

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Ni-Mo/MCM-
Al₂O₃: EFECTO DEL SOLVENTE EN LA DISPERSIÓN DE LAS FASES
ACTIVAS”**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

I.Q. DIANA ISELA SANCHEZ ALVARADO

DIRECTORES DE TESIS:

DRA. REBECA SILVA RODRIGO

DR. ALFREDO GUEVARA LARA

CD. MADERO, TAMPS., MEX.

MARZO DE 2012



SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
 DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
 INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

SECRETARÍA DE
 EDUCACIÓN PÚBLICA

Cd. Madero, Tam., a **24 de Enero de 2012.**

OFICIO No.: U1.026/12
 AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
 DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
 ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESION
 DE TESIS

**C. ING. DIANA ISELA SÁNCHEZ ALVARADO
 PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NiMo/MCM-Al₂O₃: EFECTO DE SOLVENTE EN LA DISPERSIÓN DE LAS FASES ACTIVAS"

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
"Por mi Patria y por mi Bien"

M. P. María Yolanda Chávez Cinco
M. P. MARIA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



S.E.P.
 DIVISION DE ESTUDIOS
 DE POSGRADO E
 INVESTIGACION
 I T C M

c.c.p.- Minuta
 Archivo



Ave. 1º. de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
 Tels. (833) 3 57 48 20, Fax: (833) 357 48 20, Ext. 1002, email: itcm@itcm.edu.mx
 www.itcm.edu.mx



RESUMEN

Como una aportación para la disminución en el contenido de S en combustibles, el presente trabajo de investigación se enfocó hacia la síntesis y caracterización de una serie de catalizadores de NiMo soportados en sólidos mesoporosos MCM41 modificados con γ -Al₂O₃ con una relación molar de Si/Al= 10, 25 y 50. A fin de estudiar la interacción Ni-Mo-soporte, los soportes se impregnaron con soluciones de pH=7 y pH=9. Estos catalizadores se evaluaron en la hidrodesulfuración de un diesel ideal compuesto de dibenzotiofeno en n-heptano. El análisis de potencial-Z mostró que el pH neto superficial de la MCM41 no se modificó con la adición de la γ -Al₂O₃, solo en el caso de la AM50 de 4.6 a 3.2. Los isothermas de adsorción-desorción de N₂ permitieron concluir que los soportes presentaron una estructura mesoporosa. Estos resultados, en combinación con los resultados de Difracción de rayos X de ángulo bajo, sugirieron que la pared de la MCM41 es más grande con la adición de la γ -Al₂O₃. Mediante espectroscopía de Infrarrojo (IR) se observó la presencia de los grupos funcionales de los soportes de la γ -Al₂O₃ y la MCM41, también se corroboró la incorporación de la γ -alúmina dentro de la MCM41. Por adsorción de piridina en FTIR se evaluaron los sitios ácidos de los catalizadores de la MCM41 y γ -alúmina. A partir de la espectroscopía Raman y Reflectancia difusa UV-Vis se observaron las especies de Mo₈O₂₆⁴⁻ y Mo₇O₂₄⁶⁻, [Ni²⁺4O²⁻] y [Ni²⁺6O²⁻]. Después de calcinar se determinó que una impregnación a pH= 9 favoreció la interacción Ni-Mo sobre Ni-soporte. En Absorción Atómica se pudieron corroborar los porcentajes en pesos reales de níquel y molibdeno contenidos en los catalizadores. La hidrodesulfuración de dibenzotiofeno mostró que la adición de Al favoreció la actividad catalítica, sugiriendo la ruta de desulfuración directa sobre la de hidrogenación.

ABSTRACT

As a contribution in the decrease of the content of S in fuels, the present research work is focused on the synthesis and characterization of a series of NiMo catalysts supported on solid mesoporous MCM41 modified with γ -Al₂O₃ with molar relations of Si/Al= 10, 25 and 50. In order to study the interaction of Ni-Mo/support, the supports were impregnated with solutions of pH=7 and pH=9. These catalysts were evaluated in the hydrodesulfurization of an ideal diesel composed of dibenzothiophene in n-heptane. The analysis of potential-Z showed that the superficial pH of the MCM41 was not modified by the addition of γ -Al₂O₃, only in case of AM50 that varied from 4.6 to 3.2. The N₂ isotherms of adsorption - desorption allowed to conclude that the supports presented a mesoporous structure. These results, in combination with the results of Diffraction of X-rays of low angle, suggested that the wall of the MCM41 becomes thicker with the addition of γ -Al₂O₃. Through Infrared spectroscopy (IR) it was observed the presence of the functional groups of the supports of γ -Al₂O₃ and the MCM41, also the incorporation of γ -alumina inside the MCM41 structure was corroborated. From the adsorption of pyridine by FTIR were evaluated the acid sites of MCM41 and γ -alumina catalysts. With Raman spectroscopy and Diffuse reflectance UV-Vis were observed the species of Mo₈O₂₆⁴⁻ and Mo₇O₂₄⁶⁻, [Ni²⁺4O²⁻] and [Ni²⁺6O²⁻]. After calcination it was determined that the impregnation at pH = 9 favored the interaction of Ni-Mo over Ni-support. By Atomic Absorption it was possible to corroborate the actual weight percentages of nickel and molybdenum contained in the catalysts. The hydrodesulfurization of dibenzothiophene showed that Al addition favored the catalytic activity, suggesting the route of direct desulfurization over that of hydrogenation.

ÍNDICE

Contenido		Página
RESUMEN		
ABSTRACT		
Índice de figuras		iv
Índice de tablas		x
INTRODUCCIÓN		1
CAPÍTULO 1	FUNDAMENTO TEÓRICO	5
1.1.	Hidrotratamiento.....	5
1.2.	Procesos comerciales de Hidrotratamiento para combustibles.....	5
1.3.	Hidrodesulfuración.....	6
1.4.	Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.....	9
1.5.	Catalizadores comerciales.....	11
1.6.	Nuevos catalizadores.....	12
1.7.	Estructuras Ni–Mo–S.....	14
1.8.	Efecto de las propiedades del soporte y del promotor.....	16
1.9.	Materiales mesoporosos.....	17
1.10.	MCM-41.....	18
1.11.	Alúmina (Al ₂ O ₃).....	20
1.12.	Método SOL-GEL.....	22
1.13.	Bibliografía.....	25
CAPÍTULO 2	ANTECEDENTES	27
CAPÍTULO 3	METODOLOGÍA	30
3.1.	Síntesis de la MCM41.....	30
3.2.	Síntesis del soporte γ -Alúmina (Método SOL-GEL).....	32
3.3.	Síntesis del soporte /MCM41-Al.....	35
3.4.	Impregnación de las fases activas NiMo al soporte MCM41/Al.....	37

3.5.	Caracterización fisicoquímica.....	41
3.5.1.	Adsorción Física de Nitrógeno.....	42
3.5.2.	Potencial-Z.....	43
3.5.3.	Difracción de Rayos X (DRX).....	43
3.5.4.	Espesor de Pared (δ).....	44
3.5.5.	Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	45
3.5.6.	Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD-UV-Vis).....	45
3.5.7.	Espectroscopia Raman.....	47
3.5.8.	Adsorción de Piridina por FTIR.....	47
3.5.9.	Absorción Atómica.....	48
3.5.10.	Evaluación de la Actividad Catalítica.....	49
3.5.10.1.	Sulfuración del catalizador.....	49
3.5.10.2.	Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno.....	50
3.6.	Bibliografía.....	54
CAPÍTULO 4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
4.1.	Absorción Atómica.....	55
4.1.1.	Catalizadores.....	55
4.2.	Propiedades Estructurales (Difracción de Rayos X).....	56
4.2.1	Soportes.....	56
4.2.2.	Catalizadores.....	60
4.3.	Potencial – Z.....	61
4.3.1.	Soportes.....	61
4.4.	Adsorción Física de Nitrógeno.....	63
4.4.1.	Soportes.....	63
4.4.2.	Catalizadores.....	67
4.5.	Espesor de pared.....	71
4.5.1.	Soportes.....	71
4.5.2.	Catalizadores.....	72

4.6.	Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	73
4.6.1.	Soportes.....	73
4.7.	Caracterización Superficial. Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD-UV-Vis).....	75
4.7.1.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD-UV-Vis) de las soluciones de impregnación.	75
4.7.2.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD-UV-Vis) de catalizadores óxidos de Ni-Mo soportados en MCM41-Al ₂ O ₃	77
4.8.	Caracterización Superficial. Espectroscopía Raman.....	87
4.8.1.	Espectroscopía Raman de las soluciones acuosas de impregnación.....	87
4.8.2.	Espectroscopía Raman de catalizadores óxidos de Ni-Mo soportados en MCM41/Al ₂ O ₃	89
4.9.	Adsorción de Piridina por FTIR.....	100
4.9.1.	Catalizadores.....	100
4.10.	Evaluación de la Actividad Catalítica.....	106
4.10.1.	Catalizadores.....	107
4.10.1.1	Velocidad de Reacción.....	107
4.10.1.2	Energía de Activación.....	111
4.10.1.3	Efecto promotor de Ni.....	117
4.10.1.4	Conversión del Dibenzotiofeno (DBT).....	118
4.10.1.5	Selectividad.....	119
4.11.	Bibliografía.....	127
CAPÍTULO 5	CONCLUSIONES	128
ANEXOS		131

INDICE DE FIGURAS

Figura	Contenido	Página
1.1	Proceso típico de hidrodesulfuración (HDS).....	9
1.2.	Vías de reacción de la HDS de dibenzotiofeno.....	10
1.3.	Representación esquemática de la orientación de los cúmulos de MoS ₂ en los soportes.....	15
1.4.	Representación esquemática de las morfologías de los MoO _x y estructuras “NiMoS” después de la Sulfuración.....	16
1.5.	Difractogramas de rayos X y estructuras propuestas para: MCM41, MCM48 y MCM50.....	18
1.6.	Estructura hexagonal de la MCM-41.....	19
1.7.	Método Sol-Gel.....	24
3.1.	Diagrama de la síntesis de la MCM41.....	32
3.2.	Diagrama de la síntesis de la γ-Alúmina por método Sol-Gel.....	35
3.3.	Diagrama de la síntesis de la MCM41/Al.....	37
3.4.	Diagrama de la síntesis del método de impregnación de los soportes.....	39
3.5.	Poros hexagonales de la MCM41 con sus respectivos planos y distancias.....	44
3.6.	Proceso de Sulfuración del catalizador.....	50
3.7.	Proceso para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.....	52
4.1.	Difractograma de la MCM41 y del soporte AM10 en la escala de 0.5 a 7° en 2θ.....	57
4.2.	Difractograma de la MCM41 y de los soportes AM25, AM50 en la escala de 0.5 a 7° en 2θ.....	58

4.3.	a) Difractograma de los soportes AMx en la escala de 10 a 65° en 2θ y b) Ampliación de a).....	59
4.4.	Difractograma de catalizadores Al ₂ O ₃ en la escala de 0 a 80° en 2θ.....	60
4.5.	Difractograma de catalizadores MCM41, AM25 y AM50 en la escala de 4 a 70° en 2θ.....	61
4.6.	Potencial-Z en función del pH.....	62
4.7.	a) Isotherma adsorción-desorción Al ₂ O ₃ y b) Distribución de tamaño de poro.....	63
4.8.	a) Isotherma adsorción-desorción MCM41 y b) Distribución de tamaño de poro.....	64
4.9.	a) Isotherma adsorción-desorción AM10 y b) Distribución de tamaño de poro.....	65
4.10.	a) Isotherma adsorción-desorción AM25 y b) Distribución de tamaño de poro.....	65
4.11.	a) Isotherma adsorción-desorción AM50 y b) Distribución de tamaño de poro.....	66
4.12.	a) Isotherma adsorción-desorción Al ₂ O ₃ y b) Distribución de tamaño de poro.....	67
4.13.	a) Isotherma adsorción-desorción MCM41 y b) Distribución de tamaño de poro.....	68
4.14.	a) Isotherma adsorción-desorción AM10 y b) Distribución de tamaño de poro.....	68
4.15.	a) Isotherma adsorción-desorción AM25 y b) Distribución de tamaño de poro.....	69
4.16.	a) Isotherma adsorción-desorción AM50 y b) Distribución de tamaño de poro.....	70
4.17.	Espectro IR de soporte Al ₂ O ₃	73

4.18.	Espectro IR de soporte MCM41.....	74
4.19.	Espectros IR de soportes AM.....	75
4.20.	Espectros de absorbancia visible (300-1100 nm) de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH, a T=25 °C.....	76
4.21.	Espectros de absorbancia visible de Al ₂ O ₃ secos a 80 °C.....	78
4.22.	Espectros de absorbancia visible de Al ₂ O ₃ calcinados a 400°C.....	79
4.23.	Espectros de Reflectancia Uv-visible de MCM41 secos a 80 °C.....	80
4.24.	Espectros de Reflectancia difusa Uv-visible de MCM41 calcinados a 400 °C.....	81
4.25.	Espectros de Reflectancia difusa Uv-visible de AM10 secos a 80 °C.....	82
4.26.	Espectros de Reflectancia difusa Uv-visible de AM10 calcinados a 400 °C.....	83
4.27.	Espectros de Reflectancia difusa Uv-visible de AM25 secos a 80 °C.....	84
4.28.	Espectros de Reflectancia difusa Uv-visible de AM25 calcinados a 400 °C.....	85
4.29.	Espectros de Reflectancia difusa Uv-visible de AM50 secos a 80 °C.....	86
4.30.	Espectros de Reflectancia difusa Uv-visible de AM50 calcinados a 400 °C.....	87
4.31.	Espectros Raman de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH, a T= 25 °C.....	88

4.32.	Espectros Raman de Al ₂ O ₃ a pH=7 y pH=9 secos a 80 °C.....	89
4.33.	Espectros Raman de Al ₂ O ₃ a pH=7 y pH=9 calcinados a 400 °C.....	90
4.34.	Espectros Raman de MCM41 a pH=9 secos a 80 °C.....	91
4.35.	Espectros Raman de MCM41 a pH=9 calcinados a 400 °C.....	92
4.36.	Espectros Raman de MCM41 a pH=7 secos a 80 °C.....	93
4.37.	Espectros Raman de MCM41 a pH=7 calcinados a 400 °C.....	94
4.38.	Espectros Raman de AM10 a pH=7 y pH=9 secos a 80 °C.....	95
4.39.	Espectros Raman de AM10 a pH=7 y pH=9 calcinados a 400 °C.....	96
4.40.	Espectros Raman de AM25 a pH=7 y pH=9 secos a 80 °C.....	97
4.41.	Espectros Raman de AM25 a pH=7 y pH=9 calcinados a 400 °C.....	98
4.42.	Espectros Raman de AM50 a pH=7 y pH=9 secos a 80 °C.....	99
4.43.	Espectros Raman de AM50 a pH=7 y pH=9 calcinados a 400 °C.....	100
4.44.	Espectros IR de piridina NiMo/Al ₂ O ₃ /pH=7.....	101
4.45.	Acidez y sitios ácidos de NiMo/Al ₂ O ₃ /pH=9.....	102
4.46.	Espectros IR de piridina NiMo/MCM41/pH=7.....	103
4.47.	Espectros IR de piridina NiMo/MCM41/pH=9.....	103
4.48.	Acidez y sitios ácidos de NiMo/Al ₂ O ₃ /pH=7.....	104
4.49.	Acidez y sitios ácidos de NiMo/Al ₂ O ₃ /pH=9.....	104
4.50.	Acidez y sitios ácidos de NiMo/MCM41/pH=7.....	105

4.51.	Acidez y sitios ácidos de NiMo/MCM41/pH=9.....	105
4.52.	Velocidad de reacción de catalizadores a pH=7 a temperatura de 300 °C.....	108
4.53.	Velocidad de reacción de catalizadores a pH=9 a temperatura de 300 °C.....	110
4.54.	Velocidad de reacción de catalizadores a pH=7 y pH=9 a temperatura de 300 °C.....	111
4.55.	Gráfica de Arrhenius de catalizadores a pH=7.....	112
4.56.	Energía de activación de catalizadores impregnados a pH=7.....	113
4.57.	Gráfica de Arrhenius de catalizadores a pH=9.....	114
4.58.	Energía de de activación de catalizadores impregnados a pH=9.....	115
4.59.	Energía de de activación de catalizadores impregnados a pH=7 y pH=9.....	116
4.60.	Conversión de los catalizadores impregnados a pH=7 y pH=9 a temperatura de 300 °C.....	119
4.61.	Selectividad NiMo/MCM41/pH=7 a temperaturas de 300-330 °C.....	120
4.62.	Selectividad NiMo/AM10/pH=7 a temperaturas de 300-330 °C.....	120
4.63.	Selectividad NiMo/AM25/pH=7 a temperaturas de 300-330 °C.....	121
4.64.	Selectividad NiMo/AM50/pH=7 a temperaturas de 300-330 °C.....	121
4.65.	Selectividad de catalizadores a pH=7 a temperaturas de 300 °C.....	122
4.66.	Selectividad NiMo/MCM41/pH=9 a temperaturas de 300-330 °C.....	123

4.67.	Selectividad NiMo/AM10/pH=9 a temperaturas de 300-330 °C.....	124
4.68.	Selectividad NiMo/AM25/pH=9 a temperaturas de 300-330 °C.....	124
4.69.	Selectividad NiMo/AM50/pH=9 a temperaturas de 300-330 °C.....	125
4.70.	Selectividad de catalizadores a pH=9 a temperaturas de 300 °C.....	126

INDICE DE TABLAS

Tabla	Contenido	Página
1.1.	Reactividades de compuestos organoazufrados, a T = 300 °C y P = 71atm, catalizador CoMo/Al ₂ O ₃ y solvente n-hexadecano.....	7
3.1.	Nomenclatura y descripción de los sólidos a sintetizar.....	36
3.2.	Composiciones molares de los soportes.....	36
3.3.	Descripción y nomenclatura de los catalizadores.....	39
3.4.	Tiempos de retención de cromatografía de gases de los productos de la reacción modelo de HDS de DBT.....	52
4.1.	Resultados obtenidos de Ni y Mo teórico y real.....	55
4.2.	Propiedades Texturales de los soportes.....	66
4.3.	Propiedades Texturales de los catalizadores.....	71
4.4.	Distancias Interplanares de los soportes.....	71
4.5.	Espesor de pared de los soportes.....	72
4.6.	Velocidad de reacción de catalizadores a pH=7 a temperatura de 300 °C.....	108
4.7.	Velocidad de reacción de catalizadores a pH=9 a temperatura de 300 °C.....	109
4.8.	Velocidad de reacción de catalizadores a pH=7 y pH=9 a temperatura de 300 °C.....	110
4.9.	Energía de activación de catalizadores a pH=7.....	113
4.10.	Energía de activación de catalizadores a pH=9.....	114
4.11.	Energía de activación de catalizadores a pH=7 y pH=9.....	116
4.12.	Energía de activación de catalizadores con mayor actividad a pH=7 y pH=9.....	117

4.13.	Conversión de los catalizadores impregnados a pH=7 y pH=9 a temperatura de 300 °C.....	118
4.14.	Selectividad y velocidad de reacción de los catalizadores a pH=7 y a T=300 °C.....	123
4.15.	Selectividad y velocidad de reacción de los catalizadores a pH=9 y a T=300 °C.....	126

INTRODUCCIÓN

El aire que se respira está contaminado por altos niveles de partículas en suspensión y por el dióxido de azufre entre otras sustancias. Las gasolinas y el diesel que contienen azufre, arrojan al aire material particulado (trociitos microscópicos de carbón de distintos tamaños, las más pequeñas flotan en el aire y al respirarse es inhalada por los pulmones) y dióxido de azufre muy perjudicial para la salud. Este gas, al mezclarse con el agua, se convierte en ácido sulfúrico, causando la lluvia y neblina ácida que afecta la agricultura, daña edificios y monumentos, etc.

A nivel mundial, las normas ambientales se han vuelto más estrictas para reducir al máximo el contenido de azufre permisible en la gasolina y diesel. Esto obliga a que las refinerías, diseñen e implementen nuevos procesos en la refinación de crudos como los denominados de hidrotratamiento (HDT), en donde su principal objetivo es eliminar compuestos nitrogenados (hidrodesintegración, HDN), azufrados (hidrodesulfuración, HDS), aromáticos (hidrodesaromatización, HDA) y metales (hidrodesmetalización, HDM) en condiciones muy severas de presión (0.5 a 80 MPa) y temperatura (250 y 430 °C) en presencia de un catalizador.

Para lograr el nivel de azufre en el diesel implantado por las legislaciones ambientales es necesario eliminar los compuestos que no son reactivos como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) y que no eliminan los catalizadores actuales de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[1], la reducción de este tipo de compuestos representa alcanzar el nivel de azufre permitido. Para poder eliminarlos se requiere que los catalizadores basados en MoS_2 promovidos por níquel alcancen su máximo en la dispersión y promoción de sus sitios activos catalíticos.

