>	Aldrich	95%	-
Al-SBA-15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	Aldrich	99%	450 ml
Ti-SBA-15	TiO <sub>2</sub>	Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	Aldrich	97%	300 ml
Zr-SBA-15	ZrO <sub>2</sub>	Zr(n-PrO) <sub>4</sub>	Fluka	70%	300 ml

El procedimiento de injertado químico se realizó disolviendo la cantidad de sal metálica correspondiente en etanol absoluto (Aldrich, 99.99%), a temperatura ambiente con agitación. La mezcla se dejó agitando hasta la disolución del alcóxido o cloruro. Si después de 8 horas no se disolvía totalmente, la mezcla se filtraba a vacío. A la solución obtenida se le agregó 1g del soporte SBA-15 seco. La mezcla del soporte y la solución se dejó en agitación constante durante 8 horas. Posteriormente el soporte se filtró a vacío y se lavó con etanol absoluto. Después el soporte se dejó secando 12 horas a 100 °C y se calcinó a 550 °C por 5 horas con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

En el caso de la incorporación de Ba, el cloruro de bario (BaCl<sub>2</sub>) se disolvió en 5 ml de agua desionizada y se ajustó el pH a un valor de 7 por medio de una solución de HCl 0.01M. De esta solución se tomaron 1.7 ml y se impregnaron a 1g de SBA-15 seco. De la misma forma que con los catalizadores anteriores se dejó secando el soporte 12 horas a 100 °C y se calcinó a 550 °C por 5 horas con una velocidad de 3 °C/min.

Para la preparación de catalizadores, a todas las muestras de soportes se les midió el volumen de impregnación usando agua desionizada. El volumen de impregnación se define como el volumen de agua (ml) que se requiere para humedecer 1g de soporte.

### 4.1.3 Preparación de catalizadores de Ni y Mo

En el presente trabajo se prepararon los catalizadores de la Tabla 4.2. La composición de los catalizadores preparados fue de 6% en peso de  $\text{MoO}_3$  y 1.5% en peso de  $\text{NiO}$ . El método que se empleó para prepararlos fue el de impregnación por humedad incipiente (cálculos en el anexo A). De aquí en adelante los catalizadores se denominarán NiMo/soporte correspondiente.

Para la preparación de los catalizadores se utilizó heptamolibdato de amonio (HMA,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Merck, 99.9%) y nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich), los cuales se disolvieron en agua desionizada. Con estas soluciones se impregnaron los soportes conforme al volumen de impregnación determinado anteriormente. Después de la impregnación los catalizadores se dejaron secar 2 horas a temperatura ambiente. Como siguiente paso, los catalizadores se secaron a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 horas y posteriormente se calcinaron a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas con una velocidad de calentamiento  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

*Tabla 4.2. Catalizadores preparados*

No.	Nombre del catalizador NiMo/M-SBA-15
1	NiMo/SBA-15
2	NiMo/Mg-SBA-15
3	NiMo/Ca-SBA-15
4	NiMo/Al-SBA-15
5	NiMo/Ba-SBA-15
6	NiMo/Ti-SBA-15
7	NiMo/Zr-SBA-15

### 4.2 Métodos de caracterización

Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM-EDX), fisiorción de nitrógeno, espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) UV-vis, difracción de rayos X (DRX) de polvos y de ángulos bajos y reducción a temperatura programada (TPR). A continuación se dará una breve explicación de estas técnicas.

#### 4.2.1 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)

La microscopía electrónica de barrido con análisis químico provee de información que permite entender la estructura y morfología de los materiales sólidos. La SEM-EDX (por sus siglas en inglés) escanea la superficie de la muestra con un haz de electrones que producen una imagen debido a las interacciones entre las especies y el haz, la cuales se cuantifican por medio de un detector [38].

Los microscopios de barrido pueden visualizar estructuras más pequeñas que los microscopios ópticos, debido a que la longitud de onda de los electrones es menor comparada con la longitud de onda de la luz visible. Disponen de un cañón de electrones que los emite, los cuales chocan con la muestra creando una señal aumentada. Esta señal es dirigida y enfocada por un campo de lentes magnéticas para ser detectada. Los microscopios de barrido cuentan con un sistema de vacío debido a que los electrones pueden ser desviados por el aire.

La resolución de la superficie que se obtiene de éste microscopio puede ser considerada como pobre, ya que depende de las características de la especie, la cantidad de electrones, así como del contraste y la distancia. Estos problemas se pueden resolver por medio de un recubrimiento metálico, generalmente de oro y platino, que promueve la generación de electrones secundarios, además de un correcto muestreo.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

Para éste trabajo la composición química de los soportes fue determinada usando un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL 5900 LV con equipo OXFORD ISIS para el análisis químico (EDX).

### 4.2.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Dentro de los principios básicos de la microscopía está la formación de imágenes. Los microscopios electrónicos de alta resolución seleccionan más de dos haces en el plano focal usando una apertura objetiva larga. La imagen observada resulta de la interferencia del electrón que se dispersa en la muestra. Los contrastes en las imágenes de alta resolución se forman por la diferencia de fases de los haces transmitidos y difractados, este contraste en las imágenes se llama contraste de fase. La observación de imágenes de alta resolución bajo condiciones de iluminación donde el haz transmitido es paralelo al eje óptico de los lentes objetivos se llama método de iluminación axial, mientras que se llama método de iluminación fuera del eje cuando el haz transmitido está en ángulo con el eje óptico. El primer método es el más empleado [39,40].

Los catalizadores preparados fueron analizados por HRTEM en su estado sulfurado y con una carga nominal de 12% de  $\text{MoS}_2$  y 3% de NiO. La muestra se preparó inicialmente sulfurando los catalizadores y dispersándolos en heptano (99% de pureza, Aldrich) utilizando ultrasonido. Se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón para ser secada y analizada con el microscopio. El equipo usado fue un microscopio electrónico HRTEM 2010 JEOL a 200 kV con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

### 4.2.3 Fisisorción de nitrógeno

En catálisis heterogénea las propiedades texturales son muy importantes ya que las reacciones se llevan a cabo en la superficie del sólido. Para realizar un análisis cuantitativo y cualitativo se utiliza el fenómeno de adsorción.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

Adsorción es un fenómeno donde se fijan las moléculas de una fase fluida (adsorbato) a la superficie de un sólido (adsorbente). La adsorción es un proceso exotérmico. Depende de varios factores como la naturaleza del sólido y de la fase fluida (líquido o gas), la temperatura y el lugar de la superficie a donde llega la partícula.

La adsorción se clasifica en dos tipos dependiendo de la fuerza de interacción adsorbato-adsorbente:

*Adsorción química o quimisorción:* Implica una interacción de tipo químico donde existe un intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente. La adsorción química es semejante a una reacción química en donde las energías que se manejan son mayores a las de la adsorción física.

*Adsorción física o fisisorción:* Similar a una condensación sobre la superficie del adsorbente. También es conocida como adsorción de Van der Waals, debido a que es producto de la atracción de los dipolos inducidos o permanentes [41].

En éste trabajo se utilizó la técnica de fisisorción de nitrógeno para determinar las propiedades texturales (área superficial, área de microporos, volumen de poros, volumen de microporos y diámetro de poros) de los sólidos sintetizados. Se usó el equipo ASAP 2000 de Micromeritics a la temperatura del N<sub>2</sub> líquido (-196 °C). El proceso de medición consta de dos pasos: En el primero se desgasifica el sólido ( $p < 10^{-1}$  Pa y 270 °C por 6 horas) removiendo las moléculas adsorbidas del ambiente y en el segundo se realiza la adsorción de N<sub>2</sub> sobre la muestra. La cantidad adsorbida se cuantifica por medio de una diferencia de presiones de donde se obtiene el volumen adsorbido.

Dado que se está trabajando con un material poroso es importante conocer la distribución de tamaño de poros. Los poros en un material se clasifican de la siguiente manera:

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

- a) Poros de diámetro superior a 50 nm (500 Å) se les denomina “macroporos”.
- b) Poros de diámetro intermedio 2 nm a 50 nm (20 Å a 500 Å) se les conoce como “mesoporos”.
- c) Poros de diámetro inferior a 2 nm (20 Å) se les denomina “microporos”.

Para obtener más información acerca del tipo de poro que posee un material se puede graficar una isoterma con los valores del volumen adsorbido en función de  $\frac{P}{P^0}$ .

Donde:

$P$ = Es la presión gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas.

$P^0$ = Es la presión de saturación.

La IUPAC [41,42] clasificó a las isotermas de adsorción-desorción (Figura 4.1) dependiendo de la forma que presentan en y por las características de los poros en:

- a) Tipo I: Adsorción en la monocapa, sólidos microporosos.
- b) Tipo II: Adsorción en múltiples capas, sólidos no porosos o macroporosos.
- c) Tipo III: Interacciones adsorbato y adsorbente bajas.
- d) Tipo IV: Sólidos mesoporosos.
- e) Tipo V: Sólidos microporosos, interacción adsorbato y adsorbente débil, pero con un tramo final no asintótico.
- f) Tipo VI: Sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

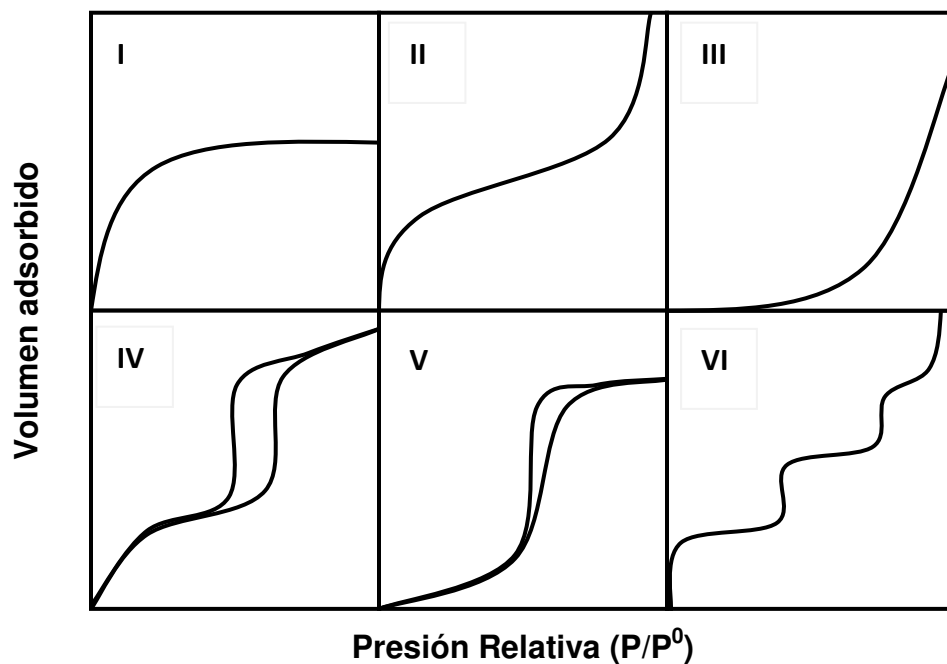


Figura 4.1. Clasificación de isothermas según la IUPAC [41,42]

Los sólidos porosos tienen como característica que sus isothermas de adsorción y desorción son diferentes, generalmente la curva de desorción queda en una posición ligeramente más alta que la curva de adsorción. Este fenómeno se atribuye a la condensación del gas en los poros del sólido y recibe el nombre de histéresis.

Al igual que las isothermas, los ciclos de histéresis (Figura 4.2) se clasifican por la IUPAC dependiendo de su forma en:

- a) H1: Característica de poros en forma cilíndrica y esférica abiertos por ambos lados, de tamaño y forma uniforme.
- b) H2: Característica de sólidos con poros en forma cilíndrica y cuello estrechos; de tamaño y forma no uniforme.
- c) H3 y H4: Característica de materiales con poros en forma de rendija de tamaño y forma no uniforme.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

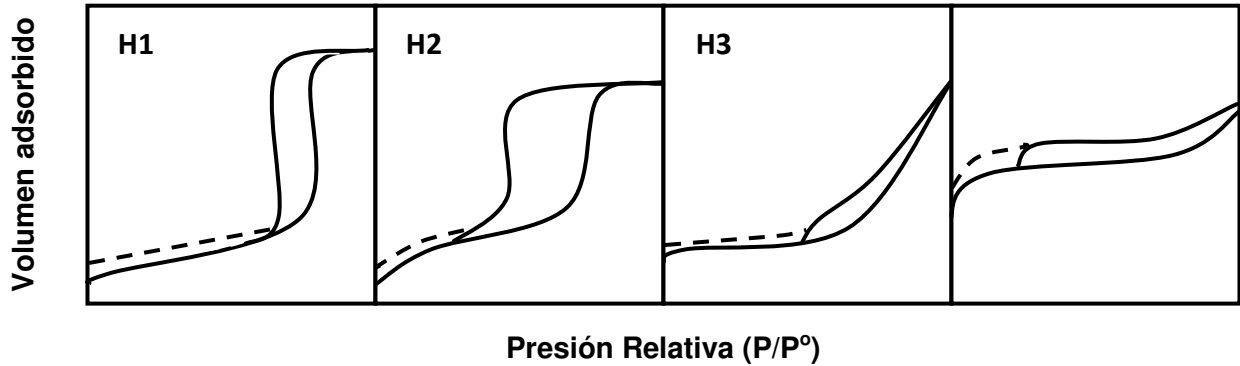


Figura 4.2. Clasificación de ciclos de histéresis según la IUPAC. (la línea sólida es la isóterma de adsorción; línea punteada es la isóterma de desorción) [41,42].

Debido a la temperatura de  $N_2$  (liq) ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) la adsorción del  $N_2$  (gas) se lleva a cabo mediante la formación de multicapas de moléculas de gas en el sólido. El modelo usado en este caso para calcular el área del sólido es el de BET (Brunauer, Emmett y Teller). Las consideraciones de este modelo son [43]:

- La adsorción de un gas en la superficie de un sólido se lleva a cabo por medio de la formación de multicapas.
- La primera capa sirve como sitio de adsorción para la siguiente capa y así sucesivamente.
- El calor de adsorción de todas las capas, excepto en la primera es igual al calor de condensación.
- La adsorción se lleva a cabo en un sólido homogéneo donde se adsorbe una molécula de adsorbato por cada sitio de adsorción.
- Las interacciones laterales entre moléculas adsorbidas son despreciables.

De esta forma escribiendo el equilibrio de cada una de las capas sucesivas y resolviendo se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V_{ad}(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P^0} \quad (1)$$

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

Donde:

$V_{ad}$  = Volumen de gas adsorbido a condiciones STP.

$P$  = Es la presión gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas.

$P^0$  = Es la presión de saturación.

$V_m$  = Volumen de la monocapa.

$C$  = Constante característica del adsorbato  $C = e^{-(\Delta H_1^0 + \Delta H_{vap}^0)RT}$ .

$\Delta H_1^0$  = calor de adsorción de la primera capa adsorbida.

$\Delta H_{vap}^0$  = calor de vaporización del adsorbato.

$R$  = constante universal de los gases.

$T$  = Temperatura.

Si se grafica  $\frac{P}{V_{ad}(P^0 - P)}$  vs  $\frac{P}{P^0}$  en un intervalo de  $\frac{P}{P^0}$  de 0.05 a 0.3 se obtiene una línea recta cuya pendiente y ordenada nos permiten calcular  $V_m$  y  $C$ .

Con el valor de  $V_m$  y la siguiente ecuación se puede calcular el área por unidad de masa de material:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A a}{V} \quad (2)$$

Donde:

$S_{BET}$  = Área específica o área de BET ( $m^2/g$ ).

$N_A$  = Número de Avogadro  $6.0221 \times 10^{23}$  moléculas/mol.