Por lo tanto, se requiere que en los próximos años la industria de la refinación busque nuevas alternativas tecnológicas, nuevos sistemas catalíticos, así como la modificación de sus modos tradicionales de operación a fin de satisfacer las normas

ambientales vigentes y producir combustibles limpios. La modificación de sistemas catalíticos lleva al requerimiento de catalizadores de HDT más activos, selectivos y más resistentes al envenenamiento.

Para ello, la síntesis de nuevos catalizadores, se propondrá como una aportación para ayudar a la disminución de contaminantes azufrados en combustibles. La MCM-41 ha sido reportada como soporte de catalizadores NiMo ^[2], NiW ^[3], NiP₂, MoP, CoMo ^[4] y Mo. Estos catalizadores se han reportado más activos en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno que sus similares soportados en Al₂O₃. Sin embargo, la baja estabilidad estructural de la MCM-41 limita su uso industrial como soporte. Silva y col. ^[5] reportan que la adición de Al₂O₃ estabiliza la estructura de la MCM-41, pero no se obtiene el efecto promotor del Ni.

Por lo cual, en este trabajo se estudia el efecto de la adición de γ -Al₂O₃ preparada por el método sol-gel sobre la actividad de catalizadores NiMo/MCM41/Al en la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno. A fin de obtener un mejor efecto promotor del Ni se estudia el efecto del pH de impregnación.

Justificación.

Las gasolinas mexicanas provienen principalmente de crudos como la mezcla maya, el cual presenta grandes porcentajes de azufre y difícilmente los catalizadores industriales actuales son capaces de eliminar por completo los componentes azufrados que contienen.

La norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 indica un máximo de 80 ppm en contenido de azufre en diesel y gasolina ^[6]. Para llegar a esta concentración se requieren de catalizadores que eliminen compuestos azufrados tales como el dibenzotiofeno y el 4,6 dimetil-dibenzotiofeno.

Una alternativa viable es el estudio de catalizadores en donde la fase activa y el soporte se orienten principalmente a la remoción de azufre en reacciones de HDS.

Se desea probar una nueva generación de catalizadores enfocados a reacciones de HDS y estudiar su efectividad en la eliminación de azufre incorporando el aluminio en estructuras mesoporosas como la MCM41. Por tal motivo, se sintetizaron soportes de MCM41 con una relación molar Si/Al= 10, 25 y 50.

A fin de estudiar la interacción Ni-Mo-soporte, los soportes se impregnaron con soluciones de Ni y Mo a pH= 7 y pH=9, respectivamente. Mediante algunas técnicas de caracterización pueden estudiarse las especies superficiales de óxidos de Ni y Mo, ya que proporcionan detalles acerca de la estructura molecular. Por medio de la evaluación catalítica se probaron los catalizadores.

Hipótesis.

-La incorporación de Al_2O_3 a la MCM41 mejorará la estabilidad de la MCM41 y el efecto promotor del Ni.

-La modificación de pH de la solución de impregnación mejorará la dispersión metálica en las fases activas sobre el soporte.

Objetivos.

Objetivo general

Desarrollar catalizadores de Ni-Mo soportados en MCM41-Al altamente activos en la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno.

Objetivos específicos

- ✚ Evaluar el efecto de la adición de Al_2O_3 preparada por el método Sol-Gel sobre la estabilidad de la MCM41 para obtener un soporte de MCM41-Al para Hidrodesulfuración.
 - ✚ Estudiar la estabilidad de los soportes sintetizados después de la incorporación de NiMo.
 - ✚ Estudiar el efecto del pH de la solución de impregnación sobre las especies superficiales de NiMo.
 - ✚ Estudiar el efecto del soporte y el pH de la solución de impregnación en la actividad catalítica: efecto promotor del Ni.
-
-

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. Hidrotratamiento.

El Hidrotratamiento (HDT) es un grupo importante de procesos de la refinación del petróleo, que comprenden la purificación y la hidroconversión de las fracciones de petróleo alimentadas en este tipo de industria, y sobre los cuales diversos grupos de investigadores en catálisis heterogénea han trabajado por más de 40 años. ^[7] El término hidrotratamiento se usa comúnmente para referirse a la eliminación de heteroátomos, principalmente azufre y nitrógeno (HDN), sin alterar las propiedades de los combustibles.

1.2. Procesos comerciales de Hidrotratamiento para combustibles.

En las refinerías la mayor parte de los productos obtenidos en el proceso de destilación primaria se someten a hidrotratamiento para eliminar principalmente azufre y nitrógeno. Estos procesos son:

- Hidrogenación, para disminuir compuestos aromáticos.
- Hidrodenitrogenación (HDN), para eliminar compuestos nitrogenados.
- Hidrodesulfuración (HDS), con la que se reducen los compuestos azufrados.

En el proceso de hidrodesulfuración, la reactividad de las moléculas con azufre depende de su tamaño y de la estructura de los compuestos que se van a desulfurar, este proceso es realizado con H_2/H_2S en condiciones de $P = 3 - 20$ MPa y $T > 350$ °C, en presencia de un catalizador, generalmente, sulfuros de Co(Ni)-

Mo(W) soportados en alúmina. Estos procesos hoy en día se han convertido en una necesidad. Cálculos reportados revelan que debe aumentarse 7 veces la actividad de los catalizadores actuales, para disminuir el contenido de azufre de 500 a 0.1 ppm en gasolina y diesel ^[8].

1.3. Hidrodesulfuración.

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso destinado a eliminar el azufre (que es una impureza contaminante) que se encuentra en las fracciones del petróleo, luego de diversos procesos, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reformado, o desintegración catalítica.

Este proceso tiene como principal propósito remover el azufre de las fracciones nafta y pesadas para minimizar las emisiones de óxidos de azufre de las refinerías y plantas energéticas.

Las recientes investigaciones se han orientado hacia los compuestos dibenzotiofénicos, porque éstos son los menos reactivos durante el proceso de refinación de los combustibles fósiles ^[9].

La HDS catalítica de petróleo crudo en una refinería se realiza típicamente en la fase líquida con una temperatura alrededor de 340 °C, con una presión parcial de hidrógeno de 25–40 atm y con una *velocidad espacial LHSV (liquid hourly space velocity)* entre 1.5 – 4 h⁻¹.

El proceso convencional de HDS es usualmente llevado a cabo sobre catalizadores sulfurados CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃. El nivel de desulfuración, actividad y selectividad dependen de las propiedades del catalizador que se usa en específico (concentración de sustancias activas, propiedades del soporte, ruta de síntesis), las condiciones de reacción (temperatura, presión parcial del hidrógeno y

ácido sulfhídrico), naturaleza y concentración de los compuestos azufrados presentes en el flujo de alimentación, así como el diseño del reactor y del proceso [10].

La HDS de compuestos organoazufrados es exotérmica y esencialmente es irreversible bajo condiciones industriales, $T = 300 - 425\text{ °C}$ y $P = 30 - 170\text{ atm}$.

Los datos termodinámicos reportados indican que la HDS de DBT para producir bifenilo es favorecida a temperaturas empleadas industrialmente y es exotérmica ($\Delta H^\circ = 66.94\text{ Kcal/mol}$).

En la tabla 1.1 se muestran las reactividades de algunos compuestos organoazufrados reportadas como constantes de pseudo-primer orden a 300 °C y 71 atm , usando $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ como catalizador y n-hexadecano como disolvente [11].

Tabla 1.1. Reactividades de compuestos organoazufrados, a $T = 300\text{ °C}$ y $P = 71\text{ atm}$, catalizador $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ y solvente n-hexadecano [12].

Compuesto organoazufrado	Constante de pseudo-primer orden L/(g de catalizador)
Tiofeno	1.38×10^{-3}
Benzotiofeno	8.11×10^{-4}
Dibenzotiofeno	6.11×10^{-5}

Todos los compuestos descritos se convirtieron en hidrocarburos, por lo que Girgis y colaboradores [12] concluyeron que la relación de conversión es igual a la relación del azufre removido de los reactivos, además de que los compuestos que contienen un anillo son más reactivos que los que contienen dos anillos.

Kilanowski ^[13] encontró que bajo condiciones de $P = 1 \text{ atm}$, $T = 450 \text{ °C}$ y empleando $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ como catalizador, las reactividades son aproximadamente iguales para el tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno. Van Pargs ^[13], por su parte reportó que con condiciones de 59 atm y con reactivos en su fase de vapor, el tiofeno tiene menos reactividad que el benzotiofeno y que éste a su vez presenta reactividad similar a la del DBT. Con tales diferencias en los resultados obtenidos, se ha sugerido que las reactividades en la HDS dependen fuertemente de las condiciones de reacción. La transformación de DBT en la HDS está en función de muchas variables, incluyendo las concentraciones de reactivos y productos orgánicos, de hidrógeno y de ácido sulfhídrico ^[11].

En la figura 1.1 se muestra esquemáticamente el proceso típico de HDS, que consiste en presurizar una mezcla de hidrocarburos, hidrógeno recirculado e hidrógeno fresco, hasta la presión de operación. Simultáneamente, la mezcla se calienta en un horno hasta la temperatura de operación y se alimenta al reactor de lecho empacado, el cual contiene el catalizador. El efluente del reactor pasa a través de un intercambiador de calor para ser enfriado por la corriente de alimentación. Después de ser enfriados, los productos de reacción se separan en gas y líquido, empleando un separador a alta presión y un separador a baja presión. Los productos líquidos se separan por destilación fraccionaria. La corriente de gas es rica en hidrógeno, el cual se recircula después de que se remueve el ácido sulfhídrico.

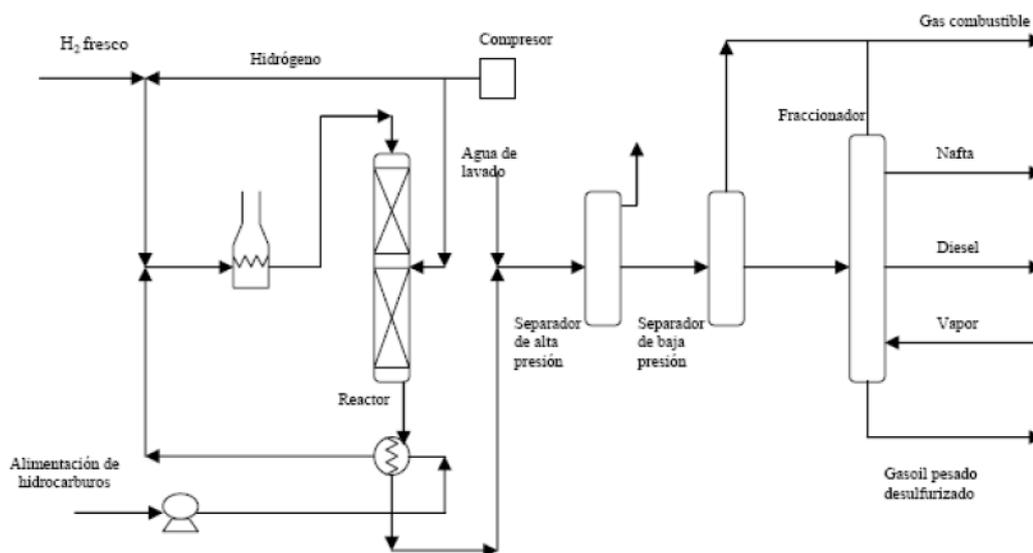


Figura 1.1. Proceso típico de hidrodesulfuración (HDS) [14].

1. 4. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

La dificultad de las reacciones de HDS profunda está relacionada con el carácter refractario de las moléculas azufradas presentes. Mientras más compleja es una molécula, es más refractaria y por ende menos reactiva. Esta reactividad en HDS decrece al aumentar el tamaño de la molécula y varía dependiendo de los grupos sustituyentes. La clasificación de reactividad de los compuestos azufrados se basa en observaciones experimentales e información de la literatura.

El 4-MDBT y el 4,6-DMDBT son compuestos modelo para realizar estudios en reacciones de HDS, por ser los compuestos más difíciles de eliminar representan razonablemente bien la HDS profunda. De acuerdo con varios autores, los grupos metilo en las posiciones 4 y 6 en las moléculas dialquildibenzotiofénicas, crean una pantalla estérica sobre el átomo de azufre, la cual impide que interactúe libremente el átomo de azufre con los sitios activos del catalizador.

La HDS de compuestos tiofénicos procede a través de dos vías de reacción (figura 1.2a), es importante mencionar que cada ruta depende de la molécula modelo que se vaya a utilizar para la reacción de HDS. La primera es la hidrogenólisis, en la que el átomo de azufre es directamente removido de la molécula. La segunda ruta es la hidrogenación (figura 1.2b), en la que el anillo aromático es hidrogenado y subsecuentemente es removido el átomo de azufre. Ambas rutas ocurren en paralelo empleando diferentes sitios activos de la superficie del catalizador ^[11].

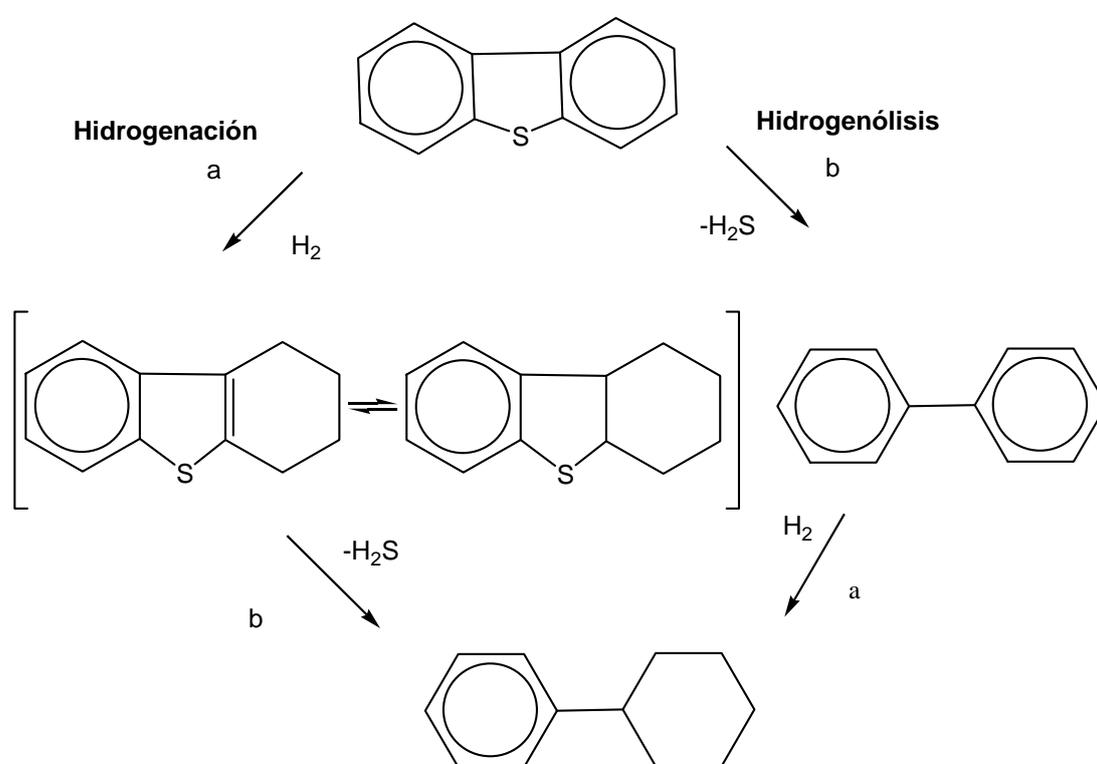


Figura 1.2. Vías de reacción de la HDS de dibenzotiofeno ^[11].

La reacción toma lugar a través de dos rutas paralelas, una dirigida hacia productos del tipo bifenilo y designado como “desulfuración directa” (DDS), la otra dirigida hacia productos del tipo ciclohexilbenzeno y designado como “hidrogenación” (HYD).

La ruta de reacción que predomina depende de la naturaleza de los compuestos azufrados, las condiciones de reacción y el catalizador empleado. Bajo las mismas condiciones de reacción, el dibenzotiofeno reacciona preferentemente por la vía de la hidrogenólisis, mientras que para dibenzotiofenos alquilados en las posiciones 4 y 6 ambas rutas son significativas ^[10].

La selectividad de la hidrogenación de DBT es mayor cuando la concentración de ácido sulfhídrico es mayor, así como la selectividad final depende de la composición del catalizador, como lo mencionó Houalla ^[15] al encontrar conversiones tres veces más altas con NiMo/Al₂O₃ que con CoMo/Al₂O₃. Bhide ^[11] propuso que la hidrogenación de DBT es mayor a altas presiones al aumentar el consumo de H₂ en la HDS.

Las cinéticas para la hidrogenólisis del DBT corresponden a un mecanismo Langmuir-Hinshewood, donde el paso limitante es una reacción en la superficie en la que el H₂ es adsorbido en un tipo de sitio y el DBT en otro ^[12].

La diferencia entre la hidrogenólisis e hidrogenación del DBT es consistente con la noción de que las dos reacciones toman lugar en diferentes tipos de sitios catalíticos.

1.5. Catalizadores comerciales.

Los catalizadores para hidrotratamiento contienen sulfuros de molibdeno como fases activas, promovidos por Ni y/o Co y casi exclusivamente γ -Al₂O₃ como soporte. También se emplean silica y aluminosilicatos, pero presentan baja actividad comparada con la γ -Al₂O₃, esto es, debido probablemente a la baja dispersión de los óxidos de Mo, Ni y Co, ocasionada por la poca interacción con el soporte.

Los catalizadores convencionales CoMo son mejores para la desulfuración vía hidrogenólisis, ya que su velocidad de hidrogenación es relativamente lenta, y como resultado se consume muy poco hidrógeno. Esto hace a los catalizadores CoMo atractivos para HDS de corrientes de hidrocarburos insaturados como la nafta FCC. En contraste, los catalizadores NiMo poseen alta actividad para la hidrogenación, por lo tanto son preferibles para HDS de corrientes que requieren hidrogenación extensiva ^[10].

1.6. Nuevos catalizadores.

La hidrodesulfuración es una reacción catalizada heterogéneamente. Los sulfuros de metal soportados se han encontrado ser los mejores catalizadores para la reacción de HDS. Los sulfuros de molibdeno y de tungsteno son catalizadores activos en la reacción de HDS.

Hoy en día, principalmente los catalizadores basados en molibdeno se utilizan en los procesos conectados con remoción de azufre. Se han probado diversos promotores encontrando que el níquel y el cobalto dan gran realce en la actividad hacia productos deseados. El soporte alúmina tiene un papel muy importante en la actividad y la estabilidad del catalizador de HDS así como la fase gamma es la más conveniente para la operación.

La necesidad de gasolinas con niveles muy bajos de azufre requiere de eliminar todos los compuestos azufrados de las corrientes que contribuyen a su formación. La mayoría del azufre contenido en las gasolinas proviene de las naftas FCC, las cuales contienen un alto número de olefinas, y que a su vez tienen un alto número de octano.

La eliminación de los compuestos azufrados de las naftas es difícil, por lo que es necesario un proceso de HDS muy severo y cuando éste se lleva a cabo se origina una saturación significativa de las olefinas presentes en el flujo, lo que conlleva a una reducción del octanaje. Por lo que, se debe realizar una hidrodesulfuración profunda, pero por otro se debe de reducir la pérdida de octanaje que ocurre simultáneamente con el aumento de la función de hidrogenación que realiza el catalizador. Claramente, esto apunta a la necesidad de sintetizar nuevos catalizadores selectivos para HDS, los cuales puedan llevar a cabo una hidrodesulfuración adecuada, pero evitando tanto como sea posible la saturación de olefinas, para así contribuir al octanaje del producto ^[16].

Durante la década pasada, la actividad de los catalizadores ha estado mejorando para satisfacer una amplia gama de requerimientos. El más reciente es el de reducir el nivel de azufre en los combustibles diesel, al menos a concentraciones de 30 ppm e incluso menores para las especificaciones que vendrán en el futuro.

Para lograrlo, los catalizadores deben tener total dispersión de sitios activos, alta actividad de hidrogenación y de hidrodesulfuración. Estas habilidades permitirán la eliminación del impedimento estérico que disminuye la reactividad de los compuestos refractarios. Actualmente se estudian materiales como TiO₂, zeolitas, ZrO₂, molibdeno, carbón activado, MgO y varios óxidos mixtos como posibles alternativas de soporte ^[17].

La selección del catalizador para cierto proceso se basa sobre el estudio de la actividad, selectividad y tiempo de vida.

1.7. Estructuras Ni–Mo–S.

Topsoe ^[13] reportó que la actividad de los catalizadores de HDS depende de las fases activas NiMoS, en las cuales los átomos de Ni están unidos a las orillas de los cristales de MoS₂. Existen diferentes tipos de estructuras Ni–Mo–S y sólo algunas de éstas presentan sitios catalíticos altamente activos.

La actividad catalítica de las estructuras Ni–Mo–S depende de la metodología de los cúmulos MoS₂ en el soporte, de sus dimensiones laterales y de su grosor. De acuerdo con estas características ^[13] al menos hay dos tipos de estructuras Ni–Mo–S:

- Ni–Mo–S (I), la cual tiene fuerte interacción con el soporte, se presenta generalmente en las monocapas de MoS₂ con átomos de níquel unidos a sus orillas.
- Ni–Mo–S (II), que tiene débil interacción con el soporte y es más activa que la del tipo Ni–Mo–S (I), es característica en las multicapas de MoS₂.

Whitehurst ^[13] sugirió que debido al impedimento estérico, las láminas de Ni–Mo–S de la parte inferior de las multicapas son menos activas que las demás. Por otra parte Vrinat ^[13] reportó que en los catalizadores sulfurados de molibdeno, sólo las capas de la parte superior son activas para la hidrodeshidrosulfuración del tiofeno. Y según los estudios realizados por Daage ^[13], todas las orillas de los planos de MoS₂ poseen actividad HDS. De acuerdo con lo anterior, la actividad catalítica de las estructuras Ni–Mo–S depende también de la orientación de los cúmulos MoS₂ en el soporte, porque los sitios superiores de MoS₂ enlazados por las orillas que son perpendiculares a la superficie del soporte (figura 1.3a) tienen interacción electrónica más débil con éste, que las que se encuentran unidas de forma basal, es decir paralelas (figura 1.3b). Además los sitios de los cúmulos de MoS₂ que se encuentran

en las orillas de la parte superior tienen menos impedimento estérico que los que están en la capa y en las orillas de las capas basales del fondo (figura 1.3c).

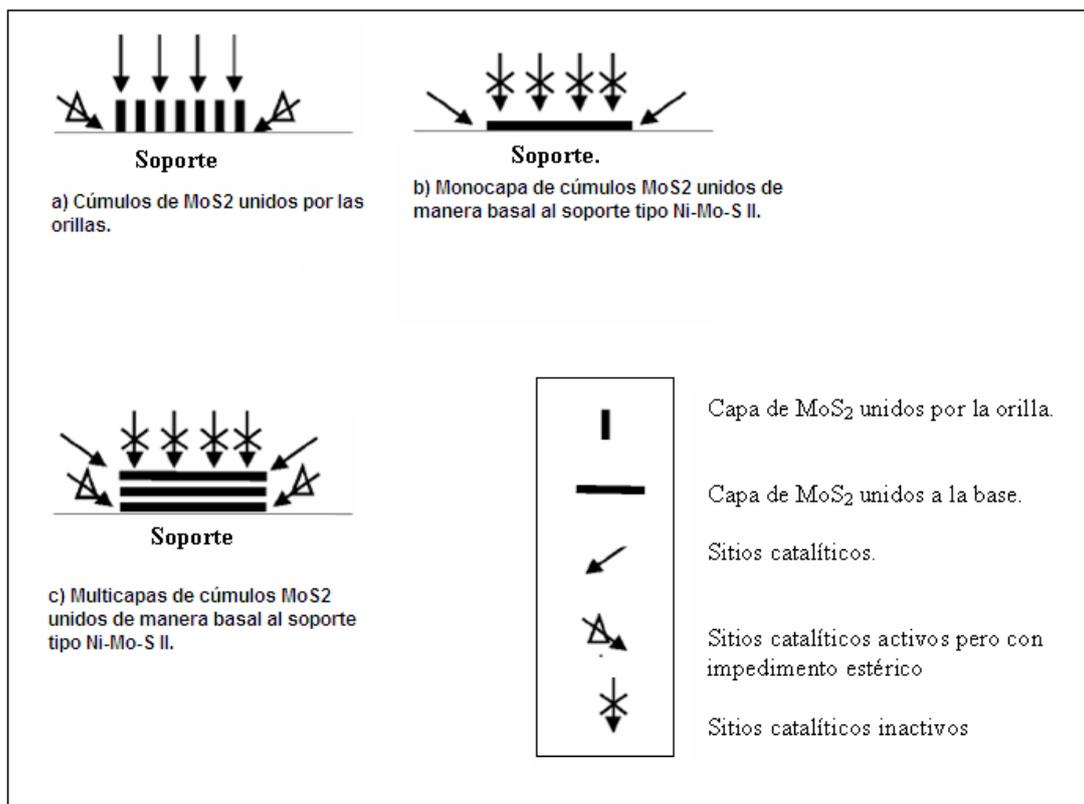


Figura 1.3. Representación esquemática de la orientación de los cúmulos de MoS₂ en los soportes ^[17].

Por su parte, Sakashita ^[18] reportó que la sulfuración a altas temperaturas afecta el tamaño y la orientación de cúmulos de MoS₂. La figura 1.4 es una representación esquemática del arreglo estructural en los estados oxidados, se observa que la orientación de las especies NiMoS depende de las estructuras de los óxidos.

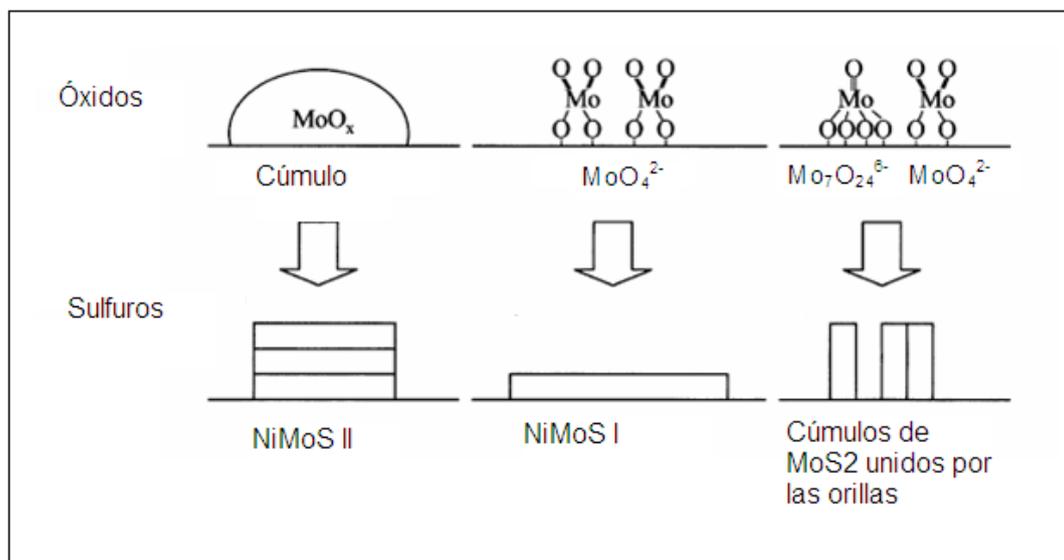


Figura 1.4. Representación esquemática de las morfologías de los MoO_x y estructuras “NiMoS” después de la sulfuración ^[18].

1.8. Efecto de las propiedades del soporte y del promotor.

Un parámetro importante en la determinación de la estructura de la fase activa Ni-Mo-S y, por consiguiente, en la actividad y selectividad del catalizador es el soporte. Por lo cual, éste debe poseer propiedades físicas y químicas que permitan estabilizar los óxidos de Ni y Mo en fases dispersas o microcristalinas, sin la formación de fases inertes, favoreciendo la formación de la fase sulfuro (fase activa) dispersa. Asimismo, el soporte debe presentar una textura porosa adecuada para las cargas petroleras (diesel y gasolina), una resistencia mecánica y térmica en las condiciones de reacción y regeneración, y debe facilitar los intercambios térmicos.

Las propiedades ácido – base de la superficie de los soportes son importantes para la actividad de los catalizadores. Los soportes ácidos promueven la formación

de coque en la superficie de los catalizadores, y esto disminuye la actividad catalítica.

Las propiedades catalíticas de los catalizadores básicos heterogéneos están relacionadas fundamentalmente con la cantidad y fuerza de los centros básicos superficiales, los cuales están representados por los átomos de oxígeno dispersos en la molécula. La fuerza de estos centros básicos ha sido descrita por Martin y colaboradores ^[19] en función de su movilidad sobre la superficie de distintos óxidos metálicos. De acuerdo a sus resultados, la movilidad del O, y por consiguiente, la basicidad de los materiales se favorece cuando la interacción M-O (M = Al, Ce, Mg, Si y Zr) es débil, siendo los óxidos de Zr, Mg y Ce los más básicos ^[20].

Como se ha mencionado anteriormente, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ofrece propiedades texturales y mecánicas interesantes, razón por la cual es el soporte más usado en los procesos de Hidrotratamiento. Sin embargo, al interaccionar con los átomos de Ni o Co de la fase activa del catalizador se puede formar cúmulos de NiAl_2O_4 (CoAl_2O_4), conduciendo a la pérdida de actividad catalítica. Lo anterior ha conducido a probar diferentes soportes con carácter ácido o neutro como el carbono, los óxidos sencillos o mixtos de Al, Si, Ti, Zr y Ce, las arcillas modificadas, las bauxitas y las zeolitas ^[21], los cuales muestran, algunas veces, propiedades catalíticas mejores que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. No obstante, el carácter ácido de estos materiales fomenta la formación de carbono superficial y, en consecuencia, la desactivación catalítica.

1.9. Materiales mesoporosos.

La familia de materiales mesoporosos, llamada M41S despertó gran interés desde su descubrimiento en 1992. Estos materiales son el resultado del ordenamiento de las micelas formadas al poner sílice y solución surfactante en sus condiciones específicas de síntesis. Debido a las grandes áreas de superficie que esta familia presenta hace a estos materiales muy atractivos como soportes para

fases activas. Los más interesantes, MCM-41 y MCM-48, tienen un ordenamiento hexagonal en dos dimensiones y cúbico tridimensional con poros interconectados, respectivamente, y poros de 2 a 4 nm. Estas estructuras mesoporosas han sido probadas como soportes ácidos, bases, metales y óxidos metálicos (Verhoef y col., 1999 [22]). Sin embargo, estos materiales poseen usualmente paredes delgadas resultando en una pobre estabilidad en presencia de agua.

Los miembros más destacados de esta familia son: el MCM-41 con una estructura de poros hexagonales y unidimensionales, el MCM-48 con una estructura cúbica y tridimensional y el MCM-50 con una estructura laminar inestable (figura I.5). Por lo cual, en este trabajo trabajaremos con la MCM-41.

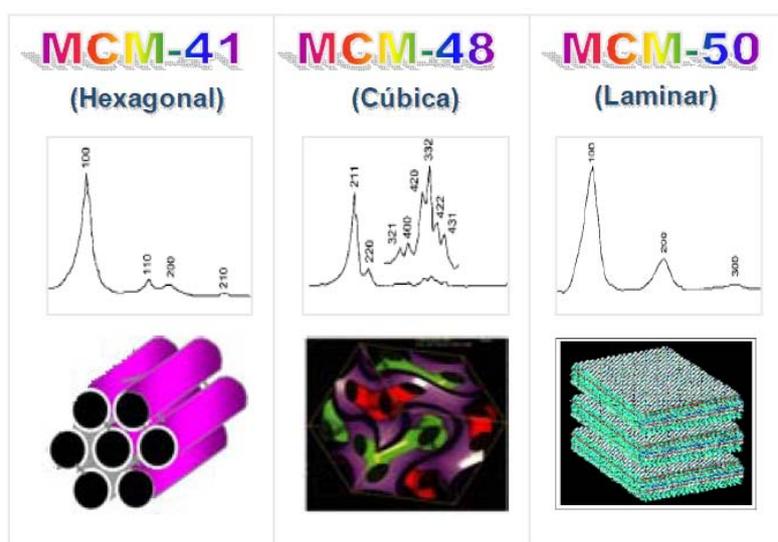


Figura 1.5. Difractogramas de rayos X y estructuras propuestas para: MCM41, MCM48 y MCM50 [23].

1.10. MCM-41.

El MCM-41 es una especie silíceo amorfa cuya estructura está constituida por tetraedros SiO_4^{-4} unidos entre sí formando canales hexagonales de un tamaño característico del intervalo de mesoporos. La mesofase hexagonal MCM-41, posee

un alto arreglo regular de canales de poros uniformes. Las propiedades químicas que presenta la MCM-41 la hace interesante vista como catalizador, ya que se trata de un tamiz amorfo o malla molecular del tipo mesoporosa, a diferencia de las zeolitas, las cuales son cristalinas y microporosas (diámetro de poro menor a 20 Å). Esta última propiedad las limita en cierta manera porque aplica su funcionalidad con moléculas de mayor tamaño. La MCM-41 es un material mesoporoso con diámetro de poro entre 20 a 100 Å. Su importancia se basa en su estructura simple y de fácil preparación por lo que ha sido identificado como el modelo de adsorbente mesoporoso mejor disponible para el estudio de características fundamentales de adsorción, tales como efectos de tamaño de poro, histéresis, etc., debido a sus canales de poro cilíndricos/hexagonales relativamente uniformes.

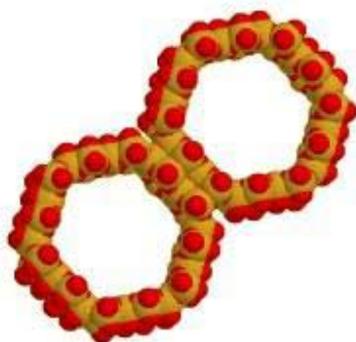


Figura 1.6. Estructura hexagonal de la MCM-41. ^[24]

Las características más importantes de la MCM-41 son las siguientes:

- Formas de poro bien definidas (cilíndricos/hexagonales).
- Grandes volúmenes de poro (>0.6 cm³/g).

- Áreas específicas muy altas (700-1500 m²/g).
- Facilidad de modificación de las propiedades superficiales.
- Estabilidad química.
- Sinergia con otros soportes.

Las características de la MCM-41 la hace el soporte ideal para reacciones de HDS. Especialmente en el área de hidrotratamiento, se ha buscado nuevos soportes para los catalizadores tradicionales de NiMo, que promuevan una mayor actividad catalítica de las fases activas. Por lo tanto, son precisamente los materiales del tipo MCM los que presentan amplias ventajas, debido a sus propiedades superficiales. Sin embargo, en muchos de los casos la estabilidad térmica y mecánica de los MCM necesita ser mejorada.

1.11. Alúmina (Al₂O₃).

La alúmina es el material sólido más estudiado en el área de catálisis debido a sus excelentes propiedades químicas superficiales, su razonable estabilidad térmica, amplio intervalo de áreas específicas, porosidad desarrollada y bajo costo de producción.

Estructuralmente, la alúmina es estable y puede prepararse con una amplia variedad de tamaños de poro que abarcan desde los microporos hasta los mesoporos, los cuales son el resultado del proceso de preparación. Las alúminas comerciales presentan áreas específicas en el intervalo de 100 a 600 m²/g, aunque se pueden preparar materiales con áreas específicas más pequeñas del tipo no porosas^[25].

La alúmina presenta las siguientes características principales:

- a) Actividad elevada.
- b) Alta área específica.
- c) Elevada acidez.
- d) Regenerabilidad.
- e) Alta resistencia mecánica
- f) Estabilidad térmica.
- g) Buena estabilidad catalítica

La alúmina en sus distintos tipos, desempeñan un papel sumamente importante en catálisis, ya que pueden manifestar actividad catalítica para la realización de ciertas reacciones (deshidratación, isomerización), en cuyo caso deben considerarse como catalizadores másicos; o bien pueden ser empleada como soportes de diversas entidades activas (metales, óxidos metálicos, sales, etc.). Es compleja la transformación de las diversas alúminas hidratadas en alúmina anhidra (Al_2O_3). Las alúminas hidratadas pierden agua en un dominio de temperatura que cubre más de 1000 °C, que dan como producto final alúmina anhidra, denominada alfa-alúmina.

En el convencional proceso de calcinación para producir α -alúmina, un óxido de aluminio, los cuales son los mayores constituyentes del material en bruto, se calienta para desechar el agua químicamente combinada. La resultante llamada

alúmina de transición debería cambiar a α -alúmina durante el posterior calentamiento.

Las alúminas más importantes que se utilizan como soportes son γ -alúmina y η -alúmina, las cuales tienen área específica elevada y son relativamente estables en el intervalo de temperaturas de interés para la mayoría de las reacciones catalíticas. Debido a lo anterior en este trabajo utilizaremos la γ -alúmina.

1.12. Método SOL-GEL.

Con la finalidad de obtener alúminas de estructura mesoporosa, se ha recurrido al uso de la metodología sol-gel como la utilizada a escala industrial para la obtención de materiales más limpios y resistentes.

El proceso sol-gel proporciona una nueva alternativa de preparación de películas delgadas, vidrios, y materiales catalíticos. Partiendo de un precursor molecular, se puede obtener una cadena de un óxido mediante reacciones de polimerización. Estas reacciones ocurren en solución y el término "sol-gel" se refiere a la preparación de óxidos inorgánicos por métodos químicos húmedos, independientemente de la forma final del producto ^[26].

Este método, es un proceso de multietapas que involucra procesos físicos y químicos asociados con hidrólisis, polimerización, secado y densificación. El proceso debe su nombre al repentino incremento en la viscosidad que ocurre en un punto en particular de la secuencia de las etapas ^[27].

En la práctica, el proceso puede iniciar a partir de sales inorgánicas, soluciones coloidales o precursores organometálicos en agua o solventes orgánicos.

En este trabajo usamos el método Sol-Gel para sintetizar la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido a que ofrece muchas ventajas comparado con los métodos convencionales de síntesis de sólidos, tales ventajas son:

- Mayor homogeneidad.
- Alta pureza.
- Menores temperaturas de procesamiento.
- Menores tiempos de reacción.
- Distribución más uniforme de fases en sistemas multicomponentes.
- Fácil preparación de capas delgadas.
- Mejor control morfológico y de tamaño de partícula en la síntesis de polvos.
- Oportunidades de preparación de nuevos sólidos cristalinos y no cristalinos, así como de fases metaestables.

Esto explica por qué el proceso sol-gel ha recibido un gran interés científico y tecnológico en los últimos años.

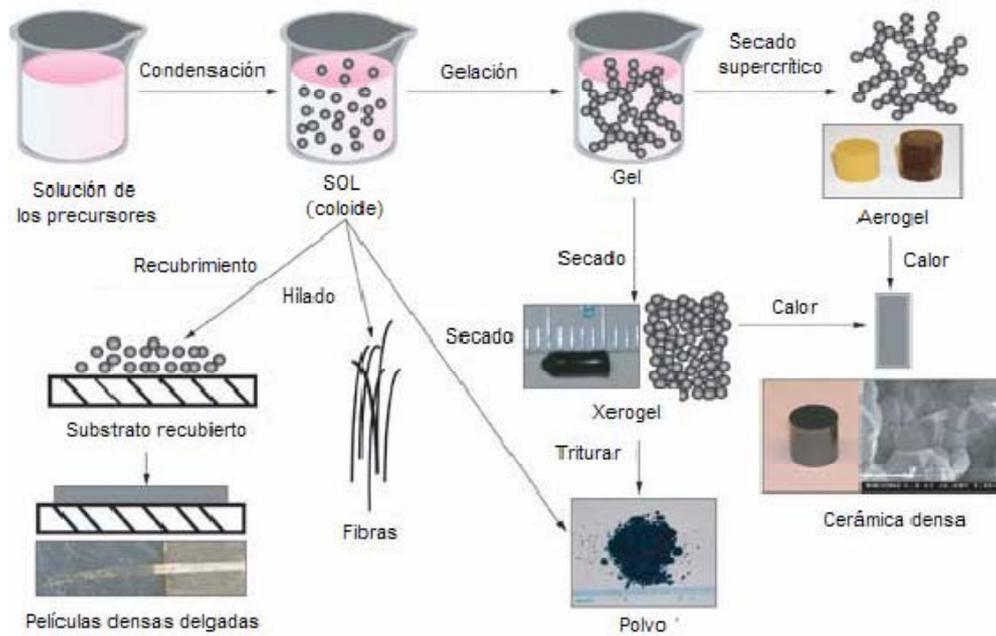


Figura 1.7. Método Sol-Gel [28].