$a$  = Área transversal de la molécula. Para este trabajo se uso  $N_2$  ( $16.2 \times 10^{-20}$   $m^2$ /molécula).

$V$  = Volumen molar del gas adsorbido a STP (22414 ml/mol).

Como ya se había mencionado la distribución de tamaño de poros es una característica muy importante en catálisis heterogénea debido a que estas cavidades aumentan la superficie específica. El modelo que se usa para calcular esta propiedad es de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [44], el cual supone que la forma del poro es cilíndrica,

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

con una misma longitud y que la cantidad de adsorbato retenida por el adsorbente se lleva a cabo por dos mecanismos, en el primero ocurre una adsorción física en las paredes de los poros y en la segunda ocurre una condensación capilar dentro de ellos.

Cuando un líquido llena un capilar, se forma un menisco cóncavo, sobre el cual la presión de vapor es menor que la presión de vapor sobre una superficie plana, esto se puede demostrar por medio de la ecuación de Kelvin.

$$\ln \frac{P^0}{P} = \frac{2\gamma M \cos\alpha}{RT r \rho} \quad (3)$$

Donde:

$P^0$  = Presión de vapor del líquido sobre la superficie plana.

$P$  = Presión de vapor sobre la superficie curva.

$M$  = Peso molecular.

$\alpha$  = Al ángulo de mojado del líquido con la pared del tubo capilar.

$r$  = Al radio de la curvatura del menisco.

$\rho$  = A la densidad del líquido.

$R$  = Constante de los gases.

$T$  = Temperatura en K.

$\gamma$  = Tensión superficial

Si los capilares se están llenando, se obtienen meniscos planos (se forma la curva de adsorción) y si se están vaciando, forman meniscos de forma cóncava (se forma la curva de desorción). Por lo tanto, se puede suponer que el radio del menisco es igual al radio de un poro de forma cilíndrica. Sin embargo, en la experimentación los valores obtenidos resultan menores a los reales y esto se debe a que los poros se llenan a partir de los más pequeños conforme va aumentando la presión. De esta forma para cada presión de equilibrio existe un radio verdadero  $r_v$ . El radio  $r_v$  es igual al radio  $r$  de la ecuación de Kelvin más el espesor  $t_e$  que corresponde a la capa adsorbida. De modo que el radio del poro se puede calcular de la siguiente manera [11]:

$$r_v = t_e + r = t_e + \frac{2\gamma M \cos\alpha}{RT\rho \ln \frac{p^0}{p}} \quad (4)$$

El espesor  $t_e$  en el caso de la adsorción de nitrógeno se puede determinar por la ecuación experimental de Halsey [11].

$$t_e(\text{\AA}) = 3.54 \left[ \frac{5}{\ln\left(\frac{p^0}{p}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

Finalmente el diámetro de poro se calcula por la ecuación:

$$D = 2r_v \quad (6)$$

### 4.2.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)

Cuando un sólido no homogéneo recibe un haz de luz, parte de la radiación es reflejada en varias direcciones por la superficie del sólido (radiación especular), dando como resultado que el ángulo de distribución es independiente del ángulo de incidencia.

Debido a que los materiales sintetizados son sólidos opacos, el modelo que se usa en DRS es el modelo de SKM (Schuster, Kubelka, Munk) [38]. El fenómeno de la reflexión se lleva a cabo en una capa de espesor infinito ( $R_\infty$ ), dando lugar a la siguiente expresión:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{S} \quad (7)$$

Donde:

$F(R_\infty)$  = Es la función de SKM.

$R_\infty$  = Es el cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente.

$s$  = Coeficiente de dispersión.

$k$  = Es el coeficiente de absorción molar del analito  $c$  y se calcula:  $k = 2.302 \varepsilon c$ .

$\varepsilon$  = absortividad molar.

$c$  = concentración molar del analito.

La técnica de DRS es posible determinar la energía de borde de absorción; la cual está relacionada con la dispersión de las especies de óxido de molibdeno presentes en el catalizador (Figura 4.3). En la estructura de bandas, la energía de borde de absorción  $E_g$  y el coeficiente de absorción  $\alpha$  directo de un semiconductor están relacionados por [46]:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (8)$$

Donde:

$\alpha$  = coeficiente de absorción.

$h$  = Constante de Planck ( $4.135732 \times 10^{-15} \text{ eVs}$ ).

$\nu$  = Frecuencia en  $S^{-1}$ .

$C_1$  = Constante proporcional.

$E_g$  = Energía de borde.

En ésta ecuación el coeficiente de absorción molar del analito es igual al doble del coeficiente de absorción, es decir  $k = 2\alpha$  con lo que se puede reescribir la ecuación anterior de la siguiente manera [46].

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad (9)$$

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Donde:

$C_2$  = Constante proporcional.

Para obtener la energía de borde se puede graficar  $(F(R_\infty)hv)^2$  en función de la energía en  $eV$ , como se muestra en la Figura 4.3 [47]. La energía se calcula por medio de la siguiente ecuación.

$$E(eV) = h \frac{c}{\lambda} = hv \quad (10)$$

Donde:

$h$  = Constante de Planck ( $4.135732 \times 10^{-15} eVs$ ).

$c$  = Velocidad de la luz en el vacío ( $2.99792 \times 10^8 m/s$ ).

$\lambda$  = Longitud de onda  $m$ .

$v$  = Frecuencia en  $S^{-1}$

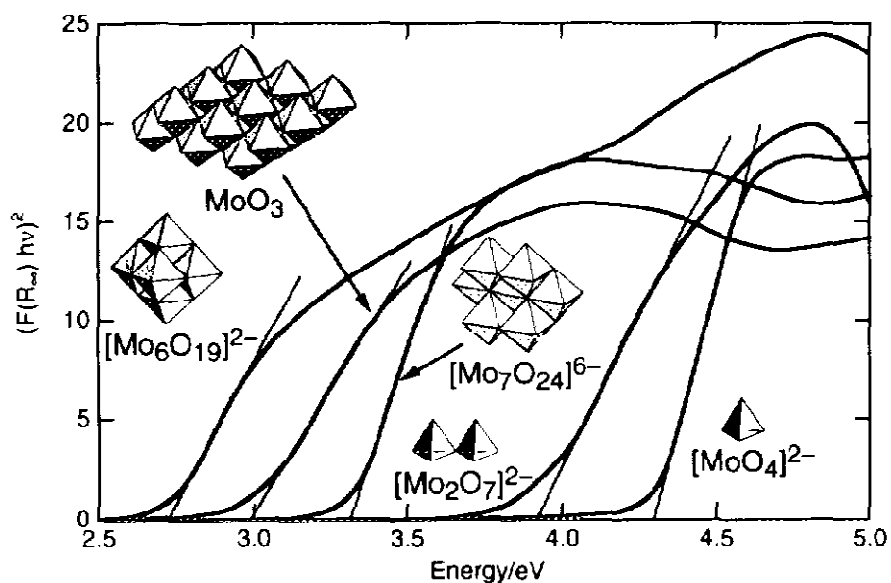


Figura 4.3. Energías de borde de diferentes especies de Mo oxidado [47]

Los espectros de DRS se obtuvieron en un intervalo de 200 a 800 nm, por medio de un espectrofotómetro Cary 100 marca Varian, equipado con un detector de reflectancia difusa y usando  $BaSO_4$  como referencia.

### 4.2.5 Difracción de Rayos X de polvos y de ángulos bajos (DRX y DRX a.b.)

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de longitud de onda corta (0.1 a 10 nm) con una gran cantidad de energía. El principio del método DRX es la difracción de rayos X, la cual sucede cuando un haz interactúa con un arreglo periódico de átomos (cristal) que actúa como la rejilla de difracción. El método de identificación de fases por difracción de rayos X se basa en el hecho de que a cada sustancia química cristalina le corresponde un patrón de difracción característico.

El principio de las técnicas de difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos es el mismo. Estas técnicas son utilizadas para la determinación cualitativa y cuantitativa de los compuestos cristalinos de los óxidos metálicos presentes en los soportes y catalizadores preparados [48].

El diagrama de difracción se puede explicar por medio de la Ley de Bragg que se ilustra en la Figura 4.4.

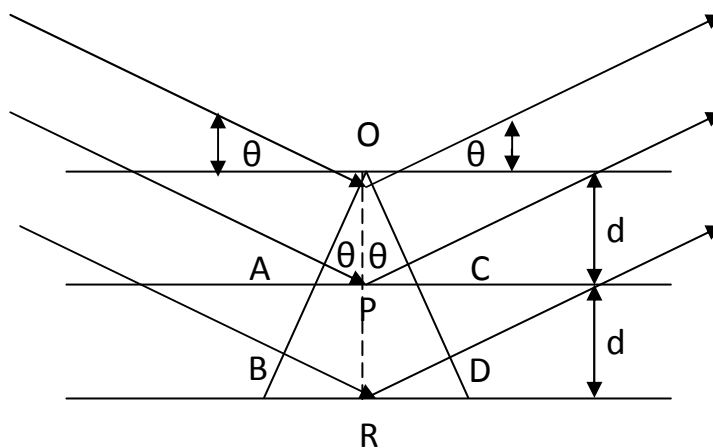


Figura 4.4. Difracción de rayos x producida por un cristal [48]

Para que se lleve a cabo la difracción de rayos X es necesario que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular.

La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal se conoce como la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen}\theta \quad (11)$$

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \operatorname{sen}\theta} \quad (12)$$

Donde:

$d_{hkl}$  = Distancia interplanar.

$hkl$  = Índices de reflexión de línea o índices de Miller.

$n$  = Número entero. ( $n=1,2,3,4,\dots$ )

$\theta$  = Ángulo entre el plano y el haz incidente.

$\lambda$  = Longitud de onda del haz.

Los cristales están constituidos por un arreglo regular de átomos en tres dimensiones, este arreglo puede ser representado por una unidad simétrica llamada celda unitaria, la cual se define como la unidad simétrica más pequeña de toda la estructura cristalina. Una celda unitaria está compuesta por la unión de una serie de átomos llamados puntos de red. Los planos que se forman al unir los puntos de red se les asignan tres números conocidos como índices de Miller.

La aplicación de la ecuación de Bragg en tres dimensiones es compleja. Un concepto más útil para entender el fenómeno de difracción lo desarrolló P.P. Ewald y tiene como nombre el espacio recíproco. Donde el recíproco de  $d_{hkl}$  es un vector de dos dimensiones que se define como la distancia del origen de una celda unitaria al plano ( $hkl$ ) [49].

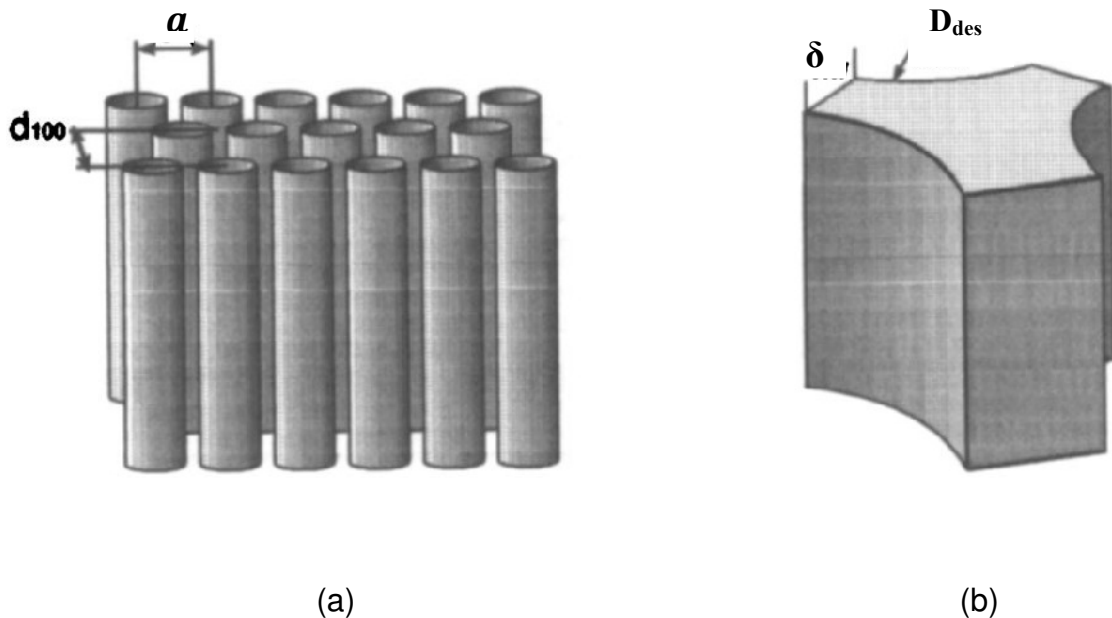
$$d^*_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (13)$$

Donde:

$d^*_{hkl}$  = Vector recíproco de la distancia interplanar.

$d_{hkl}$  = Vector de la distancia interplanar.

Aunque el SBA-15 no es un sólido cristalino, presenta un arreglo de poros regular el cual produce señales de difracción de rayos X a valores de  $\theta$  muy pequeños que se pueden observar por la técnica de difracción de rayos X de ángulos bajos debido al ordenamiento regular en 2-D (Figura 4.5).



*Figura 4.5: (a) Representación esquemática de una fase mesoporosa hexagonal (b) y de la celda unitaria fase sólida [50]*

Para una celda unitaria hexagonal la ecuación del recíproco del espacio interplanar se define como [49]:

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (14)$$

Donde:

$a, c$  = Parámetros de celda (Å).

El plano que se utilizó en el estudio de difracción de rayos X de ángulos bajos es (100) por ser el de mayor intensidad, donde los índices de Miller son  $h=1$ ,  $k=0$  y  $l=0$ . Por lo que la ecuación anterior se puede despejar el parámetro de celda  $a$  y queda reducida a:

$$a = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (15)$$

Con el parámetro de celda  $a$  y el diámetro de mesoporos de desorción, el espesor de la pared de los poros del material SBA-15 se puede calcular de la siguiente forma:

$$\delta = a - D_{des} \quad (16)$$

Donde:

$\delta$  = Espesor de la pared en (Å).

$D_{des}$  = Diámetro de los mesoporos de desorción obtenido por fisisorción de  $N_2$  (Å), que corresponde a la distancia entre centro de un mesoporo al centro de otro mesoporo.

Para la caracterización de los soportes y catalizadores preparados, las muestras se pulverizaron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo. Posteriormente, la difracción de Rayos X de polvos se llevó a cabo en un difractómetro SIEMENS D500, a 35 kV y 30 mA, donde se realizó un barrido a las muestras en un intervalo de  $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , usando radiación  $Cu K_\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y con una velocidad de  $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$ . El estudio de difracción de rayos X de ángulos bajos se realizó en un

difractómetro Bruker D8 Advance ( $2\theta = 0.5-10^\circ$ ), usando una pequeña divergencia de  $0.05^\circ$ .

### 4.2.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

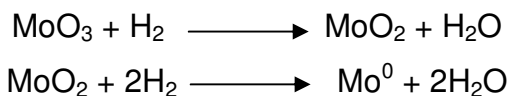
La reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en inglés) es una técnica termoanalítica de caracterización que permite obtener información acerca de la naturaleza y distribución de las especies de Ni o Mo, así como de las fuerzas con las que interactúan las fases metálicas con el soporte.

Esta técnica consiste en una reacción de reducción que se lleva a cabo en la muestra, por medio de una mezcla gaseosa de argón e hidrógeno siguiendo una rampa de temperatura. La reacción se cuantifica graficando en las abscisas la temperatura y en las ordenadas la intensidad de la señal del puente de Winston  $\alpha$  [38].