1.13. Bibliografía.

- [1]. H. Schulz, W. Böhringer, F. Ousmanov, P. Waller, *Fuel Proc. Techn.*, 61 (1999) 5-41.
- [2]. J. Ren, A. Wang, X. Li, Y. Chen, H. Liu, Y. Hub, *Appl. Catal. A* 344 (2008) 175–182.
- [3]. X. Li, A. Wang, S. Zhang, Y. Chen, Y. Hu, *Appl. Catal. A* 316 (2007) 134–141.
- [4]. A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, *J. Catal.* 199 (2001) 19–29.
- [5]. R. Silva-Rodrigo, F. Hernández-López, K. Martínez-Juarez, A. Castillo-Mares, J.A. Melo Banda, A. Olivas-Sarabia, J. Ancheyta, M.S. Rana, *Catal. Today* 130 (2008) 309–319.
- [6]. Norma oficial Mexicana: NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Diario Oficial de la Federación, publicado el 30 de enero 2006. pag. 64.
- [7]. Tobías, H. J., *Env. Sci. Tech.*, 35, 2233–2243, 2001.
- [8]. Y. Okamoto, M. Breysse, G. Murali, *Catal. Today*, 86, 2003, 1.
- [9]. M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1991, 2021.
- [10]. H. Topsoe, B. S. Clausen, J. Hyltoft, J. K. Norskov, *ACS, Petrol. Div. Prepr.*, 38, 1993, 638.
- [11]. Y. Okamoto, M. Breysse, G. Murali, *Catal. Today*, 86, 2003, 1.
- [12]. M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1991, 2021.
- [13]. N. Y. Topsoe, H. Topsoe, *J. Catal.*, 84, 1983, 386.
- [14]. Kabe T., Ishihara A., Quian W., “Hidrosulfurization and Hydronitrogenation” Kodansha Tokyo. Wiley-VCH, (1999).
- [15]. H. Topsoe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Morup, *J. Catal.*, 68, 1981, 433.
- [16]. T. Klimova, D. S. Casados, J. Ramírez, *Catal. Today*, 43, 1998, 135.
- [17]. Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.*, 207, 2002, 361.
-
-

- [18.] Y. Sakashita, *Surf. Science*, 489, 2001, 45.
- [19]. R. D. González, T. López, R. Gómez, *Catal. Today*, 35, 1997, 293.
- [20]. M. D. Duprez, *J. Phys. Chem. B*, 100, 1996, 9429.
- [21]. H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, "Hydrotreating Catalysis", Eds. Anderson, J. R. y Boudart, M., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania, 1996.
- [22]. Verhoef M.J., Koyman P.J., Peters J.A., Van Bekkum H., *Micropor. and Mesopor. Mat.*, 365, (1999).
- [23]. C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus, M.E. Davies; *Nature*, 381 (1996) 295.
- [24]. <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/mcm41/mcm41.htm>
- [25]. Benesi H.A., Winquist B.H. "Adv. in Catal." Academic Press Inc., (1976).
- [26]. Kluson, P., Hada, J., Belohav, Z. y Cerveny, L., *Appl. Catal. A.*, 149, 331 (1997).
- [27]. Zou, W. y González, R.D., *Appl. Catal., A. General* 126, 351-364 (1995).
- [28]. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press, 1990.
-
-

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

Calderón S. y col.,^[1] sintetizó catalizadores utilizando Ti soportados en MCM-41 con una relación de Si/Ti= 20, 50 y 80, las fases activas que ocupó en esos catalizadores fueron NiMo y NiW. Observó que la titania causó una pérdida de periodicidad y simetría de la estructura de poro. Los materiales se probaron en reacción de hidrodesulfuración de un gasóleo pesado de vacío y tiofeno a 350 °C teniendo como resultado que los catalizadores de NiMo y NiMo soportados en TiO₂.MCM-41 con una relación molar Si/Ti=50 dieron la mayor selectividad siendo esta comparable con los catalizadores NiMo/Al₂O₃. Teniendo que la densidad de los gasóleos tiende a disminuir a medida que es mayor el porcentaje de azufre removido.

Hernández L. y col.,^[2] sintetizó catalizadores incorporando alúmina sol-gel a la red de la MCM-41 e impregnando como fases activas Ni y Mo. Utilizó una serie de Si/Al= 10, 50, 100 y 200. Obtuvo que la incorporación de la alúmina no altera las características mesoporosas del aluminosilicato, más bien ayudó a mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del material, obteniendo además altas áreas específicas, mayor acidez superficial, mejor espesor de pared y capaz de incorporar las fases activas antes mencionadas, además una elevada desulfurización e hidrogenación hacia productos más ecológicos y libres de azufre.

Martínez J. y col.,^[3] sintetizó catalizadores MCM-41 modificada con alúmina, con una relación Si/Al= 5, 10, 25 y 50, usando como fases activas Ni, Mo y P. Como solvente utilizó etanol. Concluyó que los mejores resultados fueron los de la relación Si/Al= 10,25 y 50, además con la adición del P no se logró obtener una buena dispersión de los metales. El método de impregnación no arrojó buenos resultados ya que se formaron especies de MoO₃ en la superficie del catalizador. Estas especies no permiten tener buena actividad catalítica.

Vrinat M. y col., ^[4] utilizaron un catalizador comercial de NiMo/Al₂O₃ para pruebas catalíticas. Adicionando a un reactor 4, 6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT) e inhibidores disueltos en dodecano, también utilizaron catalizadores añejados de CoMo/Al₂O₃. Las pruebas se realizaron a 1 semana, 2.5 meses y por último con añejamiento acelerado en HDS por dos meses a altas temperaturas. Estas pruebas se llevaron a cabo en una planta piloto, posteriormente se realizaron pruebas de 6 meses en una unidad industrial y 13 meses en una refinería. Encontraron que la adición de inhibidores así como la desactivación de los catalizadores debido al añejamiento, no cambia la selectividad hacia los dos caminos de transformación del 4, 6-DMDBT. Estas observaciones apoyan la oferta de un catalizador con el mismo tipo de sitios para HDS y la hidrogenación, y un mecanismo en el cual la probabilidad de la reacción hacia una ruta u otra dependa de efectos estéricos y de las características ácido-base del sulfuro.

De acuerdo a las previas investigaciones y a los mejores resultados obtenidos, en este trabajo se sintetizó γ -Al₂O₃ soportado en MCM-41 y como fases activas Ni y Mo. En base a lo estudiado en el trabajo de Martínez J. y col. se utilizó una relación Si/Al= 10, 25 y 50. Una de las varias aportaciones de esta investigación es un nuevo método de impregnación.

2.1. Bibliografía

- [1]. C. Calderón Salas R., Silva Rodrigo, J.A. Melo Banda, J.M. Domínguez, A. Vázquez Rodríguez, "Synthesis, Characterization and comparison of catalytic properties of NiMo and NiW/Ti-MCM-41 catalysts for HDS of Thiophene and HVGO", *Catal. Today*, 98(2004) 123-129.
- [2]. F. Hernández-López, R.Silva-Rodrigo, K. Martinez-Juarez, A. Castillo-Mares, J.A. Melo Banda, A. Olivas-Sarabia, J. Ancheyta, M.S. Rana, "Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMo/Al₂O₃-MCM-41 catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization", *Catal. Today*, 130 (2008) 309-319.
- [3]. K. Martínez-Juárez, R. Silva-Rodrigo, A. Castillo-Mares, A. Guevara-Lara, J. A. Melo Banda, A. Vázquez-Rodríguez, E. Terres-Rojas, "Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Supported NiMo Catalysts", *Topics in Catalysis*, Vol.54 (2011), 535-546.
- [4]. M. Vrinat, R. Bicaud, D. Laurenti, M. Cattenot, N. Escalona, S. Gamez, "New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalyst", *Catal. Today*, (2005), 570-577,

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los procedimientos empleados para sintetizar los soportes y los catalizadores. También se describe las técnicas de caracterización empleadas para los materiales, así como su evaluación en la reacción de HDS del DBT.

3.1. Síntesis de la MCM41.

Para la síntesis se tomó como base el trabajo reportado por Terres y col.,^[1] el cuál menciona un proceso de síntesis con menor número de reactivos y menor tiempo de reacción.

Los reactivos empleados para su obtención son:

- CTAB ($C_{19}H_{42}NBr$; Aldrich, 99% de pureza) como tensoactivo.
- TEOS ($C_8H_{20}O_4Si$; Aldrich 99.9% de pureza) como fuente de silicio.
- Hidróxido de amonio (NH_4OH ; Aldrich, 28% de NH_3 en H_2O)
- Agua desionizada

El procedimiento es el siguiente:

1. Pesar la cantidad necesaria de bromuro de cetil-trimetil-amonio (CTAB, Aldrich 99%); en este caso 18 g.
 2. Agregar en un vaso de precipitados de 1 l 375 ml de agua desionizada y se colocándolo sobre una parrilla con agitación constante. Enseguida se añade el bromuro de cetil-trimetil-amonio (CTAB, Aldrich 99%) poco a poco evitando se formen grumos y si así fuera, aumentar un poco la temperatura hasta que
-
-

quede totalmente disuelto. Esto es con el fin de formar una solución homogénea y obtener una solución cristalina.

3. Posteriormente, agregar 90 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) manteniendo la agitación durante 15 min.
4. Después de los 15 minutos adicionar a esta solución gota a gota 27.5 ml de tetra-etoxi-silano (TEOS) como fuente de silicio. Una vez consumido el TEOS se deja agitando por 1.5 h para formar la MCM41.
5. Concluido el tiempo, recuperar el precipitado de la mezcla reactiva mediante filtración a vacío con papel filtro del No. 40, con el propósito de remover el surfactante en exceso y recuperar el precipitado. Posteriormente secar en la estufa a una temperatura de $55\text{ }^\circ\text{C}$ - $60\text{ }^\circ\text{C}$ hasta lograr eliminar por completo el agua en exceso.
6. Finalmente calcinar la muestra en un horno a $540\text{ }^\circ\text{C}$ bajo un flujo de 4.5 lt/h de N_2 durante 3.5 h y 6 h en aire.

Las rampas de calcinación para este soporte con flujo de N_2 son:

- Temperatura ambiente de $30\text{ }^\circ\text{C}$ hasta temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min con una rampa de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, con el fin de eliminar el exceso de humedad que el agua provee.
- Temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 min con una rampa de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, para que el surfactante en exceso se queme y se desprenda fácilmente.

- Temperatura de 300 °C hasta temperatura de 540 °C durante 120 min con una rampa de 3 °C/min, para que el CTAB se desaloje de los poros por la acción de arrastre de los gases carburantes.

La rampa con el flujo de aire es la siguiente:

- Temperatura de 540 °C se deja durante 360 min con una rampa de 3 °C/min.

En la figura 3.1 se muestra el diagrama para la síntesis de la MCM41.

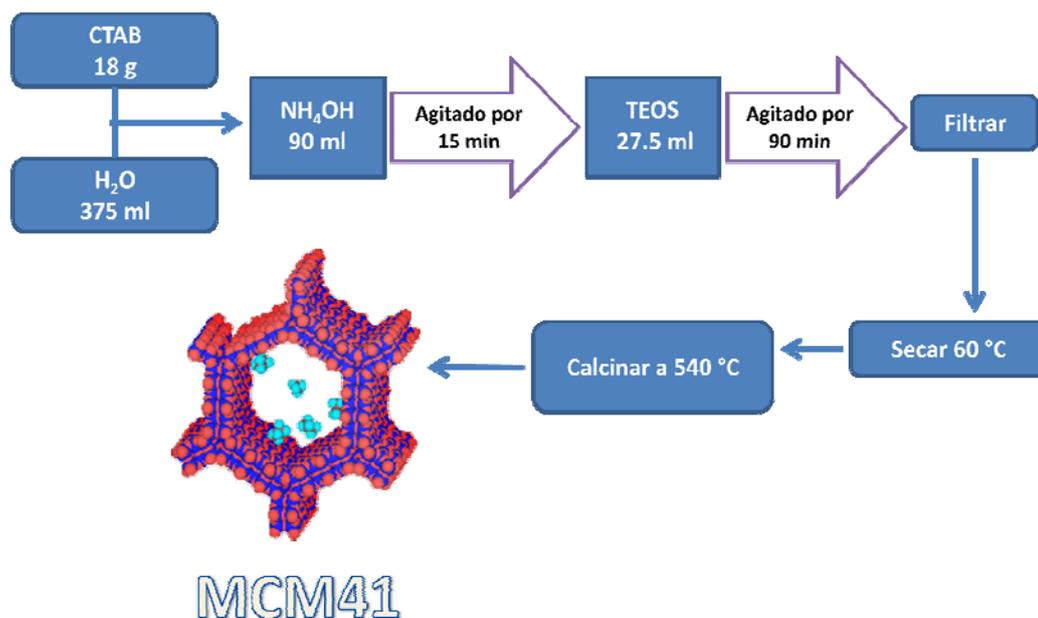


Figura 3.1. Diagrama de la síntesis de la MCM41.

3.2. Síntesis del soporte γ -Alúmina (Método SOL-GEL).

La síntesis de la alúmina fue preparada de forma similar a la reportada por Vázquez y col.^[2].

Para producir 20 gr de Al_2O_3 , la γ -Alúmina fue sintetizada mediante el método Sol-Gel, usando una relación de (alcohol/alcóxido)= 31.4 y (agua/alcóxido)= 14.2 [2].

Los reactivos empleados para su obtención son:

- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).
- Trisecbutóxido de aluminio [$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_3\text{Al}$] como alcóxido.
- Agua desionizada.

El procedimiento para su obtención es el siguiente:

1. Pesar 298.99 g de etanol.
 2. Pesar la cantidad de alcóxido necesaria (50.922 g) de Trisecbutóxido de aluminio [$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_3\text{Al}$], en un matraz volumétrico de 3 bocas y en una atmósfera libre de oxígeno la cuál debe estar perfectamente sellada y con atmósfera de aire libre de humedad. El matraz ya debe de tener su agitador.
 3. Pesar $\frac{3}{4}$ partes del volumen total del etanol (224.2425 g) e introducirlo por una boca al matraz de 3 bocas, el cual ya contiene el alcóxido, y se mantenerlo en agitación constante.
 4. Por otro lado, en un embudo de separación agregar la $\frac{1}{4}$ parte del etanol restante (74.7475 g) y el agua desionizada necesaria (52.9092 g).
 5. Antes de sacar de la cámara de guantes el matraz de 3 bocas con la mezcla alcóxido-alcohol, procurar ya tener el embudo y el refrigerante.
 6. Colocar el matraz en una manta de calentamiento y en una de las bocas del
-
-

matraz introducir el embudo, en otra boca el refrigerante y en la tercer boca un tapón. Mantener en agitación constante y posteriormente calentarlo a una temperatura de 70 °C durante 30 min.

7. Una vez homogeneizada la mezcla y pasados los treinta minutos, agregar gota a gota la solución que se encuentra en el embudo de separación para obtener el gel de consistencia viscosa, el cual se mantendrá en agitación por un tiempo de 2 h.

8. Reposar a temperatura ambiente por 24 h con el fin de que la estructura de la alúmina se forme correctamente y no se perdiera la homogeneidad de la estructura. Posteriormente decantar el agua restante y someter a secado a 80 °C hasta eliminar el líquido y quede un sólido. Finalmente extraer el sólido y calcinar en una atmósfera dinámica de N₂ por 3.5 h y en atmósfera de aire por 12 h a 700 °C para formar la fase gamma de la alúmina y obtenerla de forma pura.

Las rampas de calcinación para este soporte con N₂ son:

- Temperatura de 300 °C hasta temperatura de 700 °C durante 120 min con una rampa de 3 °C/min.

La rampa con el flujo de aire es:

- Temperatura de 700 °C durante 720 min con una rampa de 3 °C/min.

En la figura 3.2 se muestra el diagrama para la síntesis de la γ -Alúmina.

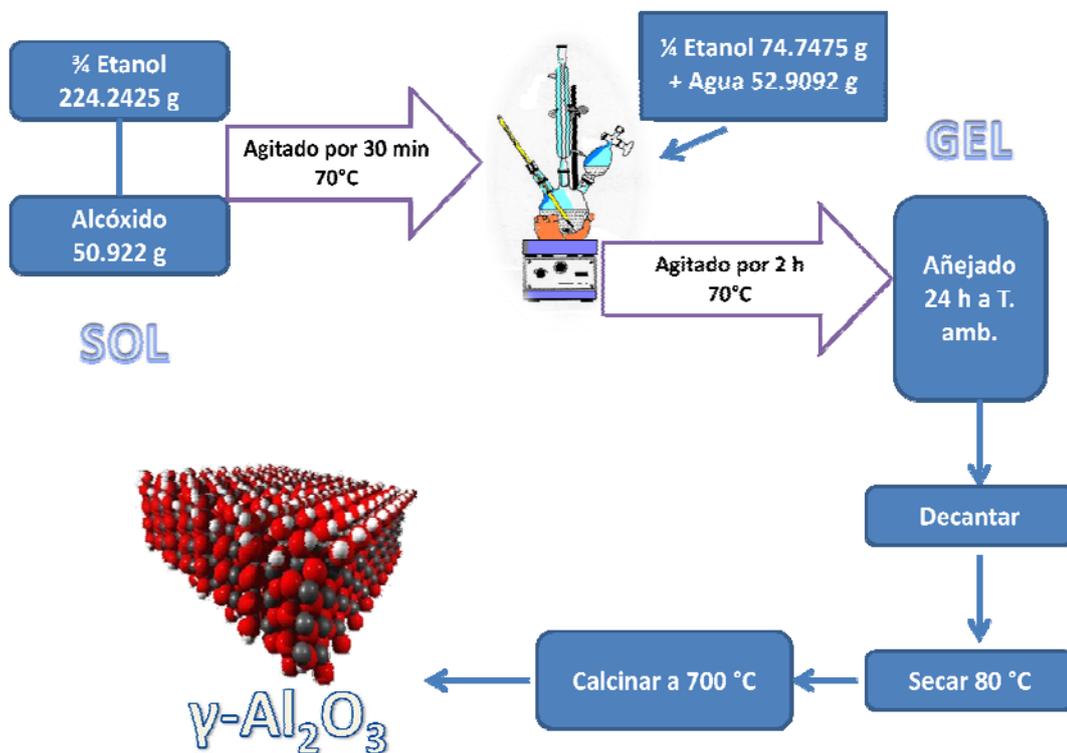


Figura 3.2. Diagrama de la síntesis de la γ -Alúmina por método Sol-Gel.

3.3. Síntesis del soporte /MCM41-Al.

La síntesis del soporte MCM41-Al se elabora basándose en un método similar al reportado por Schacht y col.,^[3] la diferencia es que no se utiliza la solución acuosa de ácido nítrico, es decir se añade directamente la γ -Al₂O₃ obtenida por el método sol-gel (SG).

La síntesis del soporte consiste en incorporar una relación de Si/Al de 10, 25 y 50 a la MCM41, utilizando el procedimiento de la MCM41. En el paso 2 se añade la Al₂O₃ y se prosigue con los mismos pasos, se secan y se calcinan en las mismas condiciones para así obtener los respectivos soportes.

A continuación se menciona la descripción de los soportes MCM41 modificados con gamma alúmina (tabla 2.1).

Tabla 3.1. Nomenclatura y descripción de los sólidos a sintetizar.

Soporte	Descripción
MCM41	MCM41 pura con estructura hexagonal
AM10	MCM41 con estructura hexagonal modificada con Al ₂ O ₃ sol-gel Si/Al=10
AM25	MCM41 con estructura hexagonal modificada con Al ₂ O ₃ sol-gel Si/Al=25
AM50	MCM41 con estructura hexagonal modificada con Al ₂ O ₃ sol-gel Si/Al=50
γ-Al ₂ O ₃	Alúmina sol-gel fase gamma

A= Alúmina; M= MCM41

En la Tabla 3.2 se muestran las composiciones molares para la preparación de cada uno de los soportes.

Tabla 3.2. Composiciones molares de los soportes.

Soporte	MCM41	AM		
		10	25	50
Si/Al		10	25	50
CTAB (gr)	18	18	18	18
NH ₄ OH (ml)	90	90	90	90
TEOS (ml)	27.5	27.5	27.5	27.5
γ-Al ₂ O ₃ (gr)	-----	6.281	2.5010	1.25

En la figura 3.3 se presenta el diagrama para la síntesis del soporte MCM41/Al.

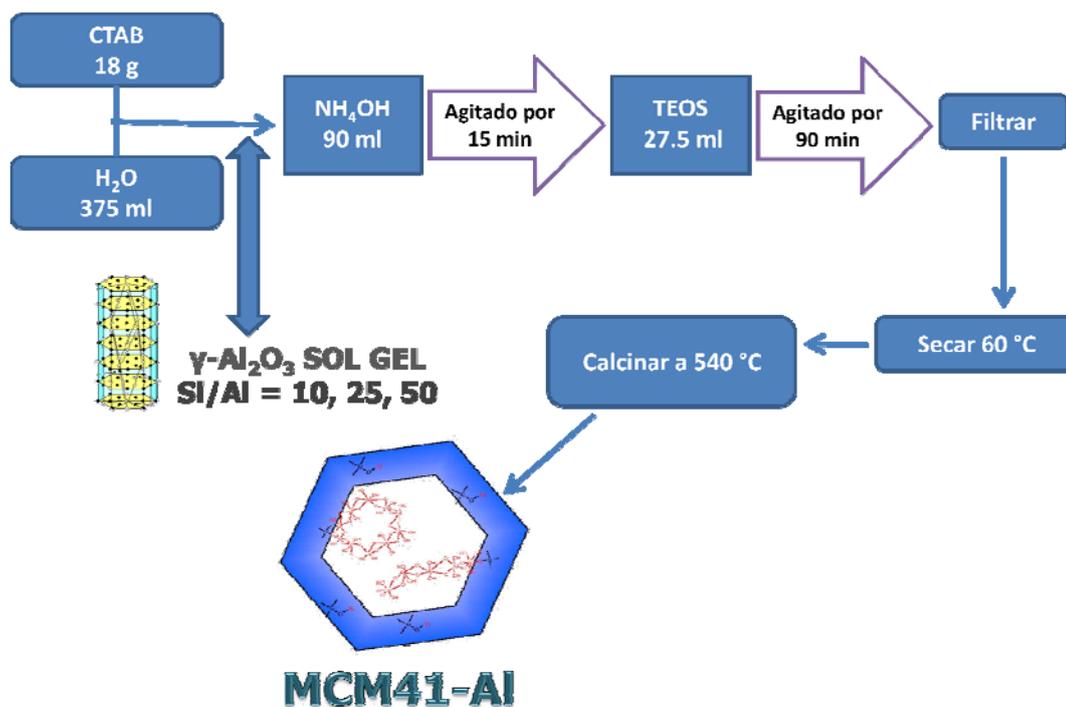


Figura 3.3. Diagrama de la síntesis de la MCM41/Al.

3.4. Impregnación de las fases activas NiMo al soporte MCM41/Al.

En este trabajo se plantea una adecuada dispersión de los metales de Ni y Mo, con la finalidad de lograr su anclaje en la superficie del soporte de MCM41/Al mediante un método de impregnación apropiado.

Con el propósito de tener catalizadores con 14% peso de MoO_3 y 3% peso de NiO, con una relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})= 0.3$. Los soportes sintetizados se impregnaron por el método de llenado de poro con una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Las sales de níquel y molibdeno se disolvieron en varias soluciones para obtener cuál de ellas se podría utilizar. Éstas fueron:

- Propanol
- Propanol/H₂O
- Propanol a temperatura de 82.6 °C
- Metanol
- Metanol/H₂O
- Metanol a temperatura de 64 °C
- Acetona
- Butanol
- Etilenglicol
- Dimetil sulfóxido (DMSO)
- H₂O
- NH₄OH

Siendo el NH₄OH y H₂O ajustándolo a un pH de 9 y 7 respectivamente, las que se pudieron disolver las sales de Ni y Mo.

Posteriormente, se adiciona 1 g de soporte y se deja agitando a temperatura ambiente hasta que se incorpore totalmente con las sales, permitiendo que las moléculas de las sales de Ni y Mo se depositen en el interior de la estructura.

Los sólidos impregnados se dejaron reposar 24 h a temperatura ambiente y después se secaron a 80 °C hasta observar que el catalizador esté libre de humedad. El secado total del catalizador se logra a través de un tratamiento térmico los cuáles se calcinaron a 400 °C (5 °C min⁻¹) durante 4 h.

En la figura 3.4 se muestra el diagrama para la síntesis el método de impregnación de los soportes.

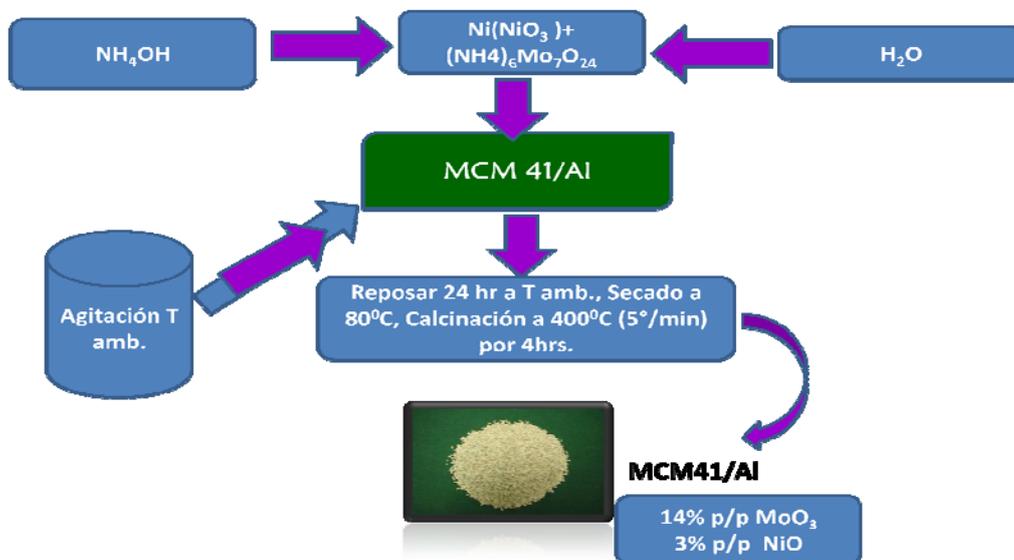


Figura 3.4. Diagrama de la síntesis del método de impregnación de los soportes.

A continuación se menciona la descripción y nomenclatura de los catalizadores sintetizados (tabla 3.3).

Tabla 3.3. Descripción y nomenclatura de los catalizadores.

Catalizador	Solución de Impregnación	Descripción
NiMo/Al ₂ O ₃ /pH=7	H ₂ O	Al ₂ O ₃ impregnada con metales de NiMo con solución de impregnación de H ₂ O.
NiMo/Al ₂ O ₃ /pH=9	NH ₄ OH	Al ₂ O ₃ impregnada con metales de NiMo con solución de impregnación de NH ₄ OH.
Ni/ Al ₂ O ₃ /pH=9	NH ₄ OH	Al ₂ O ₃ impregnada con metales de Ni con solución de impregnación de

		NH ₄ OH.
Mo/ Al ₂ O ₃ /pH=9	NH ₄ OH	Al ₂ O ₃ impregnada con metales de Mo con solución de impregnación de NH ₄ OH.
NiMo/MCM41/pH=7	H ₂ O	MCM41 impregnada con metales de NiMo con solución de impregnación de H ₂ O.
NiMo/MCM41/pH=9	NH ₄ OH	MCM41 impregnada con metales de NiMo con solución de impregnación de NH ₄ OH.
Ni/MCM41/pH=9	NH ₄ OH	MCM41 impregnada con metales de Ni con solución de impregnación de NH ₄ OH.
Mo/MCM41/pH=9	NH ₄ OH	MCM41 impregnada con metales de Mo con solución de impregnación de NH ₄ OH.
NiMo/AM10/pH=7	H ₂ O	AM10 impregnada con metales de NiMo con solución de impregnación de H ₂ O.
NiMo/AM10/pH=9	NH ₄ OH	AM10 impregnada con metales de NiMo con solución de impregnación de NH ₄ OH.
Ni/AM10/pH=9	NH ₄ OH	AM10 impregnada con metales de Ni con solución de impregnación de NH ₄ OH.
Mo/AM10/pH=9	NH ₄ OH	AM10 impregnada con metales de Mo con solución de impregnación de NH ₄ OH.
NiMo/AM25/pH=7	H ₂ O	AM25 impregnada con metales de NiMo con solución de impregnación de H ₂ O.

NiMo/AM25/pH=9	NH ₄ OH	AM25 impregnada con metales de NiMo con solución de impregnación de NH ₄ OH.
Ni/AM25/pH=9	NH ₄ OH	AM25 impregnada con metales de Ni con solución de impregnación de NH ₄ OH.
Mo/AM25/pH=9	NH ₄ OH	AM25 impregnada con metales de Mo con solución de impregnación de NH ₄ OH.
NiMo/AM50/pH=7	H ₂ O	AM50 impregnada con metales de NiMo con solución de impregnación de H ₂ O.
NiMo/AM50/pH=9	NH ₄ OH	AM50 impregnada con metales de NiMo con solución de impregnación de NH ₄ OH.
Ni/AM50/pH=9	NH ₄ OH	AM50 impregnada con metales de Ni con solución de impregnación de NH ₄ OH.
Mo/AM50/pH=9	NH ₄ OH	AM50 impregnada con metales de Mo con solución de impregnación de NH ₄ OH.

3.5. Caracterización fisicoquímica.

El objetivo principal de las técnicas de caracterización es entender la relación entre las propiedades de texturales y electrónicas de los catalizadores y la actividad catalítica. En esta sección se abordarán las técnicas usadas para la caracterización de soportes y catalizadores. Los soportes fueron caracterizados por:

-
-
- Adsorción Física de Nitrógeno
 - Potencial-Z
 - Difracción de Rayos X (DRX)
 - Espesor de Pared
 - Espectroscopia Infrarroja (FTIR)
 - Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD-UV-Vis)
 - Espectroscopia Raman

Mientras que los catalizadores fueron caracterizados por:

- Adsorción Física de Nitrógeno
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Espesor de Pared
- Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD-UV-Vis)
- Espectroscopia Raman
- Adsorción de Piridina por FTIR
- Absorción Atómica
- Evaluación de la Actividad Catalítica

3.5.1. Adsorción Física de Nitrógeno.

A fin de estudiar las propiedades texturales de los sólidos sintetizados, tales como: el área específica, el diámetro de poro promedio y el volumen de poro, se utilizó la técnica de adsorción física de nitrógeno, mediante la cual se obtienen las isothermas de adsorción-desorción. El área específica se obtiene aplicando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) ^[4,5] a la región entre $0 < P/P_0 < 0.3$ de la isoterma. A partir de la isoterma de desorción se estimó la distribución de tamaño de poro por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Los experimentos se realizaron en un equipo Quantacrome modelo Autosorb-1. Previo al estudio, las muestras se

desgasificaron a una presión 5×10^{-6} mHg a una temperatura de 300 °C. La adsorción física de nitrógeno se llevó a cabo a partir de la temperatura de nitrógeno líquido.

3.5.2. Potencial-Z.

La técnica de potencial-Z permite estudiar las propiedades de las interfases óxido-agua, la adsorción de protones o hidroxilos sobre un sitio anfotérico o la formación en solución de especies hidroxiladas metálicas, las cuáles se depositan sobre la superficie. El punto de carga cero (PCC) generalmente se obtiene por titulación. Este método se basa que cuando el sólido no modifica el pH de la solución, el sólido posee un pH neto superficial similar al de la solución. Parks ^[6] reporta que el punto de carga cero es igual al punto isoeléctrico (PIE), cuando la solución electrolítica (KNO₃ o KOH) es indiferente al sistema. Así el punto isoeléctrico se obtiene a potencial-Z igual a cero. De esta manera se asocia el PIE o el PCC al pH neto superficial del soporte carga superficial indicando el efecto del pH. Las mediciones del potencial-Z, de las soluciones coloidales en función del pH, se realizaron en un equipo Malvern Zeta Sizer 3000. Las soluciones coloidales se prepararon con 0.05 g de sólido en 1 L de una disolución acuosa de concentración 0.01 Molar de KOH. La variación del pH se realizó añadiendo disoluciones de HNO₃ 0.1 M y de NH₄OH 0.1 M.

3.5.3. Difracción de Rayos X (DRX).

La Difracción de Rayos X permite es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de la estructura cristalina de catalizadores y soportes, en este caso se espera obtener información sobre la estructura de la MCM41 y la modificación al agregarle la Al₂O₃. Además, observar la estructura de Molibdeno y Níquel en estado óxido de los catalizadores. La Difracción de Rayos X de polvos se realizó en un difractómetro Philips con un cátodo Cu α ($\lambda = 1.5418$ Å). Para realizar esta prueba la

muestra se pulverizó en un mortero de ágata y se colocaron 0.25 g del material en un portamuestras. El barrido se realizó en el intervalo $2\theta = 0.5 - 7^\circ$ y de $4 - 70^\circ$.

3.5.4. Espesor de Pared (δ).

El espesor de pared se calculó con base en estudios realizados por Ciesla y col. ^[7], los cuales se basan en el arreglo hexagonal (a_0) y diámetro de poro del material (Dp) mediante las ecuaciones siguientes:

$$\delta = a_0 - Dp \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2} \text{sen}\theta \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde:

δ = Espesor de Pared

a_0 = Parámetro de celda (arreglo hexagonal), (Å)

d_{100} = Distancia interplanar (Å)

λ = Longitud de onda de Rayos X (Å)

Dp = Diámetro de Poro (Å)

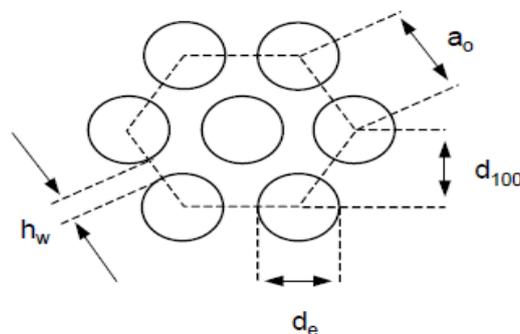


Figura 3.5. Poro hexagonal de la MCM41 con sus respectivos planos y distancias ^[8].

3.5.5. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).

Mediante la espectroscopía infrarroja se determinaron las vibraciones relacionadas con los enlaces de Si-O-Si, Si-O-H, Si-O-M, además de las vibraciones características de las fases activas en la región media. Para el análisis de las muestras se utilizó un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum One. Utilizando una masa de muestra de 2 mg finamente pulverizada se mezclaron con 200 mg de KBr, comprimiéndose a 700-1000 kg/cm² para dar un disco transparente. El equipo se operó en un intervalo de análisis de 4000 – 450 cm⁻¹.

3.5.6. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD-UV-Vis).

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis permite obtener información de la simetría local de los iones de níquel y molibdeno. Los espectros UV-Vis se obtuvieron en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150 mm de diámetro. Como referencia de reflectancia difusa se usó el estándar Spectralón-SRS-99-010 (reflectancia del 99%). Los datos de reflectancia se presentan aplicando la función de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) [9]. La teoría de Kubelka-Munk (ecuación 3.4) asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y de dispersión s . En el caso de muestras opacas y de espesor infinito se tiene que:

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

Ecuación 3.4

Donde:

R_{∞} = Reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación incidente que es reflejada.

Las muestras, previamente pulverizadas, homogenizadas y tamizadas, se colocaron en una celda de cuarzo. Los espectros se obtuvieron en el dominio de longitud de onda entre 1100 a 200 nm, con un intervalo de 1 nm y valores “smooth” 0, “slit” = 2 nm y una velocidad de 960 nm min⁻¹.

3.5.7. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman permite obtener información detallada acerca de la estructura molecular de los óxidos de molibdeno superficiales. La importancia de esta técnica se basa en la razón de que cada estado molecular posee un espectro vibracional único que es asociado a su estructura ^[10].

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro GX Raman FT-IR de Perkin Elmer, equipado con láser Nd:YAG (1064 nm) y detector InGaAs. El tratamiento de las muestras secas y calcinadas previo al análisis consistió en la pulverización, homogenización y tamización de los sólidos. Posteriormente se tomó una muestra de aproximadamente 0.05g, se compactó dentro del contenedor de muestra del equipo y se procuró mantener la superficie plana del sólido con el fin de obtener mejores lecturas. A continuación se realizó el barrido de las muestras, el cual se realizó con potencia láser 40-300 mW entre 1200-100 cm⁻¹, con 4-2 cm⁻¹ de resolución.

3.5.8. Adsorción de Piridina por FTIR.

El análisis de esta técnica se basa en la excitación de las moléculas con la radiación incidente ($\lambda \geq 7800 \text{ \AA}$), por ejemplo rotaciones y vibraciones. La piridina es la molécula sonda más favorable para estudiar separadamente la acidez Brønsted y Lewis de un sólido, puesto que los sitios ácidos retienen a la piridina fácilmente pudiéndose distinguir el tipo de sitios en el espectro de IR. Las bandas fuertes entre $1450\text{-}1540 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a sitios fuertes Lewis y Brønsted respectivamente. La relación A^L_{1450}/A^B_{1540} es $1.08 (\pm 0.1)$ el cuál es confirmado por otras mediciones.

La zona $1700\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ de los espectros infrarrojo es la región más interesante para el análisis de la distribución de sitios ácidos, cuyas bandas características pertenecen a las vibraciones de alargamiento del anillo aromático piridínico. De éstas, las bandas en la región $1700\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ evolucionan durante los tratamientos, de acuerdo a las bandas que aparecen. La banda a 1546 cm^{-1} es debida a interacciones tipo Brønsted. Se produce una banda intensa centrada a 1490 cm^{-1} , la cual puede ser asignada a efectos de sitios Brønsted y Lewis quimisorbidas, esto es, como una especie de acidez total. Esta banda es menos intensa cuando no se tiene la presencia de sitios ácidos Brønsted.

Para el análisis de la muestra se utilizó un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum One. Las distintas muestras se evacuaron a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 h, en corriente de N_2 . Posteriormente se inyectó piridina en el sistema a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, registrándose en cada inyección los espectros de IR-TF hasta espectro constante (6 ml de piridina). Seguidamente se procedió a la desorción de piridina, registrándose los espectros a temperaturas crecientes (T_{amb} , 100, 200, 300 y $400 \text{ }^\circ\text{C}$), manteniéndose el calentamiento a cada temperatura por espacio de 1 h; para cada espectro se realizó una lectura de 64 scan o barridos.

3.5.9. Absorción Atómica.

La absorción atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del sistema periódico. La absorción de la luz por medio de átomos brinda una herramienta analítica poderosa para los análisis cuantitativos y cualitativos. La espectroscopía de absorción atómica se basa en el principio de que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas.

En la absorción atómica el elemento de interés es disociado, o separado de sus ligaduras química para que esté en estado de no excitación o no ionizado, “estado libre”. En el cuál es capaz de absorber radiaciones o líneas discretas de longitud de onda angosta, llamadas “líneas de resonancia” y su longitud de onda corresponde a la transición de un nivel de energía inferior a otro nivel superior. La forma de disociar los elementos de interés y separarlos de sus ligaduras químicas es por medio de flama. Las líneas de emisión que serán absorbidas por la muestra son generalmente obtenidas por medio de lámparas de cátodo hueco, que emite el espectro del elemento de interés. Si la radiación electromagnética de una determinada longitud de onda incide sobre un átomo libre en estado fundamental, el átomo puede absorber energía y pasa al estado excitado; éste proceso se conoce como absorción atómica ^[11,12]. La absorción y la concentración del analito (metal de interés) están cuantitativamente relacionadas por la ley de Lambert-Beer, expresada por la siguiente ecuación:

$$A = a \cdot b \cdot c \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde:

A= Es la absorbancia y representa al parámetro determinado espectrofotométricamente.

a= Es la absorptividad, la cual es una constante específica para una longitud de onda en un elemento dado.

b= Es la longitud del haz de luz ocupado por la celda de absorción.

c= Es la concentración de las especies absorbentes en la celda de absorción.

El equipo utilizado para éste análisis corresponde a un Espectrofotómetro de Absorción Atómica de la línea GBC AVANTA modelo 932 A.A. Para poder realizar la curva de calibración de Ni y Mo primero fue necesario realizar la curva de calibración del cobre con estándares de 5, 10 y 15 partes por millón (ppm).

3.5.10. Evaluación de la Actividad Catalítica.

Los catalizadores preparados fueron empleados en la reacción de hidrodesulfuración de molécula modelo de DBT.

3.5.10.1. Sulfuración del catalizador.

La *Sulfuración* del catalizador se llevo a cabo previo a la actividad catalítica con el fin de una activación del catalizador, ya que los catalizadores son activos en forma de sulfuros de molibdeno o fase NiMoS, por lo que es importante una buena *Sulfuración*.

Los catalizadores secos a 80 °C y calcinados a 400 °C se activaron por sulfuración con una corriente gaseosa de 4L h⁻¹ de 15% v/v H₂S/H₂ a T = 400 °C (5 °Cmin⁻¹) durante 4h.

El procedimiento es el siguiente: en un reactor de vidrio se coloca 2 g de catalizador, se introduce en un horno y se le deja pasar el flujo de H_2S/H_2 . La temperatura sube de temperatura ambiente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 40 min y a una presión de 1 bar, ya que alcanza los $400\text{ }^\circ\text{C}$ se deja durante 4 h en proceso de *Sulfuración*.

En el siguiente diagrama se muestra el proceso de *Sulfuración*.