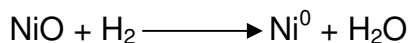
$\alpha$  es una relación entre el  $H_2$  que se alimenta al equipo ( $H_2$  teórico) y el  $H_2$  consumido por la reacción ( $H_2$  experimental) dada por la siguiente ecuación.

$$\alpha = \frac{\text{Consumo experimental de } H_2}{\text{Consumo teórico de } H_2} \times 100 \quad (16)$$

En el caso de los catalizadores preparados se tienen presentes óxidos de molibdeno y níquel. El óxido de molibdeno se reduce en dos etapas de  $Mo^{6+}$  a  $Mo^{4+}$  y de  $Mo^{4+}$  a  $Mo^0$  mediante las siguientes reacciones [51]:



Mientras que el óxido de níquel se reduce en una sola etapa de  $Ni^{2+}$  a  $Ni^0$ :



## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La temperatura de reducción de las especies de óxidos de molibdeno y níquel en los catalizadores depende de los estados de coordinación que presentan y la dispersión de las especies. Los experimentos de TPR fueron realizados en un equipo Micromeritics Auto Chem II 2920 equipado con un detector TC, las muestras fueron pre-tratadas in situ a 500 °C por 2 horas bajo un flujo de aire y enfriado con Ar. La reducción de las especies se llevó a cabo por medio de una mezcla de Ar/H<sub>2</sub> (10 % volumen de H<sub>2</sub>), con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto hasta llegar a 1000 °C.

### 4.3 Pruebas de la actividad catalítica

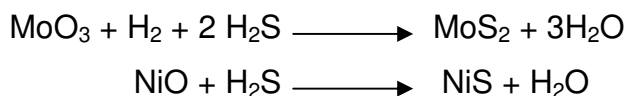
#### 4.3.1 Activación de los catalizadores

De los catalizadores preparados secos se tomaron 0.15 g y se activaron en un reactor tubular de vidrio por medio de dos flujos, uno de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15% en volumen de H<sub>2</sub>S) y otro de N<sub>2</sub>. Utilizándose el siguiente programa (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Programa de activación de los catalizadores

<b>Etap</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Gas de Alimentación</b>	<b>Flujo (ml/min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
1	15	N <sub>2</sub>	20	T <sub>amb</sub> -150
2	5	H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub>	15	150
3	40	H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub>	15	150-400
4	240	H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub>	15	400
5	30	H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub>	15	400-150
		N <sub>2</sub>	20	150

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



### 4.3.2 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad y selectividad de los catalizadores preparados fue evaluada en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT). Para llevar a cabo la reacción se preparó una solución de DBT de 1300 ppm de azufre o 0.032 M (Aldrich, 98% de pureza) en *n*-hexadecano.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor por lotes a temperatura de 300 °C y presión de 100 atm con agitación constante. En las reacciones se usaron 40 ml de la solución preparada más los 0.15g de catalizador activado. El reactor se cerró y se purgó con 50 atm de H<sub>2</sub>, posteriormente el reactor se presurizó también con H<sub>2</sub> a 70 atm. El curso de la reacción (8 horas) se siguió tomando muestras de la mezcla reaccionante y analizándolas en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC.



# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a los soportes de SBA-15 y M-SBA-15, a los catalizadores de Mo, y NiMo. También se reportan los resultados de selectividad y actividad de la HDS de DBT.

### 5.1 Caracterización de los Soportes

#### 5.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido con Análisis Químico (SEM-EDX)

Debido a que el soporte SBA-15 se modificó con diferentes óxidos metálicos (MgO, CaO, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>) se realizó la microscopía electrónica de barrido con análisis químico, la cual nos permite conocer la carga real de óxido depositado en el soporte. Durante el barrido se realizaron 10 mediciones en diferentes regiones de la muestra. El promedio y la desviación estándar se muestra en la Tabla 5.1.

*Tabla 5.1. Composición química de los soportes M-SBA-15 modificados con diferentes heteroátomos*

Muestra	Óxido incorporado	% en peso de óxido metálico	% molar de óxido metálico
Mg-SBA-15	MgO	9.5 ± 5.0	13.5 ± 7.1
Ca-SBA-15	CaO	7.8 ± 0.9	8.3 ± 1.0
Ba-SBA-15	BaO	13.7 ± 7.5	5.8 ± 3.2
Al-SBA-15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.5 ± 0.2	9.1 ± 0.1
Ti-SBA-15	TiO <sub>2</sub>	21.0 ± 0.4	16.6 ± 3.2
Zr-SBA-15	ZrO <sub>2</sub>	24.0 ± 1.3	13.3 ± 0.7

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

El análisis por la SEM-EDX reveló que en varios de los casos el valor de por ciento en peso de óxido incorporado en el SBA-15 no corresponde al valor calculado (cálculos en el Anexo A). Esto se debió en gran medida a que algunos de los precursores utilizados en la síntesis presentaron baja solubilidad en etanol absoluto, lo que evitó que el injertado químico se llevara a cabo. Otro motivo es que en el caso de los precursores de etóxido de magnesio y metóxido de calcio ( $\text{Mg}(\text{EtO})_2$  y  $\text{Ca}(\text{MeO})_2$ ) había formación del hidróxido metálico correspondiente, debido al contacto con la humedad del ambiente, éstas especies precipitan y no se injertan en el soporte.

Además, el por ciento de óxido presente en el soporte está relacionado con la cantidad de grupos oxhidrilo ( $\text{OH}^-$ ) presentes en el soporte SBA-15, los cuales van a reaccionar con el precursor metálico formando una monocapa sobre la superficie. La formación de la monocapa varía según el óxido empleado y la cantidad de grupos oxhidrilos disponibles para llevar a cabo la reacción.

En la Tabla 5.1 se observa que el mayor porcentaje en peso de óxido se obtuvo en los soportes modificados con metales de transición (metales más pesados), mientras que el menor porcentaje de óxido se obtuvo en los soportes modificados con metales alcalinotérreos (metales más ligeros). Sin embargo, en los datos de por ciento en mol se sigue observando esta tendencia, pero esta diferencia se reduce, debido al peso molecular de los óxidos empleados.

### 5.1.2 Fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales que se determinaron para los soportes por medio de la fisisorción de nitrógeno son: área específica de BET ( $S_{BET}$ ), área de microporos ( $S_\mu$ ), volumen total de poros ( $V_p$ ), volumen de microporos ( $V_\mu$ ), diámetro de poros de adsorción ( $D_{ads}$ ), y de desorción ( $D_{des}$ ). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.2, el error experimental de esta técnica es de 2 a 3%.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.2. Propiedades texturales de los soportes SBA-15 y M-SBA-15

Soporte	$S_{BET}$	$S_{\mu}$	$V_p$	$D_{ads}$	$D_{des}$	Diferencia de $S_{BET}$ (%)
	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(Å)	(Å)	(m <sup>2</sup> /g)
SBA-15	861	130	1.16	85	55	–
Mg-SBA-15	651	63	0.94	75	55	24.4
Ca-SBA-15	628	69	0.89	75	55	27.1
Ba-SBA-15	577	55	0.82	75	55	33.0
Al-SBA-15	723	78	1.01	75	56	16.0
Ti-SBA-15	579	86	0.81	75	55	32.8
Zr-SBA-15	539	93	0.70	75	55	37.4

El soporte inicial SBA-15 de sílice pura es el que presenta un mayor valor de área específica (861 m<sup>2</sup>/g), y un mayor volumen de poro (1.16 cm<sup>3</sup>/g), estas características texturales corresponden a los valores reportados en la literatura [28]. La incorporación de óxidos metálicos al soporte SBA-15 produce un decremento en los valores texturales, debido al aumento en la densidad del material proporcional a la cantidad de óxido metálico incorporado. Sin embargo, la incorporación de óxidos metálicos no afecta el diámetro de desorción de poros, aunque sí disminuye el diámetro de adsorción del soporte SBA-15. Esto significa que la incorporación de los óxidos metálicos ocurrió preferentemente en el interior de los mesoporos del SBA-15 cubriendo sus paredes, ya que el método de injertado químico permite que el precursor metálico reaccione con los grupos oxhidrilo presentes en el material y estos grupos se encuentran presentes en la superficie y mesoporos del SBA-15.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comparado con el soporte SBA-15 el soporte que presenta mayor reducción en sus propiedades texturales es el soporte de Zr-SBA-15 (37.4%), lo cual es consistente con un mayor por ciento en peso de óxido injertado como lo muestran los resultados de microscopía de barrido.

Las isothermas de adsorción y desorción de los soportes sintetizados se muestran en las Figuras 5.1 y 5.2. Estas isothermas presentan una forma tipo IV característica de sólidos mesoporosos, e histéresis tipo H1, lo que indica que el soporte contiene poros cilíndricos de tamaño y forma uniforme.

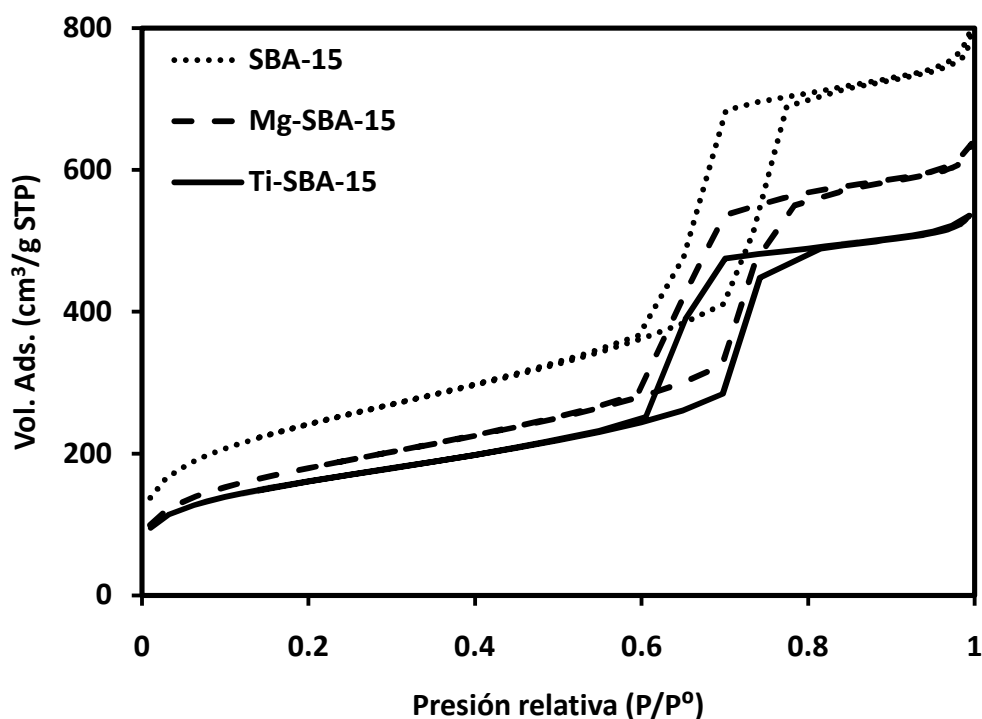


Figura 5.1. Isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  en los soportes preparados: SBA-15, Mg-SBA-15 y Ti-SBA-15

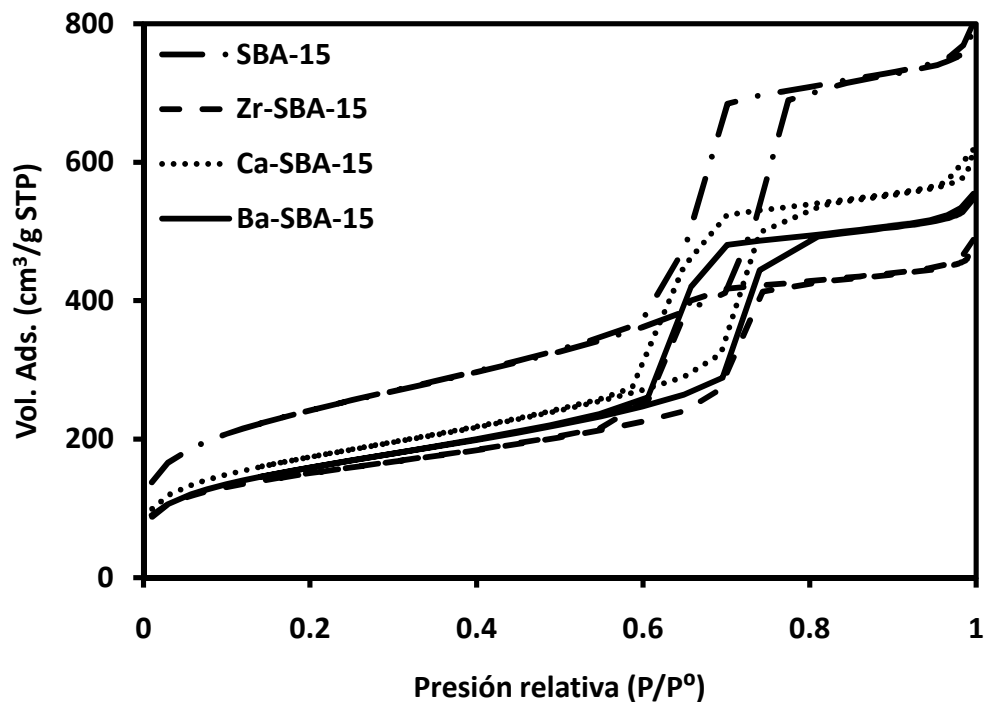


Figura 5.2. Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> en los soportes preparados: SBA-15, Zr-SBA-15, Ca-SBA-15 y Ba-SBA-15

### 5.1.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

Los espectros DRS UV-Vis de los soportes se muestran en la Figura 5.3. Se observó que sólo los soportes de Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15 presentan señales, debido a que se tratan de óxidos de metales de transición con propiedades de semiconductor. Los demás soportes preparados por ser materiales aislantes no presentan señales, como es el caso del soporte SBA-15.

La posición de la señal de los soportes Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15 indica que estas especies de Ti y Zr se encuentran bien dispersas en el soporte, sin la formación de fases cristalinas.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

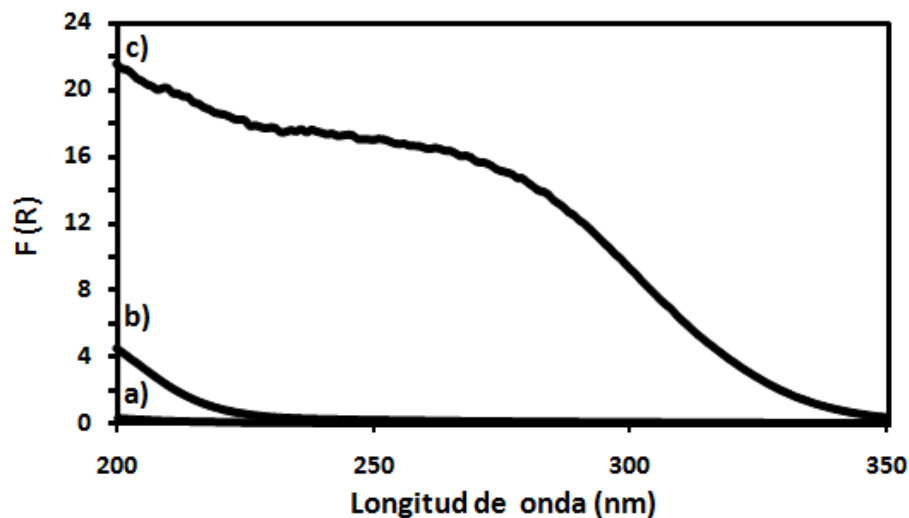


Figura 5.3 . Espectros DRS UV-Vis. de los soportes: a) SBA-15, b) Zr-SBA-15, c) Ti-SBA-15

Los valores de energía de borde para los óxidos puros de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , así como la de los soportes preparados se encuentran en la Tabla 5.3 [29]. Comparando los óxidos  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  puros con los soportes Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15, en los soportes, se observa un aumento en la energía de borde (Cálculos en el Anexo B) debido a que las especies presentes se encuentran bien dispersas, lo que produce un aumento entre la banda de conducción y la banda de valencia.