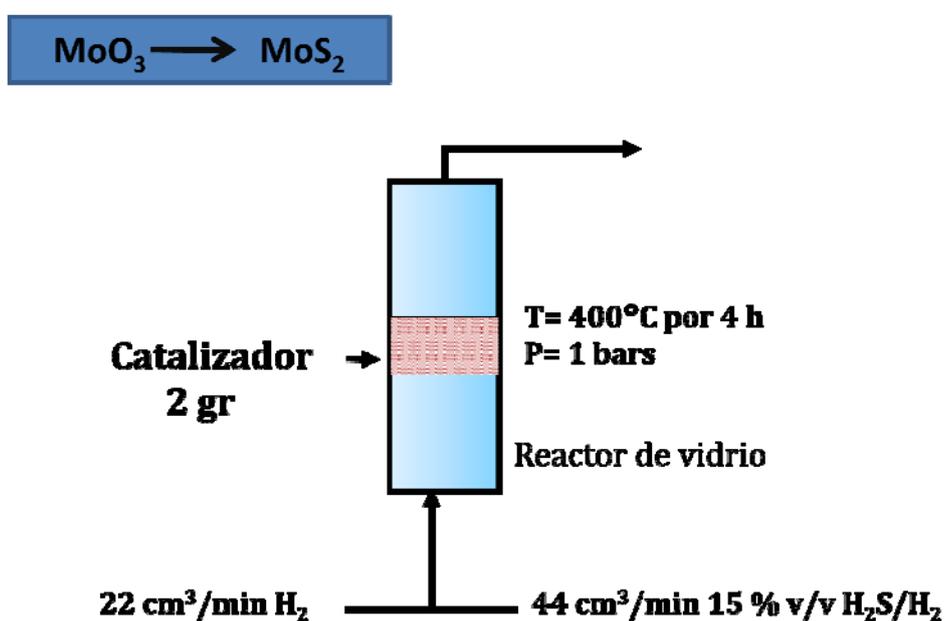


Figura 3.6. Proceso de Sulfuración del catalizador.

3.5.10.2. Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno.

La reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se hizo en un sistema de reacción en continuo a alta presión. El reactor es de acero inoxidable, provisto de controladores de presión, temperatura y flujo.

Se preparó una solución con 500 ppm de azufre en forma de dibenzotiofeno/n-heptano. El reactor se empaca con alúmina y en la parte media se añade 0.05 g de catalizador sulfurado y posteriormente el reactor se posiciona en el horno. La solución se conecta a una bomba de alta presión y antes de subir la presión se purga para evitar que se formen burbujas.

Los catalizadores activos se evaluaron en la reacción modelo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en una micro-planta piloto a $T = 300^{\circ}\text{C}$, $P = 30$ bar y $35\text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 , con un reactor de lecho fijo. La actividad se evaluó durante 14 h y alimentado con un flujo inicial de 0.12 ml/min para lograr su estabilización, posteriormente se cambió el flujo a 0.3 ml/min. Se varió la temperatura a $T = 310$, 320 y 330°C y se tomaron las respectivas muestras cada hora.

Los productos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo Perkin Elmer AUTOSYSTEM XL equipado con detector de ionización de flama FID y columna capilar ULTRA2 ($L = 24\text{m}$, $D.I = 0.32\text{ mm}$).

Los tiempos de retención de los componentes de la reacción se muestran en la tabla 3.4 ^[13]. El bifenilo (BF), es el producto de la hidrodesulfuración directa del dibenzotiofeno; el ciclohexilfenilo (CHF) y dicitclohexilo (DCH) son los productos de la desulfuración vía hidrogenación del dibenzotiofeno. El hexadecano es el solvente y el dodecano es usado como referencia interna.

Las características de un catalizador Industrial de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ son las siguientes:

- Condiciones de impregnación: 14% p/p MoO_3 y 3% p/p NiO .
- Volumen de poro = 0.5 cm^3
- Área superficial BET = $230\text{ m}^2/\text{g}$

En la figura 3.7 se muestra el proceso para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

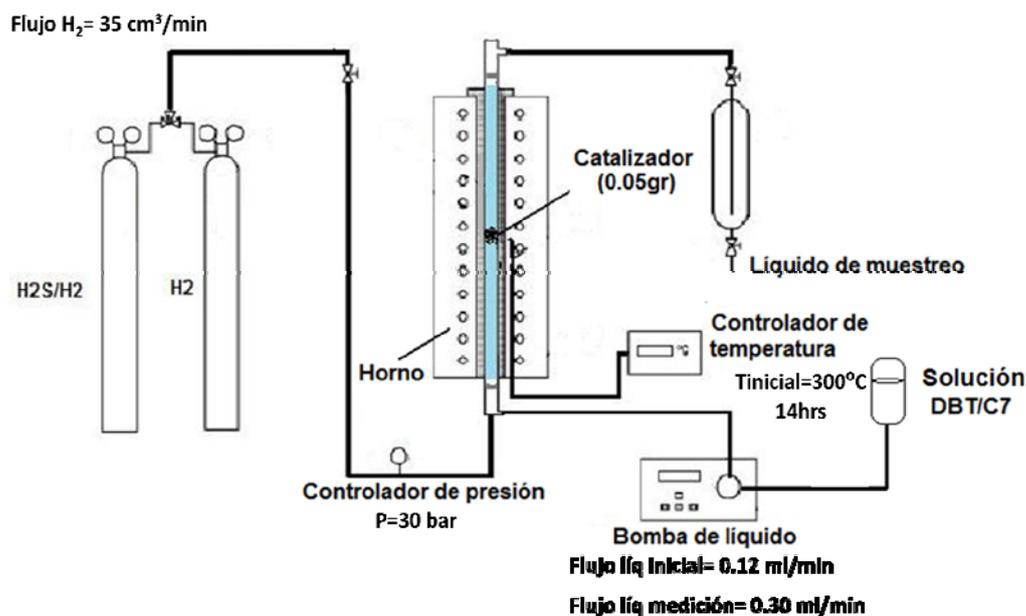


Figura 3.7. Proceso para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

Tabla 3.4. Tiempos de retención de cromatografía de gases de los productos de la reacción modelo de HDS de DBT ^[13].

Componentes	Tiempo de retención (min).
Diciclohexilo (DCH)	12.4
Bifenilo (BF)	15.4
Dodecano	9.07
Dibenzotiofeno (DBT)	25.7
Ciclohexilbenceno (CHB)	13.2

La conversión se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$X_{DBT} = \frac{C_{DBT_0} - C_{DBT}}{C_{DBT_0}} = \frac{\left(\frac{A_{DBT_0}}{A_{Dodecano}}\right) - \left(\frac{A_{DBT}}{A_{Dodecano}}\right)}{\left(\frac{A_{DBT_0}}{A_{Dodecano}}\right)}$$

Ecuación 3.6

Donde:

A= área obtenida del cromatograma.

X_{DBT} = conversión del dibenzotiofeno.

DBT_0 = dibenzotiofeno al inicio de la reacción.

DBT= dibenzotiofeno a un tiempo de la reacción.

La velocidad de reacción se estimó a partir de:

$$-r = \frac{(F_{0DBT}) * (X_{DBT})}{(m_{catalizador})}$$

Ecuación 3.7

Donde:

F_{DBT} = flujo molar de DBT a la entrada.

X_{DBT} = conversión de DBT.

m= masa del catalizador (gramos).

-r= velocidad de transformación.

3.6. Bibliografía.

- [1]. Terres E., Domínguez J., Vázquez A., "High Throughput study on the induction of radial distribution of nanotubes and spherical morphology in silica particles by short-chain polar co-solvents. *Microporous and Mesoporous Materials*", (2003), 341-348.
- [2]. A. Vázquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, " X-Ray Diffraction, FTIR and NMR characterization of Sol-Gel Alúmina doped with Lanthanum and Cerium", *Journal of solid state chemistry*, (1997), 161-168.
- [3]. P. Shacht, Uribe G. L. Noreña-Franco, J. Ancheyta J., S. Ramírez, Luz A. Garcia e I. Hernández-Pérez, "Síntesis y evaluación de catalizadores CoMo/MCM-41/ γ -alúmina", XIX Simposio Iberoamericano de catálisis, (2004).
- [4]. Brunauer S., Emmet P. and Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.* 60, (1938), 309-319.
- [5]. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts", *Catalysis Today* 41, (1998), 207-219.
- [6]. Hunter, R.J. "Zeta Potential in colloid science: Principles and applications". Editors R. H. Ottewill, R. L. Rowell "Colloid Science Series" of Academic Press, London (1981).
- [7]. Ulrike Ciesla, Ferdi Schüth, "Ordered mesoporous materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, (1999) 131-149.
- [8]. Luis A. Rios, Gloria Restrepo, Juan M. Marín, Alexander Franco y W. F Hölderich, "Determinación de propiedades texturales y químicas de materiales Ti-SiO₂ cristalinos", *Revista Colombiana de Física*, Vol. 37, No. 1, (2005).
- [9]. A. A. Christy, O. M. Kvalheim, *Vibrational Spectroscopy*, 9, (1995), 19.
- [10]. Chung, S. Leugers, M.A. *J. Phys Chem.* 96, (1992), 10358.
- [11]. Harris Daniel C., *Quantitative Chemical Analysis*, 2ª Edición, W.H. Freeman and Company, (1982), p. 587.
- [12]. Leary James y Skoog Douglas, *Análisis Instrumental*, Ed. McGraw-Hill, (1994), p. 147.
- [13]. Topsoe, H. Clausen, H., *Hydrotreating Catalysis*. Edit. Springer. Alemania. (1996).
-
-

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se determinaron las propiedades texturales, estructurales, fisicoquímicas y morfológicas a través de diferentes técnicas. Los resultados de éstas caracterizaciones se muestran a continuación.

4.1. Absorción Atómica.

4.1.1. Catalizadores.

En la tabla 4.1 se muestran los porcentajes en pesos reales de níquel (Ni) y molibdeno (Mo) obtenidos mediante absorción atómica, donde el contenido teórico fue de 14% en peso en Mo y 3% en peso de Ni.

Se observó una variación respecto al porcentaje teórico y el porcentaje real de Ni de 0.42 % a 0.91 %. Esto puede ser debido a que el Ni es un metal que interactúa mas con la estructura de la MCM41. En cuanto al porcentaje de Mo existe una variación de 3.2% a 5.5%. Este porcentaje de molibdeno podría ser por la formación de cúmulos en la superficie del catalizador. La relación molar en teoría de $Ni/(Ni+Mo) = 0.3$ y se observa una diferencia de relación molar de aproximadamente 0.1072.

Tabla 4.1. Resultados obtenidos de Ni y Mo teórico y real.

	Teórico % peso		Real % peso		Rel. molar real
	Ni	Mo	Ni	Mo	Ni/Ni+Mo
Ni/MoAl ₂ O ₃ /pH=7	3	14	2.4130	10.0577	0.1935

Ni/Mo/Al ₂ O ₃ /pH=9	3	14	2.5775	10.7906	0.1928
Ni/Mo/MCM41/pH=7	3	14	1.7730	7.7610	0.1859
Ni/Mo/MCM41/pH=9	3	14	2.2096	8.4856	0.2066
Ni/Mo/AM10/pH=7	3	14	2.0817	8.7582	0.1920
Ni/Mo/AM10/pH=9	3	14	2.2234	9.9595	0.1825
Ni/Mo/AM25/pH=7	3	14	2.2430	9.5725	0.1898
Ni/Mo/AM25/pH=9	3	14	2.2267	9.4165	0.1912
Ni/Mo/AM50/pH=7	3	14	2.1582	8.8646	0.1958
Ni/Mo/AM50/pH=9	3	14	2.1990	8.9500	0.1972

4.2. Propiedades Estructurales (Difracción de Rayos X).

4.2.1. Soportes.

La figura 4.1 muestra el difractograma de rayos X de la MCM41 así como del soporte AM10. Típicamente los difractogramas de rayos X de MCM41 muestran entre 3 y 5 reflexiones entre $2\theta = 2$ y 5° . Las reflexiones son debidas a arreglos hexagonales ordenados de tubos paralelos de sílica y pueden ser indexados asumiendo una celda unitaria hexagonal como d_{100} , d_{110} , d_{200} , d_{210} y d_{300} . Estos materiales no son cristalinos a nivel atómico, no hay reflexiones a altos ángulos. Por difracción de rayos X no es posible cuantificar la pureza del material. Cielsa y col. ^[1], reporta un estudio en el cual simula estructura con diferentes grados de defectos de MCM41. Los autores reportan que cuando la estructura hexagonal porosa contiene un gran número de defectos se encuentra un difractograma de 3 reflexiones indexables hexagonalmente. Con base en lo mencionado la estructura de la MCM41 es cristalina con pocos defectos.

La adición de la Al_2O_3 resultó en un desplazamiento de las reflexiones d_{100} a ángulos más bajos, lo que sugiere según la ley de Bragg's un aumento en la distancia interplanar d_{100} , como lo muestra el difractograma de la AM10 en la figura 4.1.

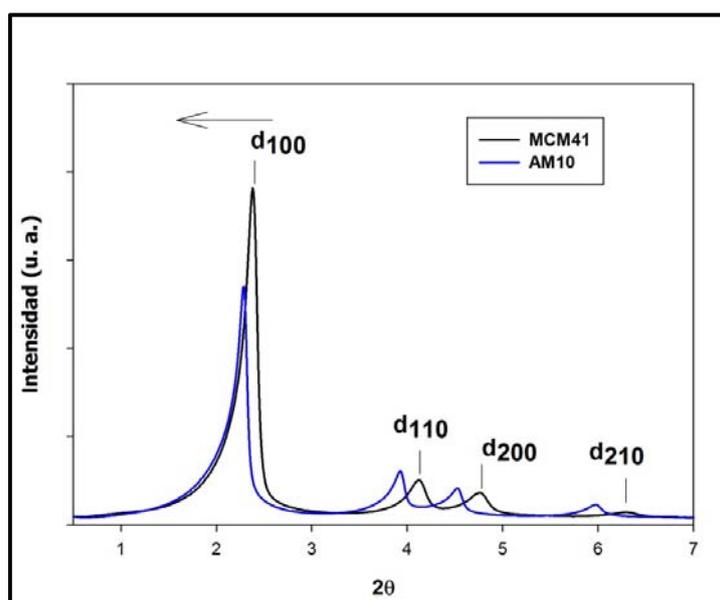


Figura 4.1. Difractograma de la MCM41 y del soporte AM10 en la escala de 0.5 a 7° en 2θ .

La figura 4.2 muestra los difractogramas de la AM25 y AM50, en éstas las reflexiones son similares, pero más desplazadas que la AM25. Lo que sugiere una mayor distancia d_{100} . La similitud entre las reflexiones de la AM25 y AM50 permiten concluir que la adición de más Al_2O_3 modifica la estructura de la MCM41.

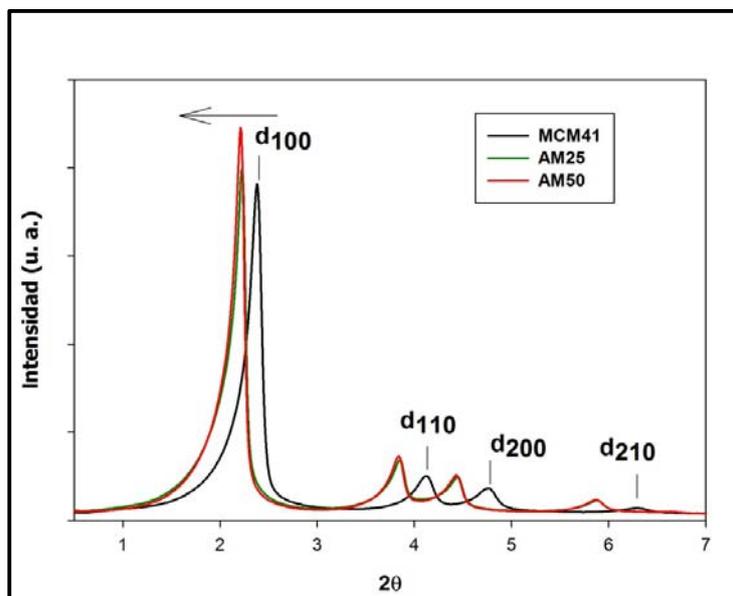


Figura 4.2. Difractograma de la MCM41 y de los soportes AM25, AM50 en la escala de 0.5 a 7° en 2θ.

La figura 4.3 muestra los difractogramas de los soportes, a un ángulo mayor el pico característico de la MCM41 es observado a $2\theta = 23$. Además se observa un pico a 42.8 en la AM25 y AM50, el cual corresponde a la estructura $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4\text{H}_2\text{O}$, ficha JCPDS-ICDD-25-17.

La figura 4.3 b) es la ampliación de la figura 4.3a. El soporte AM10 presenta picos a 45.9 y 67.1°; la ficha JCPDS-ICDD-10425 los asocia a la γ -alúmina. La AM50 muestra picos a 42.8 y 51° que de acuerdo a la ficha JCPDS-ICDD-25-17 se asocian al $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4\text{H}_2\text{O}$.

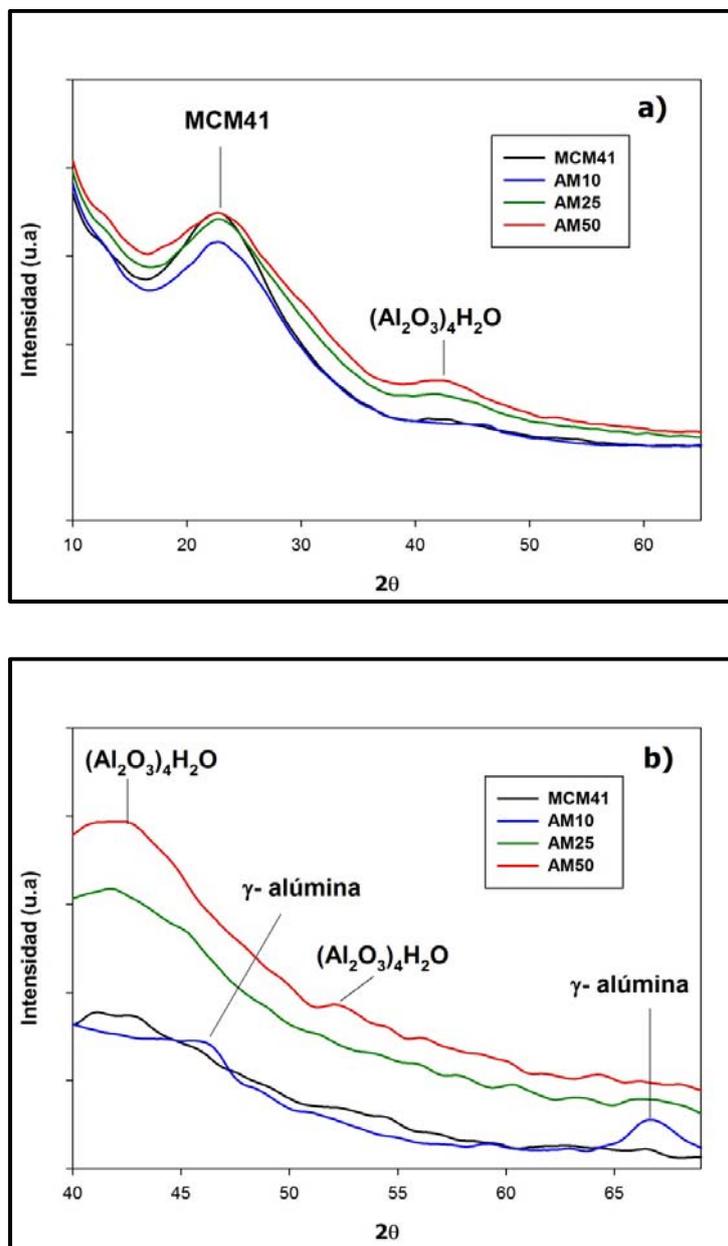


Figura 4.3. a) Difractograma de los soportes AMx en la escala de 10 a 65° en 2θ y b) Ampliación de a).

4.2.2. Catalizadores.

La figura 4.4 muestra los difractogramas de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ impregnado a pH=7 y pH=9 y calcinados a 400 °C. Los dos difractogramas muestran picos similares a $2\theta=35.7$, 45 y 65.8, los cuales corresponden al archivo PDF JDPDS-ICDD-10425 de la γ -Al₂O₃. Los picos de especies de Ni y Mo no se aprecian lo que sugiere que no existe acumulación de estas especies.

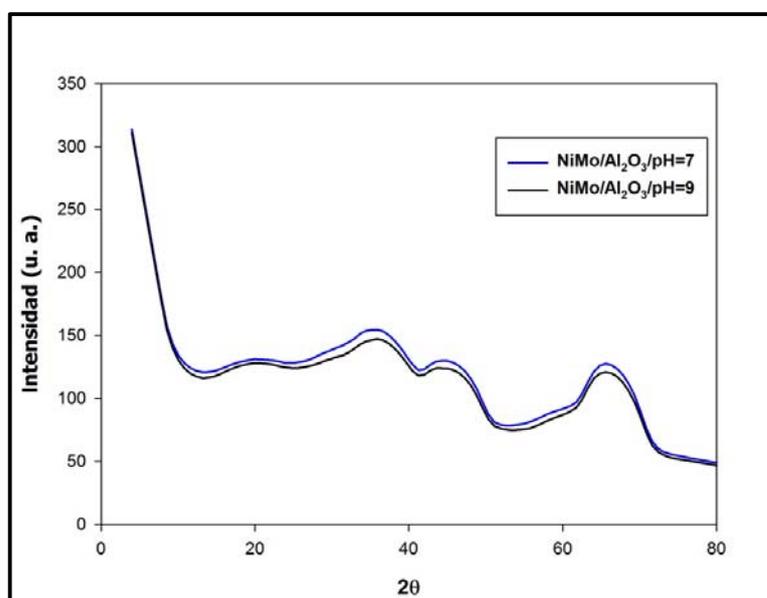


Figura 4.4. Difractograma de catalizadores Al₂O₃ en la escala de 0 a 80° en 2θ .

La figura 4.5 muestra los difractogramas de rayos X de los catalizadores NiMo/MCM41/pH=7, NiMo/MCM41/pH=9, NiMo/AM25/pH=7 y NiMo/AM50/pH=9, que fueron los que se obtuvieron mejores resultados en la reacción. Se muestra un plano característico de la MCM41 a 23° el cuál se ve desplazado por la incorporación de NiMo. Las fases de óxidos de MoO₃ y de NiO no se detectan. Probablemente a que la alta interacción entre el Ni-Mo-Soporte generan partículas muy pequeñas que ésta técnica no permite caracterizar. En el capítulo 4.8 presenta la espectroscopía Raman que permite ver más detalladamente.

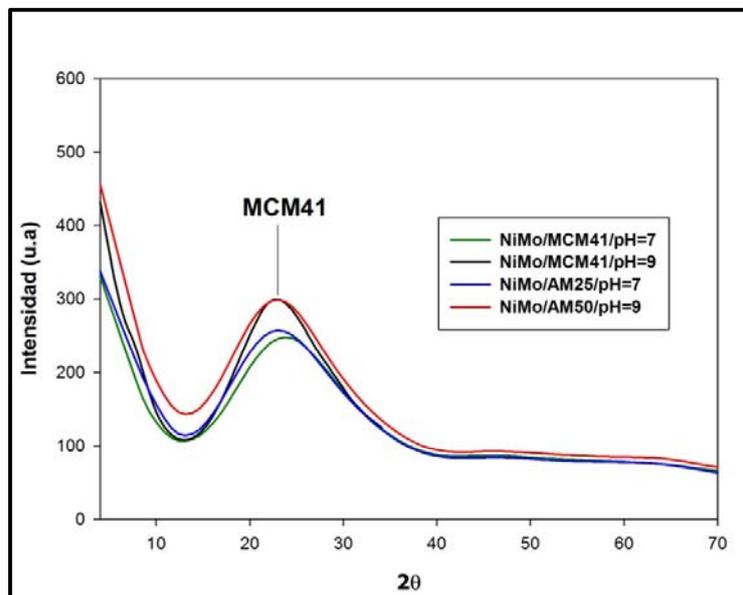


Figura 4.5. Difractograma de catalizadores MCM41, AM25 y AM50 en la escala de 4 a 70° en 2θ.

4.3. Potencial - Z

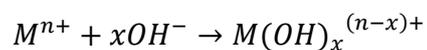
4.3.1. Soportes.

La importancia del método del potencial-Z radica en que puede reflejar el comportamiento de la MCM41 en contacto con el H₂O. El establecimiento de la carga superficial puede ocurrir por dos mecanismos distintos pero equivalentes ^[2]:

- 1) La absorción de protones o hidroxilos sobre un sitio anfotérico:



2) La formación en solución de especies metálicas hidroxilatadas las cuáles se depositan sobre las superficies:



Ecuación 4.3

La figura 4.6 muestra el Potencial-Z en función del pH de los soportes preparados. La Al_2O_3 muestra un punto de carga cero de 8 y el MCM41 de 4.6. Este punto de carga cero no se modifica con la adición de Al en las relaciones AM10 y AM25. El sólido AM50 muestra un PCC de 3.2, lo anterior sugiere que la carga superficial depende de la composición del soporte. Estos resultados permitieron explicar qué tipo de especies de Ni y Mo serán depositadas.

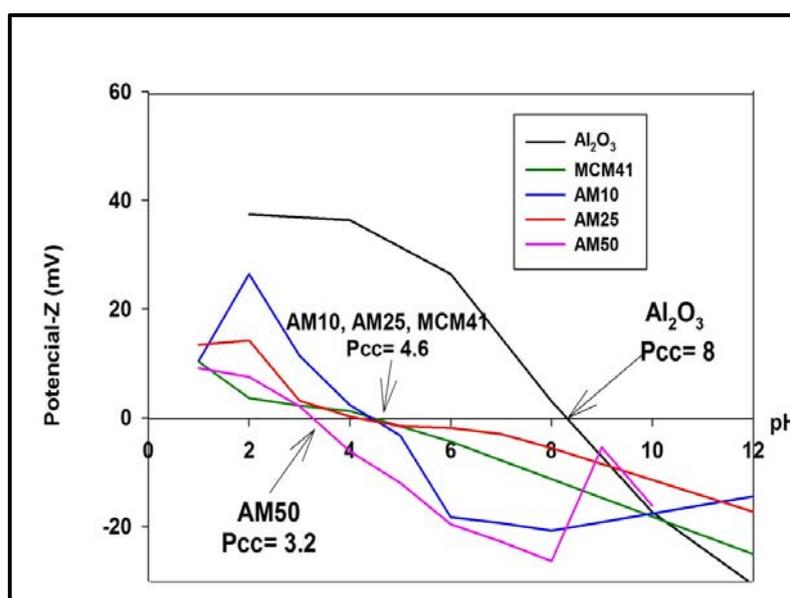


Figura 4.6. Potencial-Z en función del pH.

4.4. Adsorción Física de Nitrógeno.

4.4.1. Soportes.

Los materiales sintetizados por el método sol-gel se analizaron a fisisorción de N_2 . Con las isothermas de adsorción y desorción de N_2 se calculó el área específica BET, tamaño y volumen de poro, las cuales permitieron conocer la forma de los poros que presentan los materiales $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{MCM41}$.

Los resultados de las isothermas de adsorción-desorción de los soportes se describen a continuación. De acuerdo a lo mencionado en el anexo 2 se concluyo con las clasificaciones de los isothermas y las histéresis.

En la figura 4.7a se observan las isothermas de adsorción-desorción y distribución del diámetro de poro de la Al_2O_3 . Las isothermas de la Al_2O_3 son de tipo II, lo que indica que son sólidos macroporosos. La histéresis formada entre las isothermas de adsorción y desorción permite identificar la forma de los poros. La Al_2O_3 presenta una histéresis tipo H1 con tamaño y forma uniforme. En la figura 4.7b se observa la distribución del diámetro de poro de la Al_2O_3 .

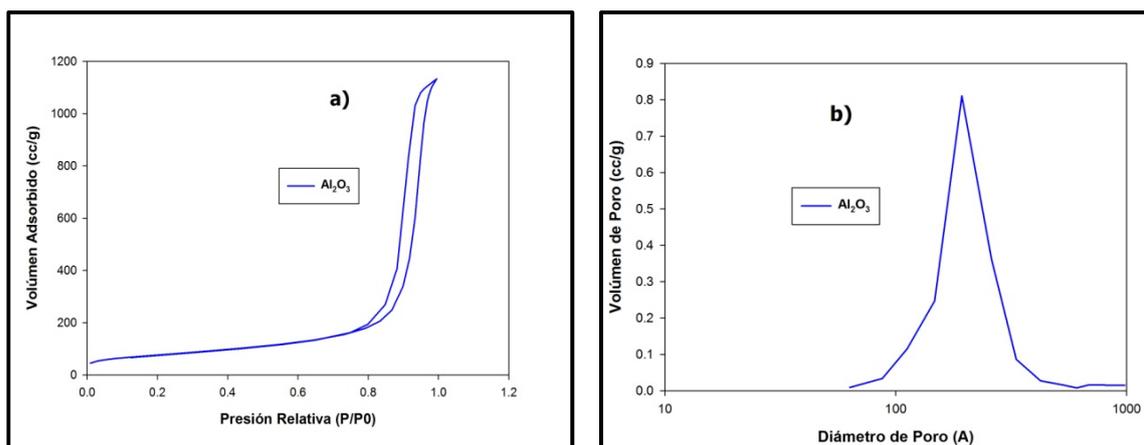


Figura 4.7. a) Isotherma adsorción-desorción Al_2O_3 y b) Distribución de tamaño de poro.

En la figura 4.8a se observan las isothermas de adsorción-desorción y distribución del diámetro de poro de la MCM41. Las isothermas de la MCM41 son de tipo IV, característico de sólidos mesoporosos, y presenta una histéresis tipo H1 con tamaño y forma uniforme. En la figura 4.8b se observa la distribución del diámetro de poro de la MCM41.

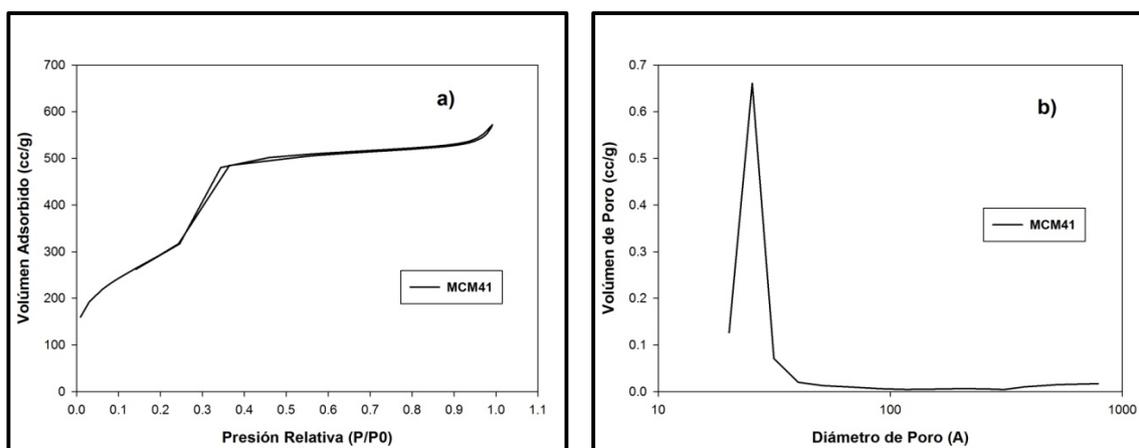


Figura 4.8. a) Isotherma adsorción-desorción MCM41 y b) Distribución de tamaño de poro.

A continuación se presentan los isothermas de los soportes MCM41 con la Al_2O_3 incorporada.

En las figuras 4.9a, 4.10a y 4.11a, se observan las isothermas de adsorción-desorción y distribución del diámetro de poro de la AM10, AM25, AM50; así como la MCM41 para observar una comparación entre cada soporte y la MCM41, aunque en las figuras 4.8a y 4.8b, ya se describió a la MCM41 pura. Las isothermas de los soportes AM10, AM25 y AM50 son de tipo IV, esto indica que son sólidos mesoporosos, presentan una histéresis tipo H3 con tamaño y forma no uniforme. En las figuras 4.9b, 4.10b y 4.11b, muestran la distribución del diámetro de poro de los materiales.

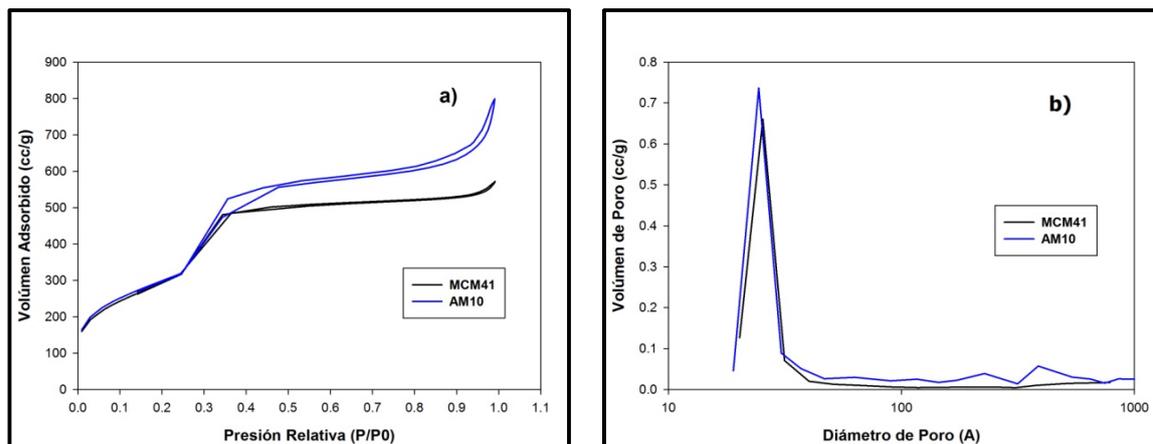


Figura 4.9. a) Isotherma adsorción-desorción AM10 y b) Distribución de tamaño de poro.

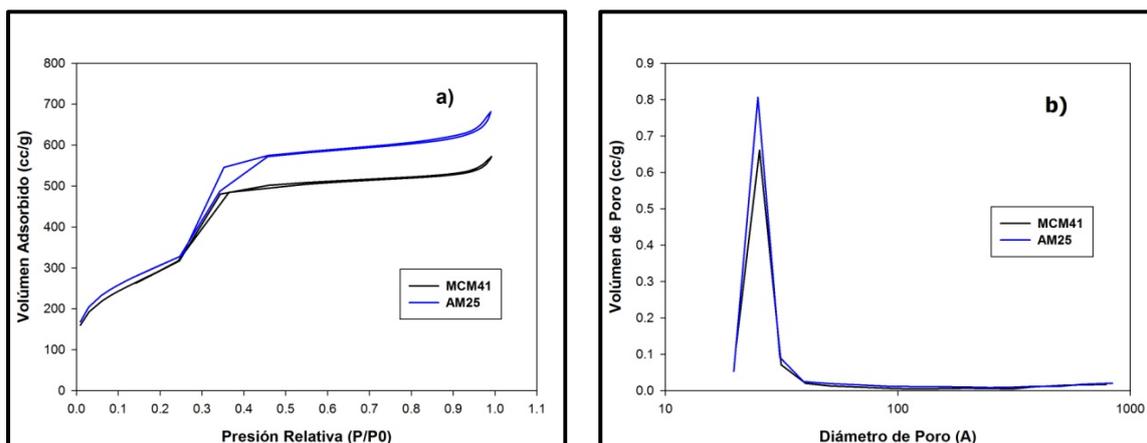


Figura 4.10. a) Isotherma adsorción-desorción AM25 y b) Distribución de tamaño de poro.

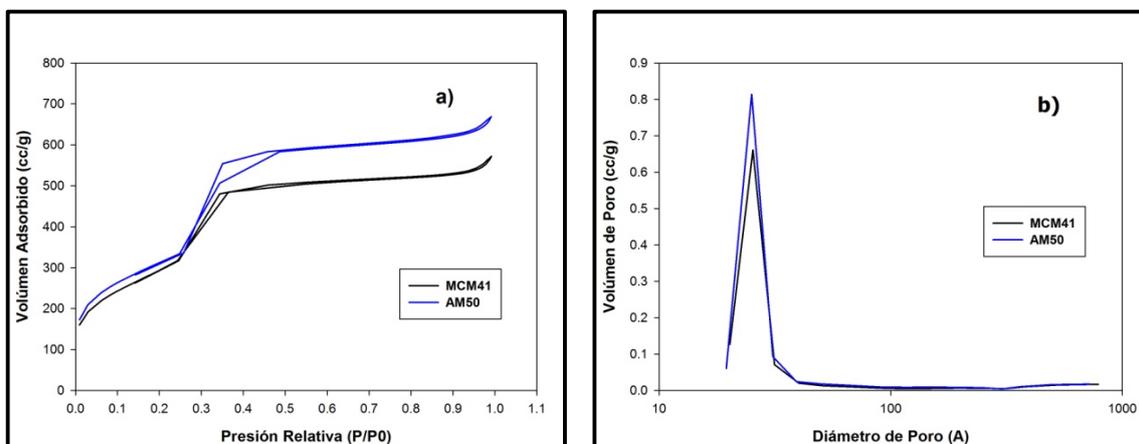


Figura 4.11. a) Isotherma adsorción-desorción AM50 y b) Distribución de tamaño de poro.

En la tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos de la medición de las propiedades texturales de la serie de los soportes, γ -Al₂O₃/MCM41, así como de los soportes puros MCM41 y γ -Al₂O₃. Los sólidos presentados como en el caso de AM10, AM25, AM50 y la MCM41 se observa que son materiales mesoporosos de acuerdo a la IUPAC ya que se encuentra en un rango de diámetro de poro < 50nm y en el caso de la Al₂O₃ es un material macroporoso, ya que se presenta en un intervalo con un diámetro de poro > 50nm.

La adición de la γ -Al₂O₃ a la MCM41 se traduce en un aumento en el área superficial, tabla 4.2.

Tabla 4.2. Propiedades Texturales de los soportes.

Soportes	Si/Al	As (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
Al ₂ O ₃		274	1.71	189
MCM41		1074	0.86	27
AM10	10	1087	1.15	33

AM25	25	1115	1.02	29
AM50	50	1134	1.01	28

Si/Al= Relación Silicio-Aluminio, As= Área superficial, Vp= Volúmen de poro, Dp= Diámetro de poro.

4.4.2. Catalizadores.

Los resultados de las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores se describen a continuación.

En la figura 4.12a se observan las isothermas de adsorción-desorción y distribución del diámetro de poro del catalizador NiMo/Al₂O₃/pH=9 y NiMo/Al₂O₃/pH=7. Las isothermas son de tipo II, esto indica que son sólidos macroporosos, y presenta una histéresis tipo H3 con tamaño y forma no uniformes. En la figura 4.12b se observa la distribución del diámetro de poro de la Al₂O₃.

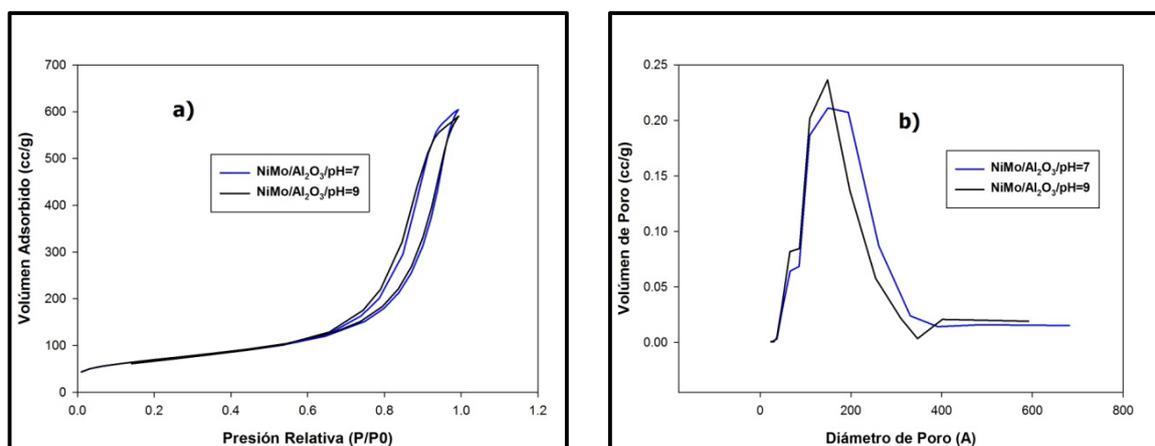


Figura 4.12. a) Isotherma adsorción-desorción Al₂O₃ y b) Distribución de tamaño de poro.

En la figura 4.13a se observan las isothermas de adsorción-desorción y distribución del diámetro de poro de la MCM41. Las isothermas de la MCM41 son de tipo IV, característico de sólidos mesoporosos, y presenta una histéresis tipo H3 con

tamaño y forma no uniforme. En la figura 4.13b se observa la distribución del diámetro de poro de la MCM41.