Tabla 5.3. Energía de borde de absorción de los óxidos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y de los soportes Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15

Óxidos	$E_g$ (eV) [29]	Soporte	$E_g$ (eV)
$\text{TiO}_2$	3.26	Ti-SBA-15	4.0
$\text{ZrO}_2$	5.15	Zr-SBA-15	5.9

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1.4 Difracción de Rayos X de ángulos bajos (DRX a. b.)

En los difractogramas de ángulos bajos de los soportes (Figura 5.4) se encuentran tres señales, las cuales corresponden a los planos (100), (110) y (200) de SBA-15 [49]. Con la señal más intensa, correspondiente a la distancia interplanar (100), se calculó el valor del parámetro de celda  $a$  y el espesor de pared  $\delta$  como se describe en la parte experimental (Tabla 5.4).

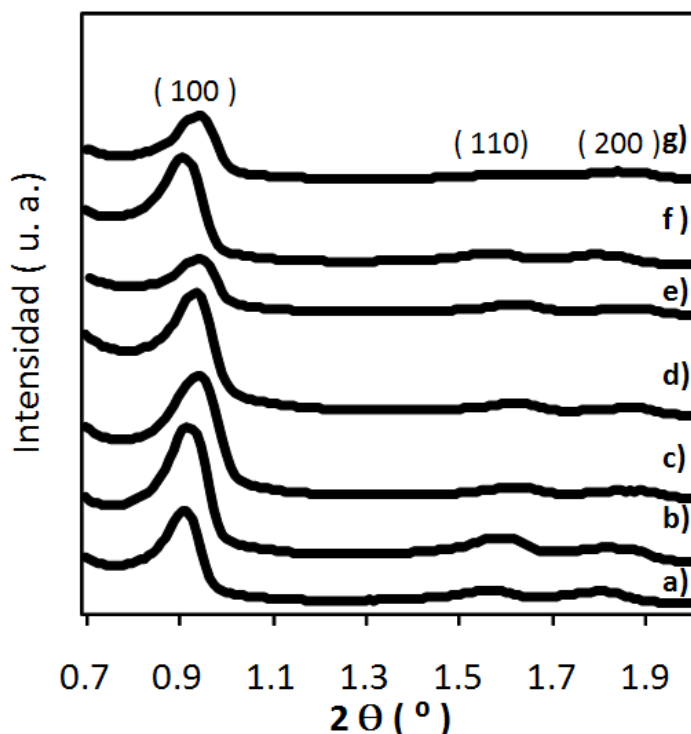


Figura 5.4. Difractogramas de ángulos bajos de los soportes: a) SBA-15, b) Mg-SBA-15, c) Ca-SBA-15, d) Al-SBA-15, e) Ba-SBA-15, f) Ti-SBA-15, g) Zr-SBA-15

Las señales obtenidas en el difractograma del soporte SBA-15 corresponden a un material con poros ordenados, y arreglo hexagonal en dos dimensiones ( $p6mm$ ) [50]. En la misma figura se observa que la incorporación de heteroátomos no produce cambios importantes en la estructura de los soportes. Los valores de  $a$  y  $\delta$ , también se mantienen constantes para el soporte SBA-15 inicial y para los soportes modificados con óxidos metálicos [50, 52].

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.4. Parámetro de celda  $a$  y espesor de pared  $\delta$  calculados para los soportes preparados

Soporte	$2\theta$	$d_{(100)}$	$a$ (Å)	$\delta$ (Å)
SBA-15	0.91	97	110	55
Mg-SBA-15	0.91	97	110	55
Ca-SBA-15	0.94	94	109	54
Ba-SBA-15	0.94	94	110	55
Al-SBA-15	0.93	95	111	56
Ti-SBA-15	0.91	97	109	54
Zr-SBA-15	0.94	94	109	54

### 5.3 Caracterización de los catalizadores

#### 5.3.1 Fisisorción de Nitrógeno

En la Tabla 5.5 se encuentran las propiedades texturales de los catalizadores de NiMo. Comparando estos valores con los de los soportes se observa una disminución de los valores de las áreas, así como de los volúmenes, debido a la incorporación de óxidos de molibdeno (VI) ( $\text{MoO}_3$ ) y de níquel (NiO) en el interior de los poros del soporte.

Los diámetros de poro de adsorción y desorción se mantienen constantes, con valores similares a los de los soportes en la mayoría de los casos, excepto en el caso del catalizador de NiMo/Mg-SBA-15 donde se observa una disminución significativa en el diámetro de poro de adsorción.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.5. Propiedades texturales de los catalizadores NiMo

Catalizador	$S_{BET}$	$S_{\mu}$	$V_p$	$V_{\mu}$	$D_{ads}$	$D_{des}$
NiMo	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(Å)	(Å)
SBA-15	665	99	0.95	0.038	75	55
Mg-SBA-15	425	63	0.52	0.026	57	55
Ca-SBA-15	430	45	0.81	0.022	75	54
Ba-SBA-15	407	35	0.68	0.011	75	55
Al-SBA-15	514	57	0.75	0.026	75	55
Ti-SBA-15	471	73	0.69	0.029	75	55
Zr-SBA-15	488	64	0.73	0.024	70	55

La mayoría de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores de NiMo (Figuras 5.5, 5.6) presentan la misma forma que las isotermas de los soportes, tipo IV con histéresis H1. En contraste, la isoterma del catalizador NiMo/Mg-SBA-15 presenta una forma tipo IV con histéresis tipo H2, lo que implica un cambio en la forma de los poros.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

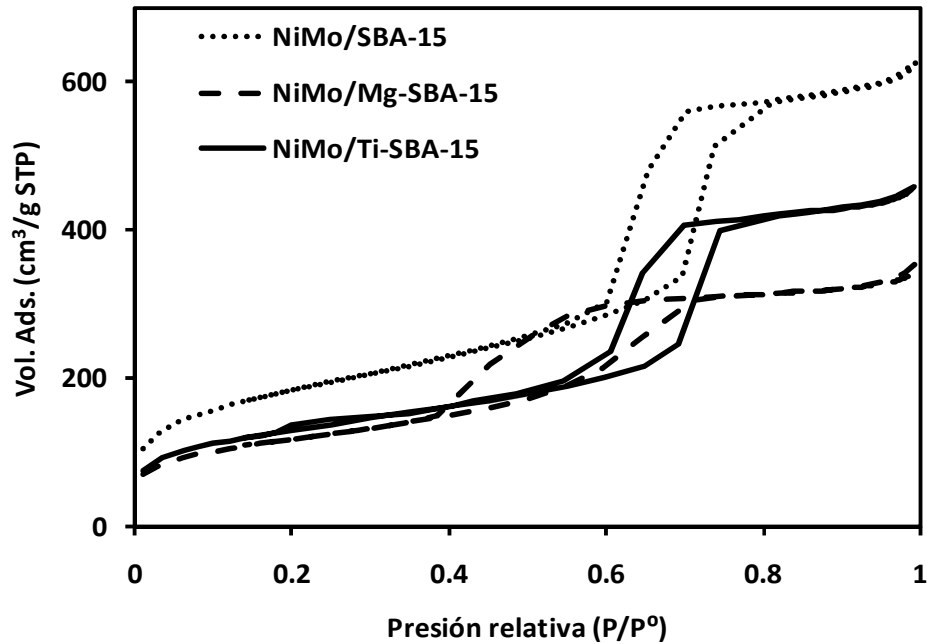


Figura 5.5. Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores NiMo soportados en SBA-15, Mg-SBA-15 y Ti-SBA-15

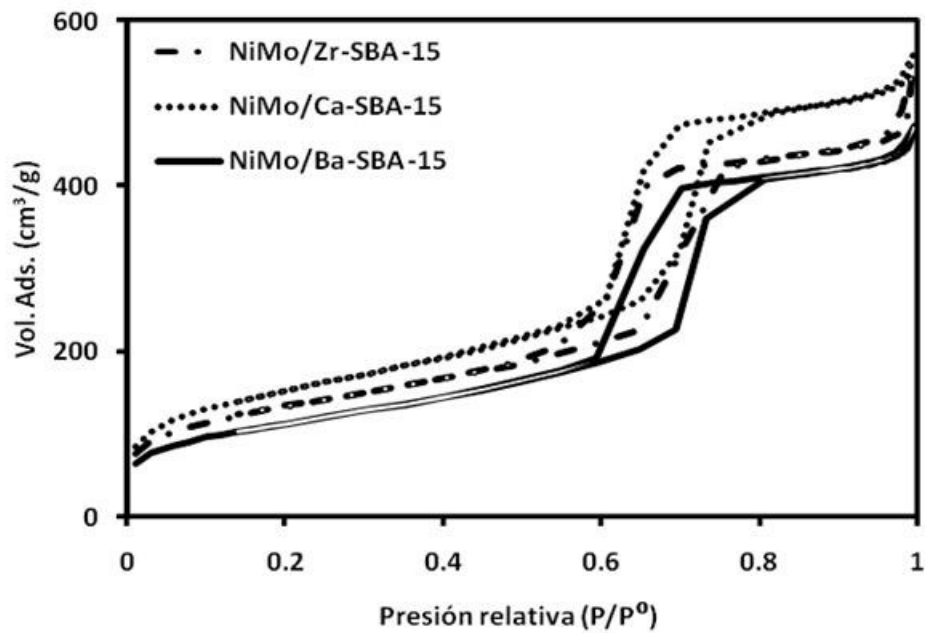


Figura 5.6. Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores NiMo soportados en Zr-SBA-15, Ca-SBA-15 y Ba-SBA-15

## 5.3.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

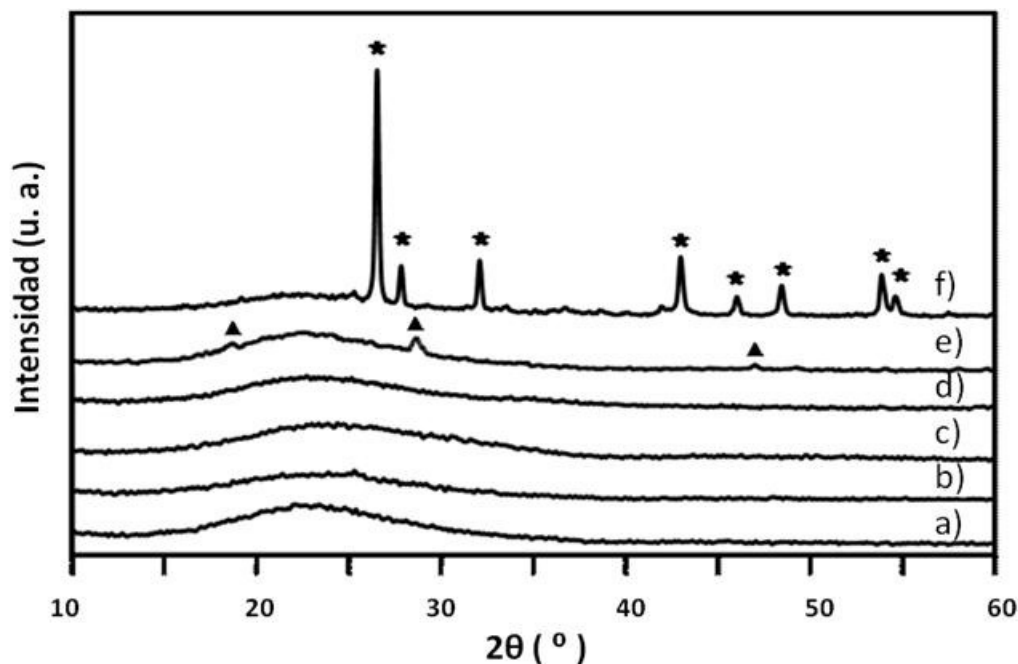


Figura 5.7. Difractogramas de los catalizadores NiMo soportados en: a) SBA-15, b) Ti-SBA-15, c) Zr-SBA-15, d) Mg-SBA-15, e) Ca-SBA-15 y f) Ba-SBA-15

Con la técnica DRX de polvos no se detectaron fases cristalinas de NiO, MoO<sub>3</sub> en los catalizadores modificados con TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y MgO, lo que indica que los óxidos de NiO y MoO<sub>3</sub> se encuentran dispersos en estos catalizadores (Figura 5.7).

El catalizador modificado con CaO presenta pequeñas señales que son características de cristales de molibdato de calcio (CaMoO<sub>4</sub>, tarjeta JCPDS 29-0351, Anexo C), lo cual implica una pequeña interacción entre el soporte y las especies de Mo impregnadas. En el caso del catalizador modificado con BaO, la señal indica la presencia de una fase cristalina bien formada de molibdato de bario (BaMoO<sub>4</sub>, tarjeta JCPDS 29-0193 Anexo C). La formación de esta fase cristalina implica una fuerte interacción entre el soporte Ba-SBA-15 y las especies de Mo impregnadas. Esto puede tener como consecuencia una disminución en el área

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

del catalizador por la obstrucción de los microporos con los cristales, así como una disminución en la actividad, debido a que estas especies se activan a una temperatura mayor de sulfuración por la obstrucción de los mesoporos del catalizador.

### 5.3.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)

Los espectros DRS UV-Visible para los catalizadores de Mo se muestran en las Figuras 5.8 y 5.9. Las bandas de absorción corresponden a la transferencia de la carga del ligante al metal (LMCT)  $O^{2-} \longrightarrow Mo^{6+}$ , y se observan en una región de 200-350 nm. La posición de estas bandas da información referente a la simetría, coordinación y estado de agregación del  $Mo^{6+}$ .

Para los catalizadores sintetizados previamente la literatura reporta dos tipos de especies de  $Mo^{6+}$  (óxido de molibdeno VI,  $MoO_3$ ) [47]:

- La señal a una longitud de onda aproximada de 250 nm corresponde a las especies aisladas de  $Mo^{6+}$  en coordinación tetraédrica.
- En la región de 280-300 nm se encuentran las señales de las especies poliméricas de  $Mo^{6+}$  en coordinación octaédrica.
- A una longitud de onda de 220 nm se encuentra la señal que corresponde a ambas especies de las mencionadas anteriormente.

Como se puede observar en las Figuras 5.8 y 5.9, el tipo de especies de  $Mo^{6+}$  presentes en los catalizadores depende del soporte. Para los catalizadores modificados con óxidos de metales de transición, Mo/Ti-SBA-15, Mo/Zr-SBA-15 y Mo/SBA-15 existen ambas especies, pero se observa en mayor medida las especies de Mo con coordinación octaédrica, especialmente en el catalizador que contiene titanio.

En el caso de los catalizadores donde el soporte se modificó con metales alcalinotérreos se observa que las especies predominantes son las especies aisladas de Mo en coordinación tetraédrica (Figuras 5.8 y 5.9).

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

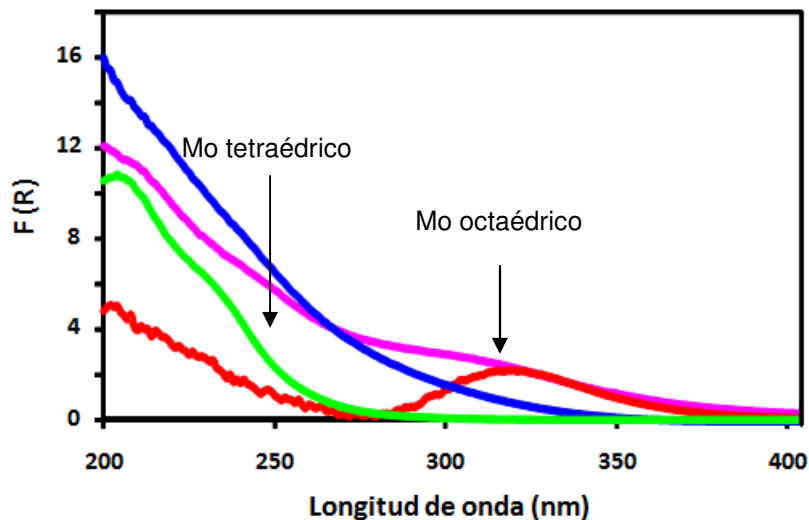


Figura 5.8 . Espectro DRS UV-Visible de los catalizadores: — Mo/Zr-SBA-15, — Mo/SBA-15, — Mo/Ti-SBA-15 y — Mo/Mg-SBA-15

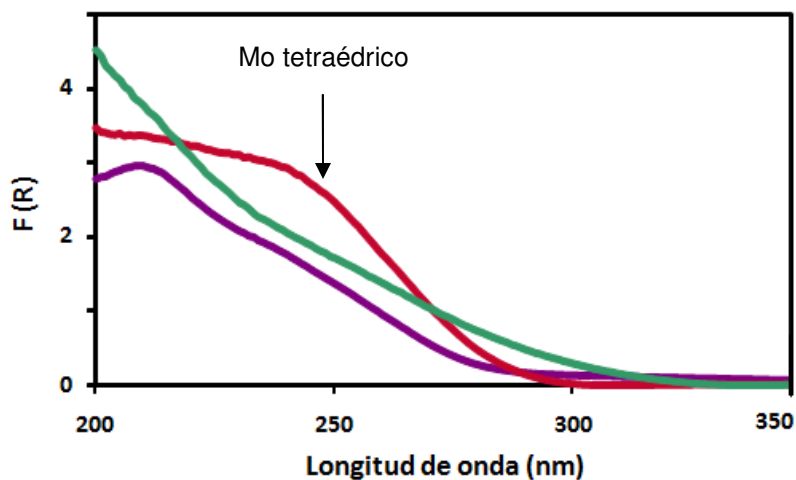


Figura 5.9 . Espectro DRS UV-Visible de los catalizadores: — Mo/Al-SBA-15, — Mo/Ca-SBA-15 y — Mo/Ba-SBA-15

Las Figuras 5.10 y 5.11 muestran a los espectros DRS UV-Vis. de los catalizadores NiMo. La impregnación de Ni a los catalizadores Mo que contienen metales de transición dispersan las especies de óxido de molibdeno con coordinación octaédrica, esto se puede observar en una disminución de la intensidad de las bandas alrededor de 300-330 nm.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En contraste, la adición de Ni a los catalizadores Mo que contienen óxidos de metales alcalinotérreos no produce cambios significativos en los espectros, y se sigue observando que la especie predominante es el  $\text{Mo}^{6+}$  en coordinación tetraédrica.

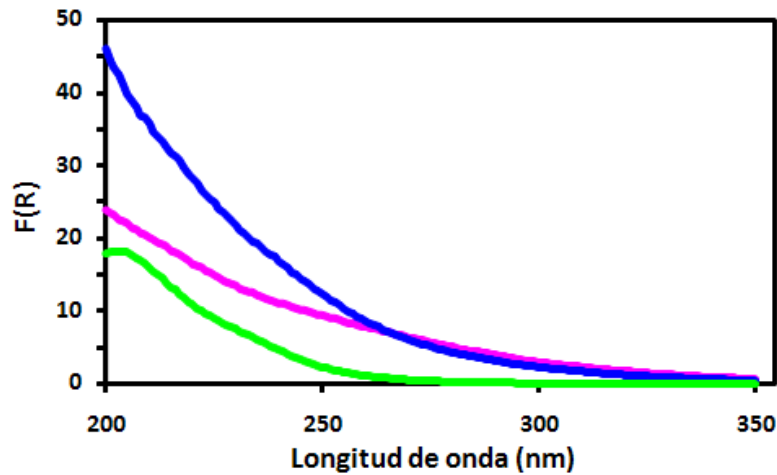


Figura 5.10 . Espectros de DRS UV-Visible de los catalizadores NiMo soportados en **—** Zr-SBA-15, **—** SBA-15 y **—** Mg-SBA-15

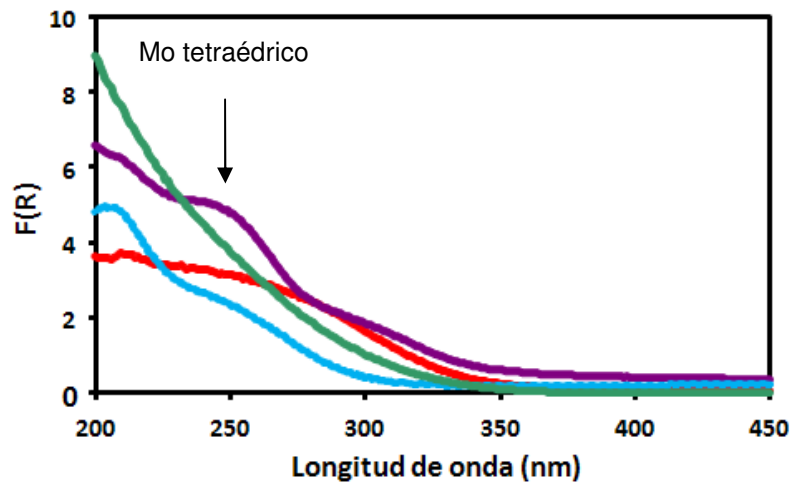


Figura 5.11 . Espectros de DRS UV-Visible de los catalizadores NiMo soportados en: **—** Ti-SBA-15, **—** Al-SBA-15, **—** Ca-SBA-15 y **—** Ba-SBA-15

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 5.6 se encuentran los valores de la energía de borde de absorción de los catalizadores sintetizados (cálculos en el Anexo B). Como se explicó en el desarrollo experimental, la energía de borde proporciona información del grado de dispersión y de la coordinación de las especies de Mo.

*Tabla 5.6. Energía de borde de absorción de los catalizadores de Mo*

Catalizador	Eg (eV) de los catalizadores de Mo	Eg (eV) de los catalizadores de NiMo
SBA-15	4.5	4.5
Mg-SBA-15	5.0	5.1
Ca-SBA-15	4.2	4.4
Ba-SBA-15	4.7	4.8
Al-SBA-15	4.5	4.8
Ti-SBA-15	4.0	5.1
Zr-SBA-15	5.0	5.2

En el caso de los catalizadores Mo/SBA-15 y Mo/M-SBA-15 todas las especies de Mo<sup>6+</sup> se encuentran dispersas, ya que los valores de energía de borde son mayores a 4 eV, cabe señalar que los catalizadores de Mo/Zr-SBA-15 y Mo/Mg-SBA-15 son los que presentan una mayor dispersión con valores de energía de borde de 5 eV. La alta dispersión puede ser atribuida a la baja carga nominal de Mo impregnada en los soportes (6% de Mo).

En el caso de los catalizadores NiMo en todos los catalizadores se observa un aumento en el valor de la energía de borde. Esto confirma el aumento en la dispersión de la fase activa de molibdeno debido a la impregnación de níquel.

### 5.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

El TPR proporciona información sobre las especies y la facilidad de reducción  $\text{MoO}_3$  [51]. López Cordero y col. [53], encontraron relaciones entre la temperatura de reducción y las características de las especies que se encuentran en el catalizador, para los catalizadores soportados sobre SBA-15, en donde existen las siguientes etapas de reducción:

- La primera etapa de reducción de molibdeno con arreglo octaédrico (de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$ ) tiene lugar en un intervalo de temperatura de 300 °C a 600 °C.
- La segunda etapa de reducción de molibdeno octaédrico (de  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$ ) va de 500 °C a aproximadamente 700 °C.
- Las especies de Mo con arreglo tetraédrico se reducen de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  y de  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$  a temperaturas de 700 °C en adelante, debido a que presentan una fuerte interacción con el soporte.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

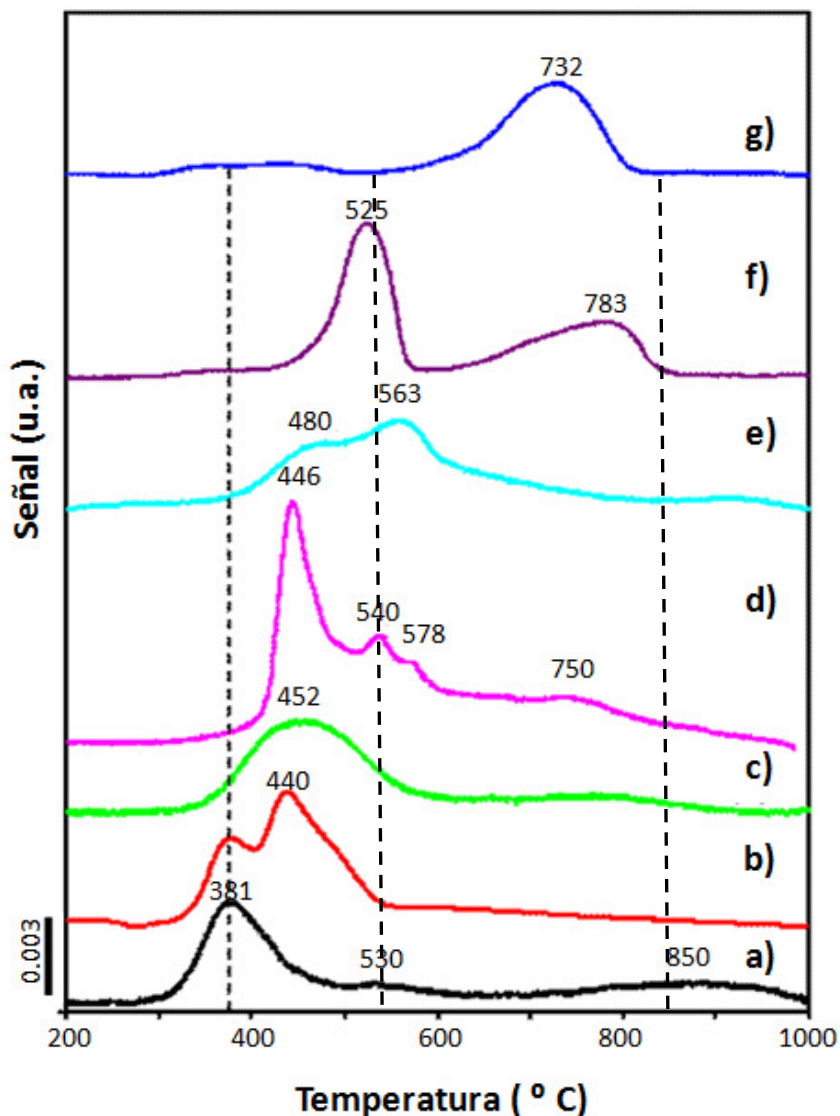


Figura 5.12. Termogramas de los catalizadores de NiMo: a) SBA-15, b) Zr-SBA-15, c) Ti-SBA-15, d) Al-SBA-15, e) Mg-SBA-15, f) Ca-SBA-15 y g) Ba-SBA-15

En la Figura 5.12 se muestran los termogramas para los catalizadores NiMo/SBA-15 y NiMo/M-SBA-15. El catalizador que se tomó como referencia para un análisis comparativo es el catalizador de NiMo/SBA-15, el cual presenta un máximo en la señal de consumo de  $H_2$  a una temperatura de 381 °C, otra señal de reducción a 530 °C y finalmente una señal de reducción prolongada en una región de 700 a 1000 °C.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Los catalizadores que contienen óxidos de metales de transición ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ ), presentan un incremento en la temperatura del primer paso de la reducción del molibdeno octaédrico ( $\text{Mo}^{6+}$ ), lo cual se debe al ligero incremento de la fuerza de interacción entre el Mo y el soporte.

El catalizador NiMo/Al-SBA-15 muestra la presencia de especies de  $\text{Mo}^{6+}$  tetraédricas y octaédricas, con sus dos etapas de reducción respectivas ya que presenta señales en las 3 regiones antes mencionadas. Las especies octaédricas de este catalizador también se reducen a una temperatura mayor, y se incrementan en comparación con la observada en el soporte SBA-15, debido a una fuerte interacción entre el soporte y la fase activa de Mo.

En el caso de los catalizadores a los cuales se les incorporaron óxidos alcalinotérreos (MgO, CaO y BaO), se observó un incremento significativo en la temperatura de reducción de las especies de Mo octaédricas y tetraédricas. Siendo el caso del soporte Ba-SBA-15 el que se presenta la mayor señal de reducción a una temperatura de 732 °C. Ésta alta temperatura de reducción corresponde a las especies de Mo con arreglo tetraédrico, y con fuertes interacciones Mo soporte. En este caso es posible la formación de un compuesto químico como el  $\text{BaMoO}_4$  [51].

### **5.2.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)**

Los resultados de la caracterizaciones de DRS y TPR sobre los catalizadores NiMo/M-SBA-15 muestran que la proporción de las diferentes especies de Mo depende fuertemente de la composición química del soporte usado. Por medio de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se corroboraron estos resultados. Las micrografías (Figura 5.13) se muestran los típicos bordes de los cristales de  $\text{MoS}_2$  en los catalizadores preparados. El número de capas apiladas y su longitud varían dependiendo del soporte empleado. El catalizador NiMo/SBA-15 tiene partículas de  $\text{MoS}_2$  con una longitud entre 40 y 90 Å y un apilamiento de entre 2 y 8 capas (Figura 5.13 a). La incorporación de

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Titania y Zirconia en el material SBA-15 da como resultado una mejor dispersión de la fase de  $\text{MoS}_2$  (Figura 5.13 b y c). En el caso del catalizador  $\text{NiMo}/\text{Ca-SBA-15}$  se encontró una alta dispersión y aglomeración de las partículas de  $\text{MoS}_2$  (Figura 5.13 d y e).

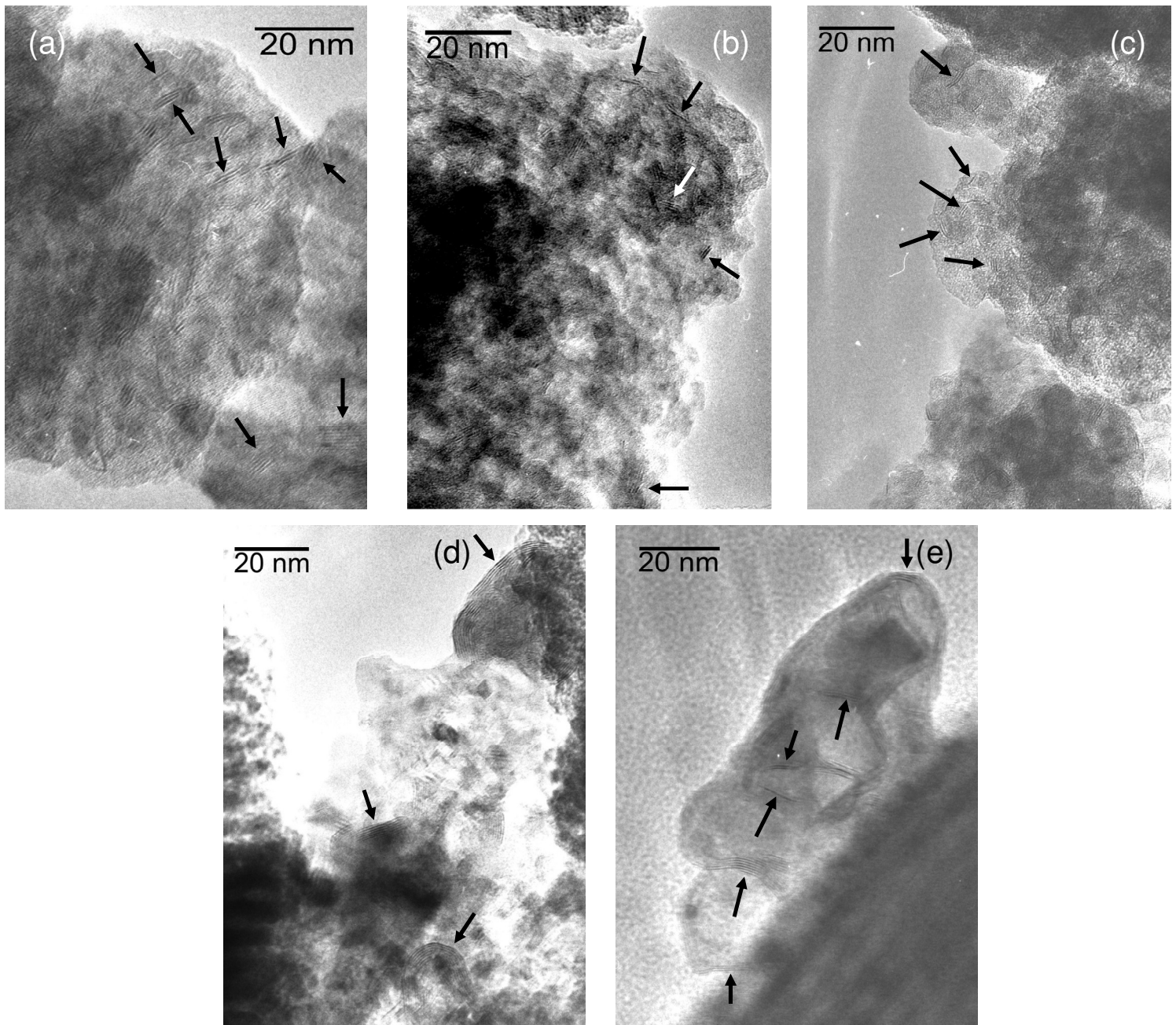


Figura 5.13: HRTEM micrografías de los catalizadores sulfurados  $\text{NiMo}$  soportados: (a) SBA-15, (b) Zr-SBA-15, (c) Ti-SBA-15, (d) y (e) Ca-SBA-15

### 5.3 Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores NiMo.

La actividad catalítica de los catalizadores sulfurados de NiMo/SBA-15 y NiMo/M-SBA-15 (M = Mg, Ca, Al, Ti y Zr) fue evaluada con la reacción de DBT, los compuestos que intervienen en la reacción se muestran en el anexo D. La reacción se llevó a cabo durante ocho horas, tomando muestra cada hora y analizándola por cromatografía de gases.

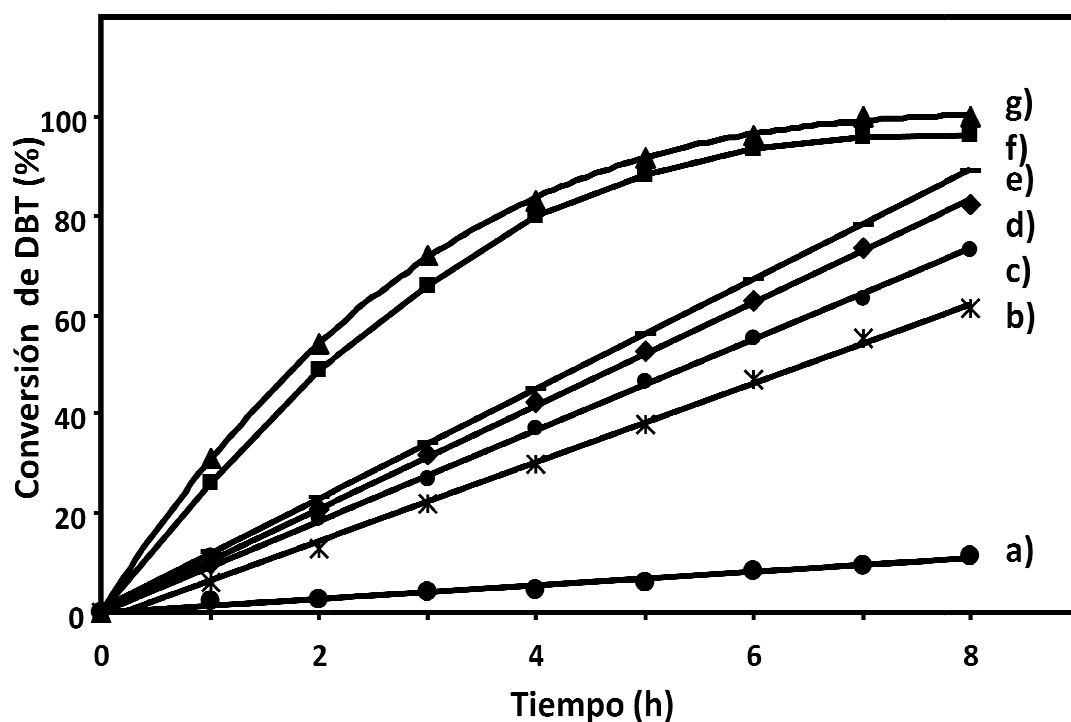


Figura 5.14. Conversión de DBT obtenida con los catalizadores sintetizados: a) NiMo/Ba-SBA-15, b) NiMo/Ca-SBA-15, c) NiMo/Al-SBA-15, d) NiMo/SBA-15, e) NiMo/Mg-SBA-15, f) NiMo/Ti-SBA-15 y g) NiMo/Zr-SBA-15

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.7. Actividad de los catalizadores NiMo

Catalizador NiMo	Conversión de DBT (%)	
	4 h <sup>a</sup>	8 h
<b>SBA-15</b>	44	79
<b>Mg-SBA-15</b>	47	85
<b>Ca-SBA-15</b>	29	61
<b>Ba-SBA-15</b>	5	12
<b>Al-SBA-15</b>	37	71
<b>Ti-SBA-15</b>	80	97
<b>Zr-SBA-15</b>	87	100
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	43	81

<sup>a</sup> Tiempo de reacción

La Figura 5.14 muestra la conversión de DBT en el transcurso de la reacción, el error experimental de la reacción es de 3 a 5%. Los resultados presentados en la Tabla 5.7 indican que la actividad (por ciento de conversión de DBT) de los catalizadores NiMo tuvo el siguiente orden: Zr-SBA-15>Ti-SBA-15>Mg-SBA-15>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>SBA-15>Al-SBA-15>Ca-SBA-15>Ba-SBA-15.

Los catalizadores NiMo/Zr-SBA-15 y NiMo/Ti-SBA-15 presentaron una alta actividad, el catalizador de NiMo/Zr-SBA-15 convirtió el DBT en un 100% en siete horas de reacción, mientras que el catalizador de NiMo/Ti-SBA-15 dio una conversión de 97% en ocho horas (Tabla 5.7).

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En la Tabla 5.7 se observa que con el catalizador de NiMo/SBA-15 se obtuvo una conversión de 79% en ocho horas, mejor resultado que el obtenido con el catalizador NiMo/Al-SBA-15 (71%).

Para el caso de la serie de soportes modificados con metales alcalinotérreos hay un comportamiento mixto, el catalizador de NiMo/Mg-SBA-15 presenta una conversión de 85% en ocho horas, mejor que la conversión obtenida con el catalizador NiMo/SBA-15. Para el caso de los catalizadores NiMo/Ca-SBA-15 y NiMo/Ba-SBA-15 en ocho horas de reacción se obtiene una conversión 61% y 12% respectivamente.

La baja actividad de los catalizadores NiMo/Ca-SBA-15 y NiMo/Ba-SBA-15 puede ser atribuida a la fuerte interacción que presenta el soporte de carácter básico con las especies Mo de carácter ácido, a la formación de aglomerados (observados en el DRX de polvos) y la presencia de especies de Mo tetraédricas que se reducen después de la temperatura de 400 °C (temperatura a la cual se lleva la reacción de activación de los catalizadores). Todo lo anterior da como resultado una mala activación del catalizador durante el proceso de sulfuración.

Los catalizadores de NiMo/Mg-SBA-15, NiMo/Ti-SBA-15 y NiMo/Zr-SBA-15 tienen una mejor actividad que el catalizador comercial de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la misma carga de Ni y Mo (con 6% de MoO<sub>3</sub> y 1.5% de NiO). La caracterización mostró que las especies de Mo<sup>6+</sup> presentes en estos catalizadores se encuentran bien dispersas, tienen la coordinación octaédrica y se reducen fácilmente, lo que es una condición necesaria para tener un catalizador activo en HDS.

La selectividad de los catalizadores preparados se muestra en la Figura 5.15 y fue determinada por medio de la relación de BF/CHB (bifenilo entre ciclohexilbenceno), para las conversiones de 10%, 40% y 80% de DBT los valores de selectividad se muestran en la Tabla 5.8.

De acuerdo a los resultados presentados la selectividad de los catalizadores NiMo tuvo el siguiente orden a un 10% de conversión de DBT:

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ba-SBA-15>Mg-SBA-15>Ca-SBA-15>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Al-SBA-15>Ti-SBA-15=SBA-15=Zr-SBA-15. Sin embargo, a un 40% de conversión la selectividad cambio al siguiente orden, que se mantuvo hasta el final de la reacción: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Mg-SBA-15>Al-SBA-15>Ca-SBA-15>SBA-15=Ti-SBA-15=Zr-SBA-15.

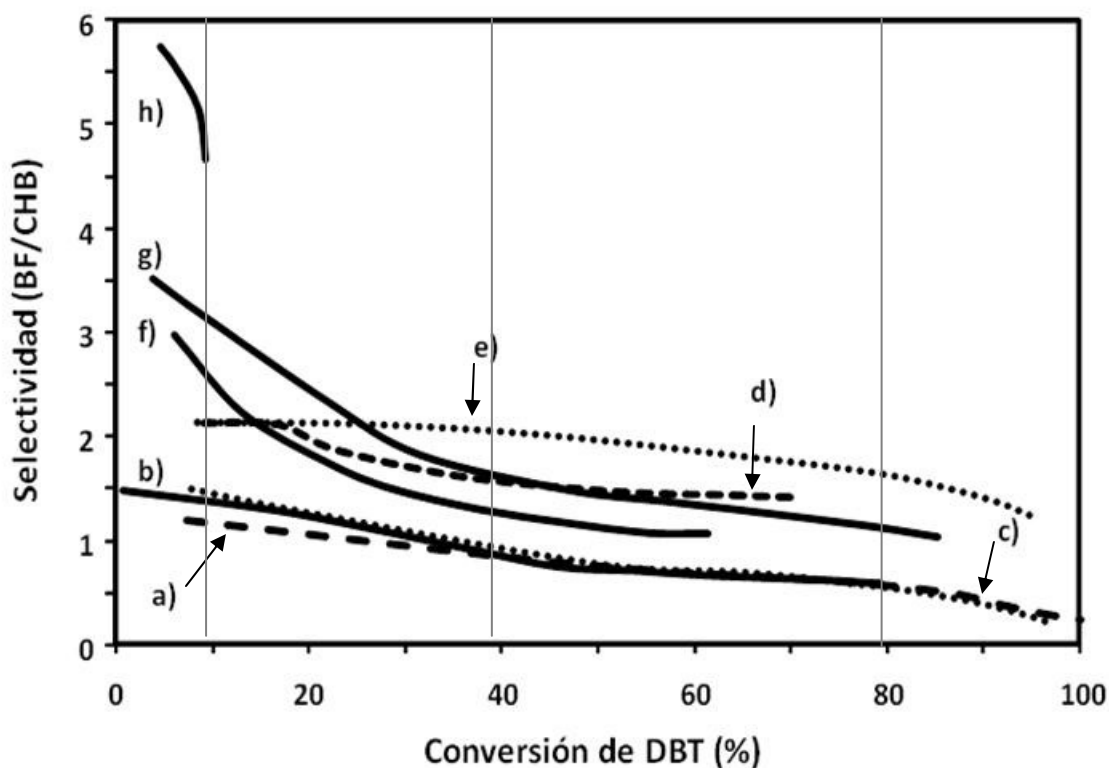


Figura 5.15: Selectividad (BF/CHB) de los catalizadores NiMo: a) Zr-SBA-15, b) SBA-15, c) Ti-SBA-15, d) Al-SBA-15, e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, f) Ca-SBA-15, g) Mg-SBA-15, h) Ba-SBA-15

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.8. Selectividad de los catalizadores NiMo

Catalizador NiMo	Relación de productos (BF/CHB) <sup>a</sup>		
	10% <sup>b</sup>	40%	80%
<b>SBA-15</b>	1.25	0.81	0.60
<b>Mg-SBA-15</b>	3.16	1.81	1.11
<b>Ca-SBA-15</b>	2.61	1.27	-
<b>Ba-SBA-15</b>	5.00	-	-
<b>Al-SBA-15</b>	1.82	1.55	-
<b>Ti-SBA-15</b>	1.30	0.80	0.55
<b>Zr-SBA-15</b>	1.21	0.78	0.58
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.14	2.02	1.62

<sup>a</sup> BF, bifenilo; CHB, ciclohexilbenceno, <sup>b</sup> Conversión de DBT.

La Figura 5.15 muestra que en todos los catalizadores la selectividad disminuye conforme pasa el tiempo y aumenta el por ciento de conversión de DBT. El decremento de la selectividad se debe a que el mecanismo de reacción de hidrodesulfuración para el DBT predice que el BF puede reaccionar y producir DCH (dicrolohexilbenceno). Otra de las razones es que si el catalizador tiene preferencia hacia la ruta de HID (vía la hidrogenación previa de uno de los anillos bencénicos) se favorece la producción de CHB y no la de BF.

En el caso de los catalizadores modificados con metales de transición (Ti y Zr) la selectividad con respecto al BF fue semejante a la que presenta el

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

catalizador de NiMo/SBA-15 (Figura 5.15). La relación de productos BF/CHB indica que el CHB es el producto principal a conversiones mayores de 40% (Tabla 5.8). La ruta HID sigue siendo la ruta preferencial de HDS.

El catalizador NiMo/Al-SBA-15 presenta una mejor selectividad hacia la formación de BF que el catalizador NiMo/SBA-15, lo que indica preferencia hacia la ruta de desulfuración directa (DSD), y que el producto que se obtiene en mayor proporción es el bifenilo.

En el caso de los catalizadores modificados con metales alcalinotérreos, la selectividad hacia el BF es mayor en los catalizadores NiMo/Mg-SBA-15, NiMo/Ca-SBA-15 y NiMo/Ba-SBA-15 a la que presenta el catalizador de NiMo/SBA-15, y prefieren la ruta DSD (Tabla 5.8).

Comparando la selectividad de los catalizadores sintetizados con el catalizador convencional de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, todos presentan una selectividad menor a una conversión de DBT de 40%. Sin embargo, en la serie de catalizadores preparados con metales alcalinotérreos, a un 10% de conversión de DBT se obtiene una mayor selectividad hacia la ruta de DSD (Tabla 5.8).

La constante de velocidad se obtuvo a partir de la velocidad de desaparición del reactivo con respecto al tiempo y utilizando 0.15 g del catalizador sulfurado (cálculos en el Anexo E). El orden que mejor se adecuó a los resultados experimentales fue el pseudo orden cero. Los valores de las constantes de velocidad para los catalizadores preparados se encuentran en la Tabla 5.9.

Los resultados presentados en la Tabla 5.9 indican que la actividad de los catalizadores NiMo preparados tuvo el siguiente orden Zr-SBA-15>Ti-SBA-15>Mg-SBA-15>SBA-15>Ca-SBA-15>Al-SBA-15>Ba-SBA-15.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---


*Tabla 5.9. Constantes de velocidad de pseudo orden cero para la reacción de HDS de DBT para los catalizadores NiMo*

Catalizador NiMo	$k$ ( mol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
SBA-15	$3.1 \times 10^{-3}$
Mg-SBA-15	$3.4 \times 10^{-3}$
Ca-SBA-15	$2.3 \times 10^{-3}$
Ba-SBA-15	$0.4 \times 10^{-3}$
Al-SBA-15	$1.2 \times 10^{-3}$
Ti-SBA-15	$5.5 \times 10^{-3}$
Zr-SBA-15	$9.9 \times 10^{-3}$

Los catalizadores que mostraron la mayor rapidez de reacción fueron los catalizadores que contienen metales de transición y el catalizador NiMo/Mg-SBA-15, estos catalizadores fueron los que presentaron mayor actividad.

El catalizador NiMo/SBA-15 presentó una rapidez intermedia comparando con los catalizadores preparados, mientras que los demás catalizadores presentan constantes de velocidad más bajas que este catalizador, pero resultan ser los catalizadores más selectivos.

Finalmente, los resultados que se muestran en este capítulo confirman que la composición del soporte tiene un claro efecto sobre la capacidad catalítica de los materiales probados, ya que se modifica la actividad, selectividad y la constante de velocidad.



# CONCLUSIONES

## 6. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos de los análisis de actividad, selectividad de y la caracterización se puede concluir lo siguiente:

- ✚ El carácter químico de los materiales incorporados en el soporte SBA-15 influye en las características principales de las especies de Mo activas catalíticamente. Los óxidos de Ti, Zr y Mg mejoran las propiedades del SBA-15 como soporte del catalizador de HDS profunda. Sin embargo, en el caso de los óxidos de Al, Ca y Ba no sucede esto.
- ✚ Los catalizadores modificados con metales de transición: NiMo/Zr-SBA-15 y NiMo/Ti-SBA-15 presentan una alta selectividad, una preferencia hacia la ruta de HID y por lo tanto una baja selectividad hacia el producto BF. De acuerdo con los resultados de la caracterización las especies de MoO<sub>3</sub> presentes en estos catalizadores se encuentran ampliamente dispersas en coordinación octaédrica.
- ✚ El catalizador de NiMo/Al-SBA-15 presenta propiedades intermedias de actividad y selectividad en comparación con el catalizador de NiMo soportado en SBA-15 modificado con metales de transición y alcalinotérreos. Sin embargo, presenta una actividad menor que la del catalizador NiMo/SBA-15, debido a las fuertes interacciones entre el soporte y las especies de Mo, que pueden llevar a la formación de especies con coordinación tetraédrica de Mo<sup>6+</sup> los cuales son más difíciles de reducir que las especies en coordinación octaédrica.
- ✚ Los catalizadores modificados con metales alcalinotérreos (NiMo/Mg-SBA-15, NiMo/Ca-SBA-15 y NiMo/Ba-SBA-15) presentan una alta selectividad, y una preferencia clara hacia la ruta de DSD, porque existe una fuerte interacción entre el soporte y la fase activa de Mo.
- ✚ En el catalizador NiMo/Ba-SBA-15 hay una alta selectividad, pero una baja actividad, ya que en el existe una fuerte interacción entre el soporte básico y las especies de Mo ácidas. Esto produce la formación de la fase cristalina

## 6. CONCLUSIONES

---

BaMoO<sub>4</sub>, lo que implica una temperatura mayor de operación para la reacción de activación.

- ✚ El catalizador NiMo/Mg-SBA-15 representa una buena alternativa para HDS selectiva. Con este catalizador se obtuvo una buena selectividad y actividad, lo que apunta a que en este caso existe una interacción adecuada entre las especies ácidas de Mo, y la especie básica de MgO.



# BIBLIOGRAFÍA

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. C. Bair, "Química Ambiental", Reverté, 2001.
2. Instituto Mexicano del Petróleo, 2008, <http://www.imp.mx/petroleo/tipos.htm>.
3. J. H. Gary, "Petroleum Refining", Marcel Dekker, Inc., 2001.
4. H. Topsøe, "Hydrotreating Catalysis Science and Technology", Springer-Verlag, 1996.
5. M. Pérez, "Efecto de la temperatura de calcinación y tipo de soporte en el desempeño de catalizadores NiW", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, 2008
6. H. Hagen, "Industrial Catalysis", Ed. Wiley-VCH, 1999.
7. R. Salcedo, *Materiales Avanzados*, **2** (2004) 9-18.
8. M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick, B. C. Gates, *AIChE Journal*, **24** (1978) 1015.
9. M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** (1991) 2021.
10. J. Blanco, "Catálisis fundamentos y aplicaciones industriales", Trillas, 1976.
11. S. E. Droguett, "Elementos de catálisis heterogénea", Secretaría Gral. de la Organización de Edo. Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, D. C., Serie Química monografía No. 26, 1983.
12. C.N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Graw Hill, 1980.
13. B. T. Fant, Exxon Res. Engr. Publication, 1978.
14. F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaul, *J. Catal.*, **191** (2000) 409.
15. G. C. Schuit, B. C. Gates, *AIChE Journal*, **19** (1973) 417.
16. R. J. H Voorhoeve, *J. Catal.* **23** (1971) 228-236.
17. A.L. Farrager, Symp. on the Role of Solid State Chemistry in Catalysis, 1977, New Orleans Meeting
18. B. Delmon, Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. on Chemistry and Uses of Molybdenum, Barry HF, Mitchell PCH, 1979.
19. H. Topsøe, R. Cand, N. Y., B. S. Clausen, *Bull Soc Chim Belg*, **93** (1984) 783.
20. S. Kurokawa T. Miyasaki, Japanese Patent 75,114, 405 (1975); Chem. Abstr., 84 (1975) 47020f

21. D. A. Solís Casados, "Síntesis y caracterización de catalizadores Ni-Mo-HNaY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Tesis de Doctorado, Facultad de Química UNAM, 2003.
22. M. Daage, R. R. Chianelli. *J. Catal.*, **149** (1997) 414.
23. H. Shimada, *Catal. Today*, **86** (2003) 17.
24. H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, *J. Catal.*, **100** (1988) 135.
25. T. Klimova, D. Solís Casados, J. Ramírez, *Catal. Today*, **43** (1998) 135.
26. O. Y. Gutiérrez, T. Klimova, G. A. Fuentes, *Catal. Today*, **116** (2006) 485.
27. J.S. Beck, J.C. Vartulli, W.R. Roth, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10834.
28. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 6024.
29. O. Y. Gutiérrez Tinoco, "Nuevos materiales Ti y Zr-SBA-15 preparados por injertado químico, caracterización y aplicación en catalizadores de HDS", Tesis de Maestría, Facultad de Química UNAM, 2005.
30. M.A. López Sánchez, "Estudio de la estabilidad hidrotérmica y estructural de nuevos materiales mesoestructurados", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, 2005.
31. D. G. Valencia Mendoza, "Hidrodesulfuración profunda estudio teórico y experimental", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, 2007.
32. O. T. Gutiérrez, K. Romero, T. Klimova, *Rev. Mex. de Ing. Quim.*, **5** (2006) 179.
33. Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, *J. Phys. Chem. B.*, **108** (2004) 9739.
34. G. Muthu Kumaran, Shelu Garg, Kapil Soni, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **114** (2008) 103
35. G. Muralidhar, F.E. Massot, J. Shabtai, *J. Catal.*, **85** (1984) 44.
36. S. Andonova, Ch. Vladov, B. Pawelec, *Appl. Catal. A*, **328** (2007) 201.
37. Z. Youngzhong, S. Jaenicke, G. Chuan, *J. Catal.*, **218** (2003) 396.
38. J. Weitkamp, G. Ertl, H. Knozinger, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley Company, 1997.
39. E. Lifsin (editor), "Materials Science and Technology. Characterization of materials", VCH.

40. D. Shindo, K. Hiraga, "High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science", Springer, 1999
41. G. Aguilar Ríos, "Fundamentos de Catálisis Heterogénea", series científicas IMP, 1988.
42. K. S. W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, *Pure & Appl. Chem.*, **57** (1985) 603.
43. G. W. Castellan, "Fisicoquímica", Addison-Wesley Iberoamérica, 1987.
44. K. S. W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul., *Pure & Appl. Chem.*, **57** (1985) 603.
45. J. Coca, E. S. Morrondo, J. B. Parra, H. Sastre, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **20** (1982)3.
46. A. Escobedo, E. Sánchez, U. Pal., *Rev. Mex. Fis.*, **53** (2007) 18.
47. R.S. Weber, *J. Catal*, **151** (1995) 470.
48. K. S. W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul., *Pure & Appl. Chem.*, **57** (1985) 603.
49. A. R. West, "Basic Solid State Chemistry", John Wiley, New York, 2001.
50. V.B. Fenelonov, V.N. Romannikov, A. Yu. Derevyankin, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **28** (1999) 57.
51. J. C. Amezcua, "Aplicación de SBA-15 recubierta con partículas de titania anatasa como soporte para catalizadores de HDS", Tesis de Maestría, Facultad de Química UNAM, 2006.
52. A. Galarnau, H. Cambon, F. Di Renzo, *New J. Chem*, **27** (2003) 73.
53. R. López Cordero, Gil Llambias, A. López Agudo. *Appl. Catal.*, **74** (1991) 125.



# ANEXOS

## Cálculos y Proporciones Experimentales

### Síntesis del soporte SBA-15

Para sintetizar el soporte SBA-15 se utilizaron 4 g de Pluronic 123, 30 ml de H<sub>2</sub>O, agregando 120 ml de una solución 2 M de HCl, 8.5 g de TEOS.

El cálculo para obtener los 120 ml de la solución 2 M de HCl es la siguiente:

$$0.12L \left( \frac{2mol}{L} \right) \left( \frac{36.45g HCl}{1 mol HCl} \right) \left( \frac{100 g de solución}{37 g son de HCl} \right) = 24ml$$

Se utilizaron 24 ml de solución de HCl y 96 ml de agua destilada para preparar la solución.

### Cálculos para la síntesis de los soportes M-SBA-15

- Cantidad de etóxido de magnesio (Mg(EtO)<sub>2</sub>, Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>) para la preparación de 1 g del soporte Mg-SBA-15.

Por cada 1g de Mg-SBA-15 se desea 0.4 g de MgO.

$$1g \text{ soporte} \left( \frac{0.4 MgO}{0.6 SiO_2} \right) = 0.6667 g MgO$$

$$\left( \frac{1 mol Mg(EtO)_2}{1 mol MgO} \right) \left( \frac{114.44 \frac{g}{mol Mg(EtO)_2}}{40.3 \frac{g}{mol MgO}} \right) 0.6667 g MgO$$

$$= 1.894g \text{ de } Mg(EtO)_2$$

Debido a que el reactivo tiene un 98% de pureza

$$\left( \frac{100g}{98g} Mg(EtO)_2 \right) 1.894 Mg(EtO)_2 = \mathbf{1.937 g \text{ de } Mg(EtO)_2}$$

- Cantidad de metóxido de calcio (Ca (MeO)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>Ca) para la preparación de 1g de Ca-SBA-15.

Por cada 1 g de Ca-SBA-15 se desea 0.4 g de CaO

$$1g \text{ soporte} \left( \frac{0.4 CaO}{0.6 SiO_2} \right) = 0.6667 g CaO$$

$$\left(\frac{1 \text{ mol Ca(MeO)}_2}{1 \text{ mol CaO}}\right) \left(\frac{102.15 \frac{\text{g}}{\text{mol Ca(MeO)}_2}}{56.08 \frac{\text{g}}{\text{mol CaO}}}\right) 0.6667 \text{ g CaO}$$

$$= 1.214 \text{ g Ca(MeO)}_2$$

Debido a que el reactivo tiene un 97% de pureza

$$\left(\frac{100 \text{ g}}{97 \text{ g}} \text{ Ca(MeO)}_2\right) 1.214 \text{ g Ca(MeO)}_2 = \mathbf{1.252 \text{ g Ca(MeO)}_2}$$

- Cantidad de hidróxido de bario  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  para la preparación del soporte Ba-SBA-15

Se desea que el soporte tenga  $2 \times 10^{-3} \text{ mol de BaO}$

$$\left(\frac{1 \text{ mol Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol BaO}}\right) \left(315.48 \frac{\text{g Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}{\text{mol Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}\right) 2 \times 10^{-3} \text{ mol BaO}$$

$$= 0.6309 \text{ g de Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$$

Debido a que el reactivo tiene un 98% de pureza

$$\left(\frac{100 \text{ g}}{98 \text{ g}} \text{ Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}\right) 0.6309 \text{ Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$$

$$= \mathbf{0.6437 \text{ g de Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$$

- Cantidad de cloruro de aluminio  $\text{AlCl}_3$  para la preparación de 1g del soporte Al-SBA-15.

Por cada gramo de SBA-15 se desea 0.15 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

$$1 \text{ g de soporte} \left(\frac{0.15 \text{ g de Al}_2\text{O}_3}{0.85 \text{ g de SiO}_2}\right) = 0.1764 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

$$\left(\frac{2 \text{ mol AlCl}_3}{1 \text{ mol de Al}_2\text{O}_3}\right) \left(\frac{133.5 \frac{\text{g}}{\text{mol AlCl}_3}}{102 \frac{\text{g}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3}}\right) 0.1764 \text{ g AlCl}_3$$

$$= 0.4617 \text{ g AlCl}_3$$

Debido a que el reactivo tiene un 99% de pureza

$$\left(\frac{100 \text{ g}}{99 \text{ g}} \text{ AlCl}_3\right) 0.4617 \text{ g AlCl}_3 = \mathbf{0.4663 \text{ g de AlCl}_3}$$

- Cantidad de isopropóxido de titanio ( $Ti(i-PrO)_4$ ,  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ ) para la preparación de 1g del soporte Ti-SBA-15

Por cada gramo de SBA-15 se desea 0.2 gramos de  $TiO_2$ .

$$1g \text{ soporte } \left( \frac{0.34 TiO_2}{0.66 SiO_2} \right) = 0.5 g TiO_2$$

$$\left( \frac{1 mol Ti(i-PrO)_4}{1 mol TiO_2} \right) \left( \frac{284.26 \frac{g}{mol Ti(i-PrO)_4}}{79.867 \frac{g}{mol TiO_2}} \right) 0.5 g TiO_2$$

$$= 1.779 g TiO_2$$

$$1.779 g \text{ de } Ti(i-PrO)_4 \left( \frac{1 ml Ti(i-PrO)_4}{0.953 g} \right)$$

$$= 1.8667 ml$$

Debido a que el reactivo tiene 97% de pureza.

$$\left( \frac{100ml}{97 ml} Ti(i-PrO)_4 \right) 1.8667 ml Ti(i-PrO)_4$$

$$= \mathbf{1.92443 ml Ti(i-PrO)_4}$$

- Cantidad de *n*-propóxido de circonia  $Zr(n-C_3H_7O)_4$  para la preparación de 1g de Zr-SBA-15.

$$1g \text{ soporte } \left( \frac{0.4 ZrO_2}{0.6 SiO_2} \right) = 0.6667 g ZrO_2$$

$$\left( \frac{1 mol Zr(n-PrO)_4}{1 mol ZrO_2} \right) \left( \frac{327.28 \frac{g}{mol Zr(n-PrO)_4}}{123.224 \frac{g}{mol ZrO_2}} \right) 0.6667 g Zr(n-PrO)_4$$

$$= 1.7715 g Zr(n-PrO)_4$$

Debido a que el reactivo tiene 70% de pureza (Densidad = 1.058 g/ml)

$$\left( \frac{100g}{70g} Zr(n-PrO)_4 \right) 1.7715 g Zr(n-PrO)_4 = 2.53076 g Zr(n-PrO)_4$$

$$\left(\frac{1 \text{ ml}}{1.058 \text{ g}} \text{Zr}(n - \text{PrO})_4\right) 2.53076 \text{ g Zr}(n - \text{PrO})_4$$

$$= 2.3920 \text{ ml de Zr}(n - \text{PrO})_4$$

### Cálculo para la síntesis de los catalizadores NiMo/M-SBA-15

Los catalizadores sintetizados tienen una composición nominal de 6% en peso de MoO<sub>3</sub> y de 1.5% en NiO, los cálculos que se realizaron determinan la cantidad para preparar 0.8 g de catalizador con Mo y 0.5 g de catalizador con NiMo. Como precursores se emplearon heptamolibdato de amonio (HMA, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>•4H<sub>2</sub>O, Merck, 99.9%) y nitrato de níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, Aldrich).

1g de de catalizador debe tener 0.06 g de MoO<sub>3</sub> y 0.015 g de NiO

$$1 \text{ g soporte} - (0.06 \text{ g de MoO}_3 + 0.015 \text{ g de NiO}) = 0.925 \text{ g de soporte}$$

$$0.8 \text{ g de soporte} \left(\frac{0.06 \text{ g MoO}_3}{0.925 \text{ g de soporte}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3}\right) \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.9 \text{ g MoO}_3}\right)$$

$$\left(\frac{1235.9 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}}\right) \left(\frac{100}{99}\right) = 0.64 \text{ g HMA}$$

1g de catalizador de NiMo debe tener 0.015 g de NiO

$$1 \text{ g de catalizador con Mo} - 0.015 \text{ g de NiO} = 0.985 \text{ g de catalizador con Mo}$$

$$0.5 \text{ g de catalizador con Mo} \left(\frac{0.015 \text{ g NiO}}{0.985 \text{ g de catal. con Mo}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiO}}\right)$$

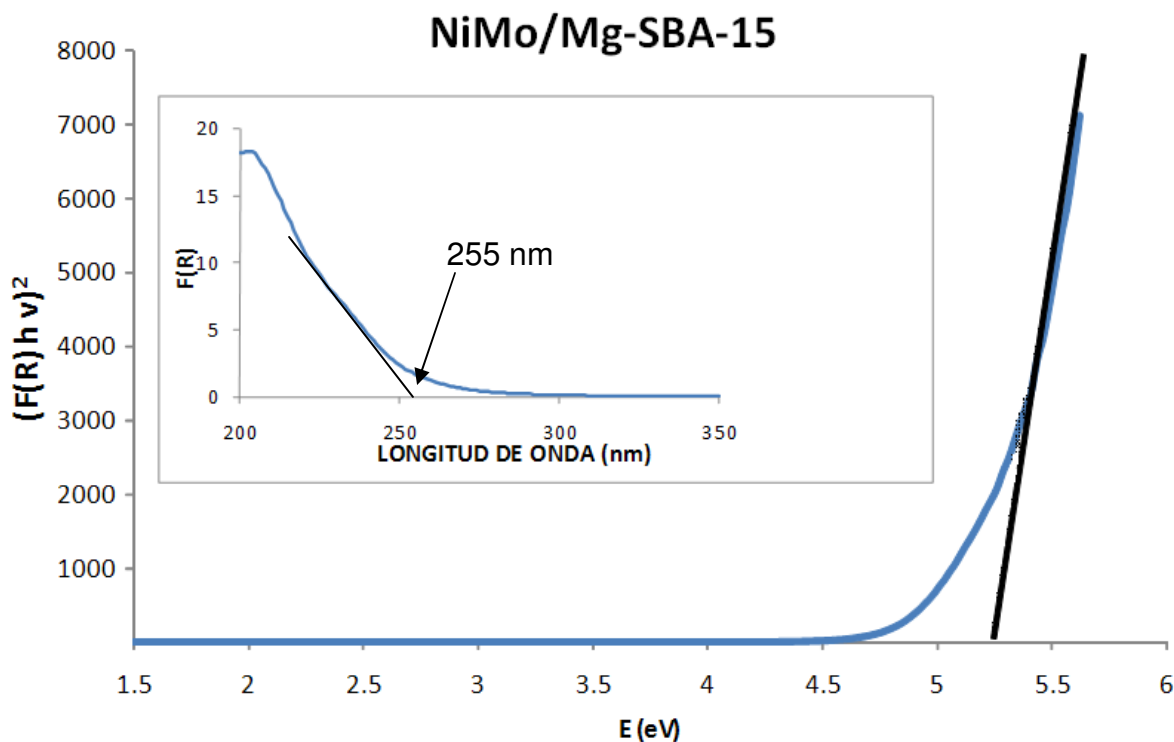
$$\left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}}\right) \left(\frac{290.822 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right) = 0.0293 \text{ g de Ni(NO)}_2$$

Con estas cantidades y el volumen de impregnación correspondiente para cada uno de los soportes, se prepararon las disoluciones para impregnar en los soportes y catalizadores.

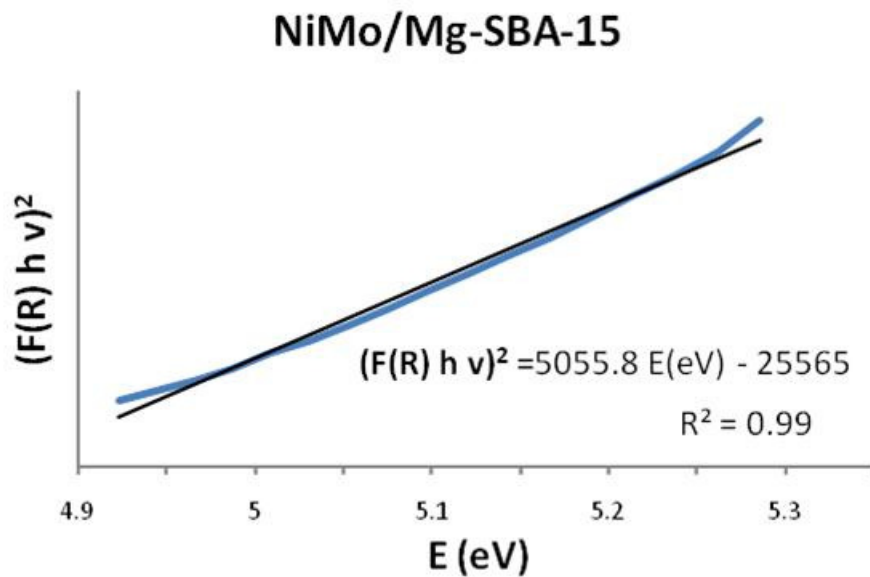
### Cálculo de la energía de borde

La energía de borde se calculó de acuerdo a lo mencionado por Weber y col [45].

Con el espectro UV-visible de los catalizadores se elaboró una gráfica de  $(F(R)hv)^2$  en función de  $E$  (eV) y se trazó una recta tangente que intersecta con las abscisas. Como ejemplo se muestra la gráfica del catalizador NiMo/Mg-SBA-15.



De esta gráfica se tomó la parte lineal, y se calculó la ecuación que corresponde a la recta. Con esta ecuación se despejó el valor de la energía de borde cuando  $(F(R)hv)^2$  cuando tiene un valor igual a cero.



$$E_g = \frac{25565}{5055.8} = 5.1 \text{ eV}$$

El mismo procedimiento se siguió para todos los catalizadores preparados.

## Tarjetas del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)

29-351 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database Rad.= 1.54060 Quality: \*

CaMoO <sub>4</sub>		2-theta	Int.	h k l		
Calcium Molybdenum Oxide		18.626	25	1	0	1
Powellite, syn		28.776	100	1	1	2
		31.249	14	0	0	4
		34.331	16	2	0	0
		37.818	4	2	0	2
Rad: CuKα1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp: Diff.						
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:						
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 6 22 (1956)						
Sys: Tetragonal S.G.: I41/a (88)						
a: 5.226	b:	c: 11.43	A:	C: 2.1871		
A:	B:	C:	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 4.26 Dm: SS/FOM: F30=28(.022,49)						
ea: nwb: ey: 1.984 Sign: + 2V:						
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II 1079 (1951)						
Color: Colorless						
Pattern taken at 25 C. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, from CaCl <sub>2</sub> and Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> and annealed at 800 C. Spectroscopic analysis: <0.1% each Al, Fe, K, Si, Na, Sr; <0.01% each Ba, Co, Cr, Li, Mg, Ni, V. D-values = 2.094(I=2), 1.758(I=16), 1.0722(I=2), 1.234(I=1) found on a sample heated at 800-1050 C by Pfoertsch, D., McCarthy, G., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA. Optics are measured on different material. CaO4W type. Wolframite group, scheelite subgroup. PSC: tI24. To replace 7-212. Mwt: 200.02. Volume[CD]: 312.17.						

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
82.438	4	4 2 0	107.448	2	3 2 9	122.124	3	5 0 7
85.950	4	2 2 8	107.908	2	0 0 12	122.407	3	4 4 4
89.724	4	1 1 10	108.290	4	4 3 5	124.352	1	6 0 0
90.569	<1	3 2 7	110.028	4	3 1 10	130.946	2	2 2 12
90.783	4	4 2 4	112.990	1	4 4 0	133.622	2	6 1 3
95.456	2	5 0 1	116.738	3	4 2 8	135.222	2	6 0 4
96.264	4	3 3 6	117.172	5	5 1 6	137.570	2	6 2 0
99.575	6	5 1 2	118.289	1	4 1 9	143.542	1	5 3 6
105.611	4	5 2 1	118.762	1	2 0 12	150.039	2	1 1 14
106.035	4	4 0 8	120.895	4	5 3 2	152.047	4	6 2 4

Strong lines: 3.10/X 1.93/3 4.76/3 1.59/2 2.61/2 2.86/1 1.85/1 1.69/1

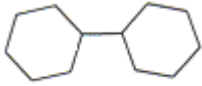
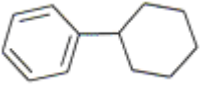
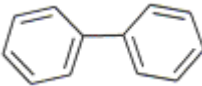
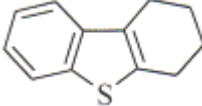
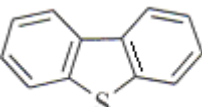
29-193 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database Rad.= 1.54060 Quality: \*

BaMoO <sub>4</sub>		BaO1MoO <sub>3</sub>		2-theta	Int.	h k l		
Barium Molybdenum Oxide				17.340	2	1	0	1
				26.531	100	1	1	2
				27.840	20	0	0	4
				32.066	25	2	0	0
				35.066	4	2	0	2
Rad: CuKα1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:								
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:								
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 7 7 (1957)								
Sys: Tetragonal S.G.: I41/a (88)								
a: 5.5802	b:	c: 12.821	A:	C: 2.2976				
A:	B:	C:	Z: 4	mp:				
Ref: Ibid.								
Dx: 4.946 Dm: SS/FOM: F30=27(.017,66)								
ea: nwb: ey: Sign: 2V:								
Ref:								
Color: Colorless								
Pattern made at 25 C. Sample precipitated from solutions of BaCl <sub>2</sub> and Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , then annealed at 600 C. Spectral analysis showed <0.001% Ag, Cr, Cs, Li, Mn, Sn. Line 1.7402, hkl 107 seen only on a sample heated at 800-1050 C. [Pfoertsch and McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA (1978)]. CaW04 type. PSC: tI24. To replace 8-455. Mwt: 297.27. Volume[CD]: 399.23.								

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
86.898	4	3 3 6	101.067	4	2 0 12	109.595	4	4 4 4
91.128	4	5 1 2	102.675	2	4 4 0	110.150	2	2 2 12
92.227	6	0 0 12	102.952	4	4 2 8	111.827	<1	6 0 0
94.111	4	4 0 8	104.517	4	5 1 6	114.073	2	3 3 10
95.907	4	3 1 10	108.946	2	5 3 2			

Strong lines: 3.36/X 2.10/3 2.79/3 1.70/3 3.20/2 1.88/2 1.68/1 1.97/1

## PRODUCTOS Y REACTIVOS DE LA REACCION DE DBT

ESTRUCTURA	NOMBRE DEL COMPUESTO	NOMBRE ABREVIADO
<b>Productos</b>		
	Diciclohexilo	DCH
	Ciclohexilbenceno	CHB
	Bifenilo	BF
	Tetrahidrodibenzotiofeno	THDBT
<b>Reactivos</b>		
	Dibenzotiofeno	DBT

### Cálculo de la constante de velocidad

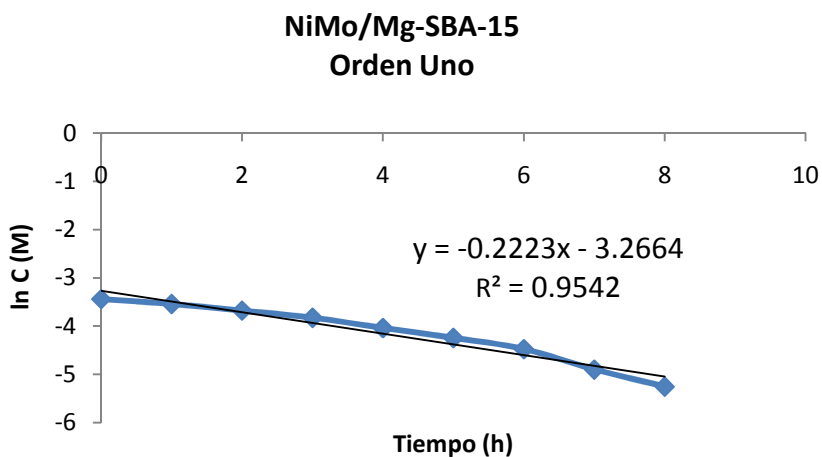
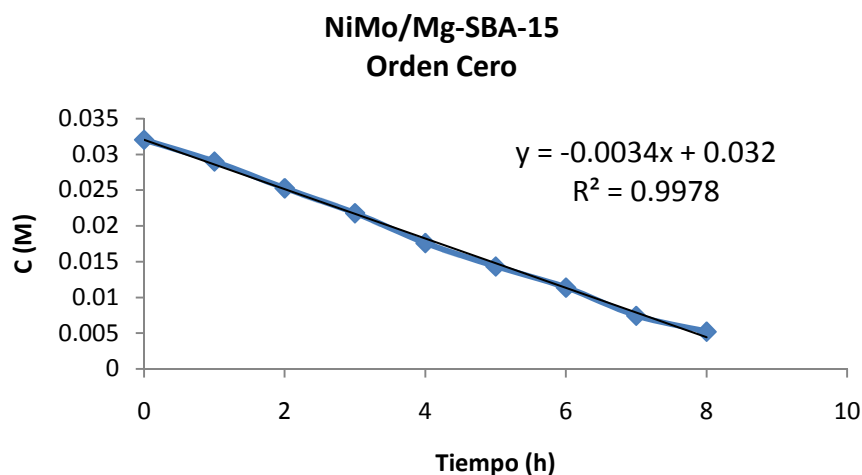
La constante de velocidad  $k$  se calculó por medio del método integral para orden cero y uno. Para evaluar si la reacción es de orden cero se graficó la siguiente ecuación:

$$C_t = -k_0 t + C_0$$

Para evaluar si la reacción es de orden uno se graficó lo siguiente:

$$\ln C_t = -k_1 t + \ln C_0$$

Como ejemplo se presentan las gráficas del catalizador NiMo/Mg-SBA-15.



En este caso el catalizador NiMo/SBA-15 se ajustó mejor a una reacción de orden cero.