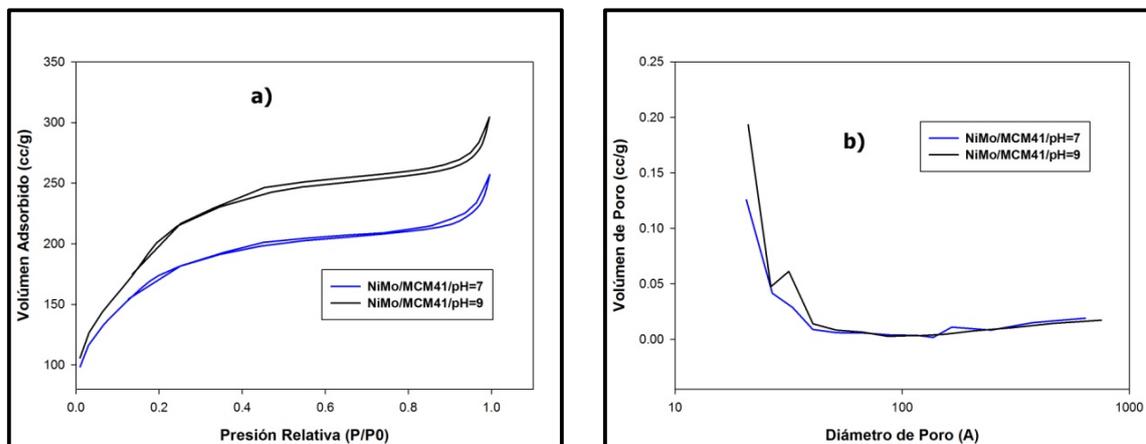


Figura 4.13. a) Isotherma adsorción-desorción MCM41 y b) Distribución de tamaño de poro.

En la figura 4.14a se observan las isothermas de adsorción-desorción y distribución del diámetro de poro de los catalizadores NiMo/AM10/pH=9 y NiMo/AM10/pH=7, son de tipo II, esto indica que son sólidos macroporosos, presentando una histéresis tipo H3 con tamaño y forma no uniformes. En la figura 4.14b se observa la distribución del diámetro de poro de los materiales.

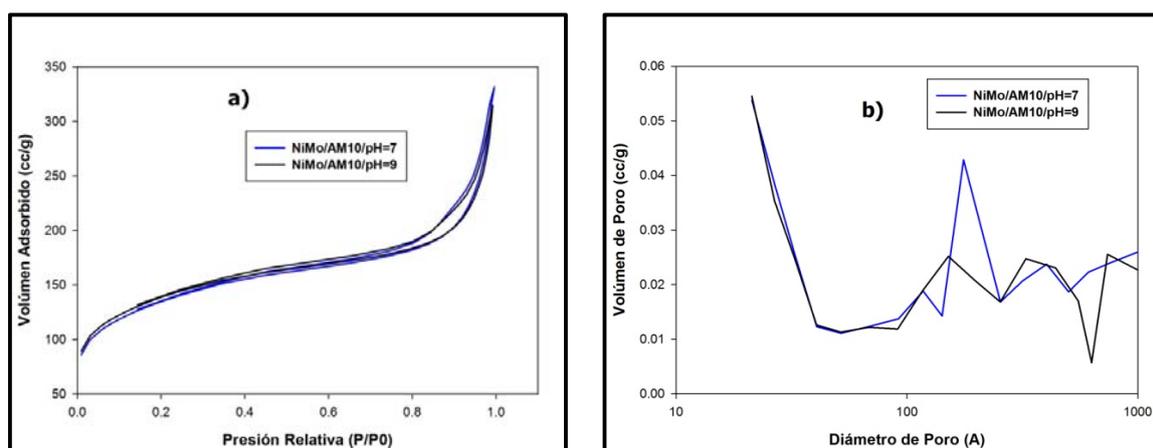


Figura 4.14. a) Isotherma adsorción-desorción AM10 y b) Distribución de tamaño de poro.

En la figura 4.15a se observan las isothermas de adsorción-desorción y distribución del diámetro de poro de los catalizadores NiMo/AM25/pH=9 y NiMo/AM25/pH=7, son de tipo IV, indicando que son sólidos mesoporosos. Con una histéresis tipo H1 de tamaño y forma uniformes. En la figura 4.15b se observa la distribución del diámetro de poro de los materiales.

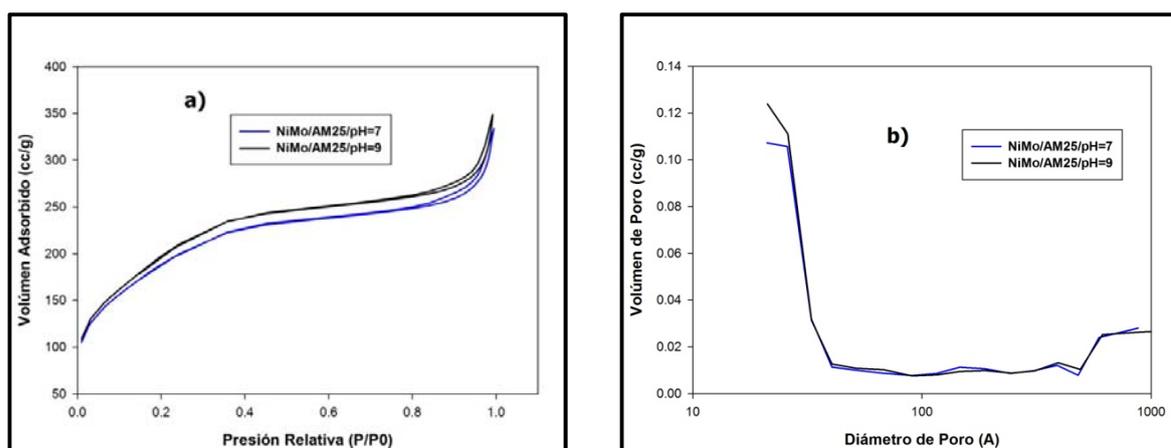


Figura 4.15. a) Isotherma adsorción-desorción AM25 y b) Distribución de tamaño de poro.

En la figura 4.16a se observan las isothermas de adsorción-desorción y distribución del diámetro de poro de los catalizadores NiMo/AM50/pH=9 y NiMo/AM50/pH=7, son de tipo IV, por lo que son sólidos mesoporosos, presentando una histéresis tipo H3 con tamaño y forma no uniformes. En la figura 4.16b se observa la distribución del diámetro de poro de los materiales.

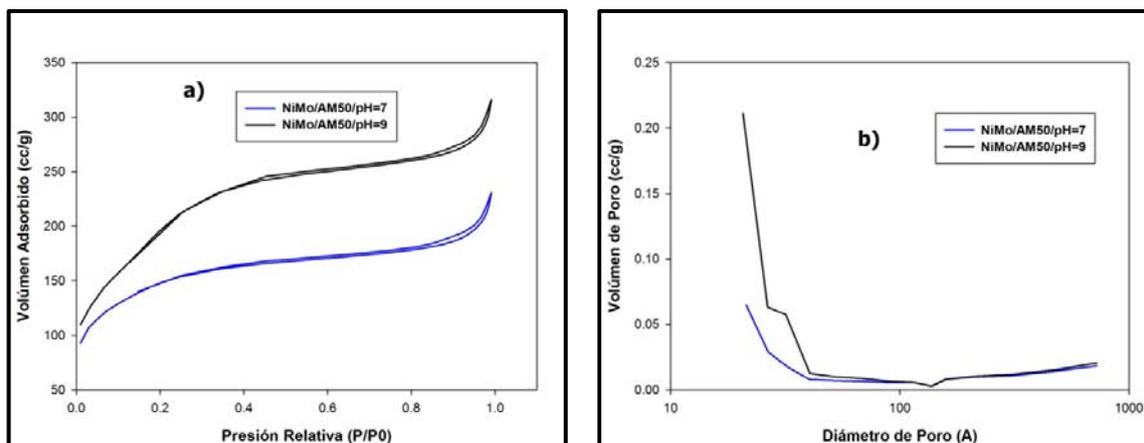


Figura 4.16. a) Isotherma adsorción-desorción AM50 y b) Distribución de tamaño de poro.

La tabla 4.3 resume los resultados de A_{BET} , V_p y tamaño de poro, obtenidos de las isothermas de las series del soporte y de los catalizadores NiMo. El efecto del pH de la solución de impregnación se hace evidente en el A_{BET} . En el caso de los catalizadores soportados sobre MCM41-Al, el A_{BET} es mayor en los catalizadores impregnados a pH=9. Mientras que en los soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no se observan diferencias en el A_{BET} , lo que indica que soportado MCM41-Al, el Ni y el Mo no interactúan fuertemente con el soporte.

Se puede observar que al adicionar la MCM41 los sólidos presentan un aumento de área específica, pero en solución a pH=9 existe un mayor aumento a diferencia del pH=7, siendo el NiMo/AM50/pH=9 con un mayor aumento respecto a los otros sólidos. En cuanto al volumen no se observa mucha variación con respecto al pH=7 y pH=9, pero en pH=7 es mayor el diámetro de poro. Por otro lado, donde se aprecia mayor diámetro de poro es en el catalizador NiMo/AM10/pH=7.

Tabla 4.3. Propiedades Texturales de los catalizadores.

Catalizador	Solución de impregnación	As (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
NiMo/MCM41/pH=9	NH ₄ OH	765	0.45	29
NiMo/MCM41/pH=7	H ₂ O	639	0.38	30
NiMo/Al ₂ O ₃ /pH=9	NH ₄ OH	250	0.89	119
NiMo/Al ₂ O ₃ /pH=7	H ₂ O	249	0.91	130
NiMo/AM10/pH=9	NH ₄ OH	492	0.44	59
NiMo/AM10/pH=7	H ₂ O	478	0.46	62
NiMo/AM25/pH=9	NH ₄ OH	726	0.50	37
NiMo/AM25/pH=7	H ₂ O	691	0.48	36
NiMo/AM50/pH=9	NH ₄ OH	730	0.47	29
NiMo/AM50/pH=7	H ₂ O	528	0.33	39

As= Área superficial, Vp= Volúmen de poro, Dp= Diámetro de poro.

4.5. Espesor de pared.

4.5.1. Soportes.

La tabla 4.4 muestra las distancias interplanares obtenidas de las reflexiones aplicando la Ley de Braggs. La MCM41 muestra una distancia de 37.2 Å la cual aumenta con la adición de Al₂O₃. Esto sugiere que la adición de Al₂O₃ modifica la distancia d₁₀₀ de la estructura mesoporosa de la MCM41.

Tabla 4.4. Distancias Interplanares de los soportes.

Soporte	d ₁₀₀ (Å)	2θ	d ₁₁₀ (Å)	2θ	d ₂₀₀ (Å)	2θ	d ₂₁₀ (Å)	2θ
MCM41	37.2	2.38	21.3	4.14	18.5	4.77	14.06	6.29
AM10	38.9	2.27	22.5	3.93	19.6	4.52	14.82	5.97

AM25	39.7	2.23	23	3.85	20	4.44	15.05	5.87
AM50	40	2.21	23	3.84	20	4.44	15.05	5.87

El espesor de pared de los soportes son calculados con las ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3 mencionadas en el capítulo 2, en la sección 2.6.4. Los resultados se presentan en la tabla 4.5, en donde se observa que el espesor de pared aumenta con la relación Si/Al, como primer punto el espesor de pared disminuye con una relación de Si/Al=10, esto probablemente se debe a que la Al_2O_3 modifica la estructura mesoporosa de la MCM41 como se observo en DRX y como segundo punto se observa en las relaciones de 25 y 50 un aumento en el espesor de pared, así como en la distancia d_{100} , lo anterior sugiere que además de modificar la estructura mesoporosa de la MCM41, se ancla la Al_2O_3 en la superficie mesoporosa.

Tabla 4.5. Espesor de pared de los soportes.

Soportes	Si/Al	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	D_p (Å)	E_p (Å)
MCM41		37.2	43.0	27.4	15.6
AM10	10	38.9	44.9	33.2	11.7
AM25	25	39.7	45.9	28.6	17.3
AM50	50	40	46.2	27.8	18.4

4.5.2. Catalizadores.

Para los catalizadores no se obtiene espesor de pared debido a que en el difractograma no aparece el plano d_{100} .

4.6. Espectroscopia Infrarroja (FTIR).

4.6.1. Soportes.

En la figura 4.17 se muestran las bandas características de la Al_2O_3 . Se obtienen los enlaces funcionales H-OH a 3549 cm^{-1} , 1637 cm^{-1} correspondiente a una deformación Al-OH, y una banda a 956 cm^{-1} se encuentra una vibración de tensión del enlace Al-O-Al ^[3,4].

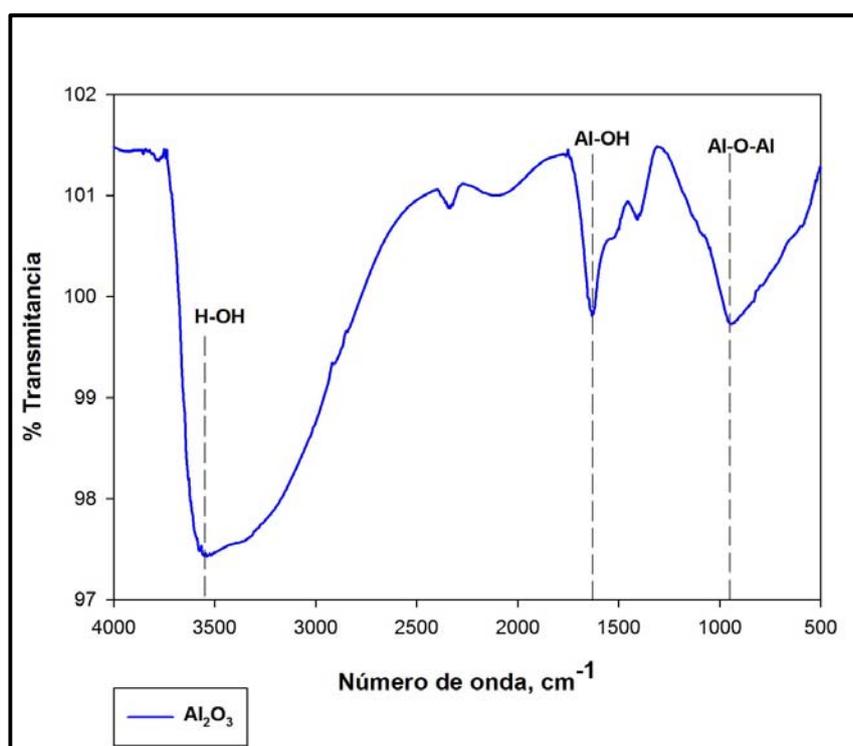


Figura 4.17. Espectro IR de soporte Al_2O_3 .

En la figura 4.18 se muestran las bandas características de la MCM41. Se obtienen los enlaces funcionales H-OH a 3222 y 1630 cm^{-1} , 1237 , 807 , y 578 cm^{-1} correspondiente a una estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si, y una banda a 963 cm^{-1} donde se encuentra un enlace Si-OH.

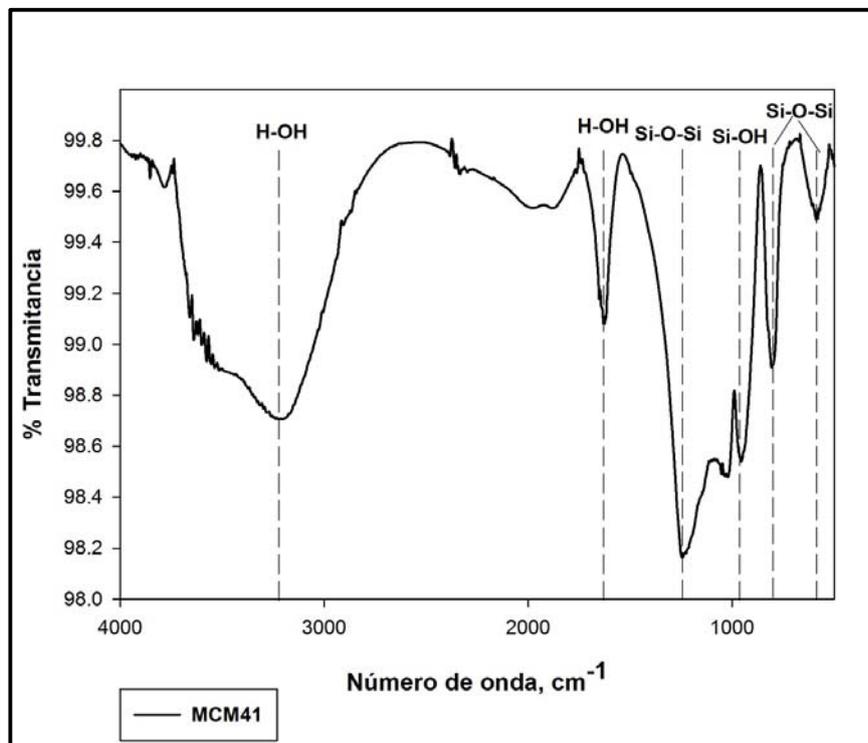


Figura 4.18. Espectro IR de soporte MCM41.

En la figura 4.19 se muestran los espectros correspondientes a los soportes. Los soportes AM10, AM25 y AM50 presentan una banda a 3437 cm⁻¹ referente a un estiramiento simétrico del enlace Si-O-H, a 3200 cm⁻¹ y 1630 cm⁻¹ se observan bandas referente a un enlace de H-OH. A 1222 cm⁻¹, 807 cm⁻¹ y 507 cm⁻¹ se encuentra un estiramiento asimétrico de Si-O-Si. También se observa una banda a 955 cm⁻¹ correspondiente a una vibración de tensión de enlace Al-O-Al^[4-6].

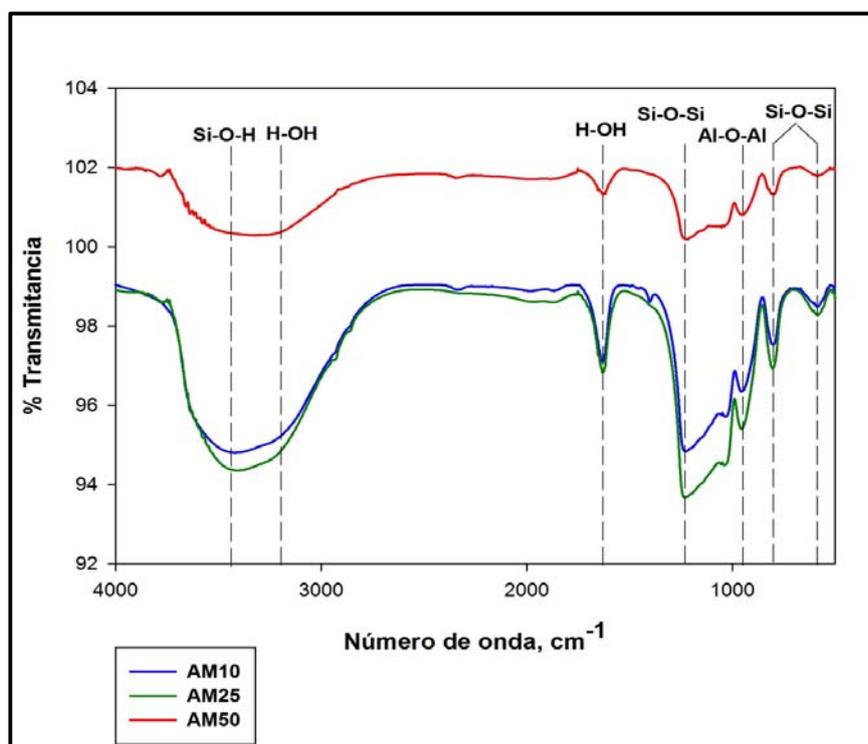


Figura 4.19. Espectros IR de soportes AM.

4.7. Caracterización Superficial. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD-UV-Vis).

4.7.1. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD-UV-Vis) de las soluciones de impregnación.

La ERD-UV-VIS permite estudiar las especies de Ni en las soluciones de impregnación, después de la impregnación y calcinación. Por lo que el efecto del soporte y del pH de impregnación sobre las especies de Ni pueden ser satisfactoriamente estudiados por esta técnica.

La figura 4.20 muestra los espectros de absorción UV-Vis de las soluciones de impregnación Ni+Mo entre la región de 400-1100 nm. La asignación de las bandas de absorción de las soluciones de impregnación se realizó con base en la revisión de Lever ^[7] y Petit y col.^[8]. Las bandas alrededor de 620 nm se asignan al complejo $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$, ión Ni^{2+} con simetría en coordinación tetraédrica. Las bandas alrededor de 660 y 740 nm se asignan al complejo $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$, ión Ni^{2+} con simetría en coordinación octaédrica. La solución de impregnación a pH = 9 muestra una banda de absorción intensa alrededor de 623 nm, lo que sugiere que a pH básicos, los complejos $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ predominan en la disolución de impregnación. En la solución de impregnación a pH= 6, las bandas de absorción aproximadamente a 977 y 736 nm y se atribuyen a los complejos $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ y $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$, respectivamente. Estas especies y sus respectivas bandas serán usadas como referencia para asignar las bandas en los catalizadores soportados. Es de esperarse un desplazamiento de las bandas ocasionado por la interacción Ni-Mo o Ni-soporte.

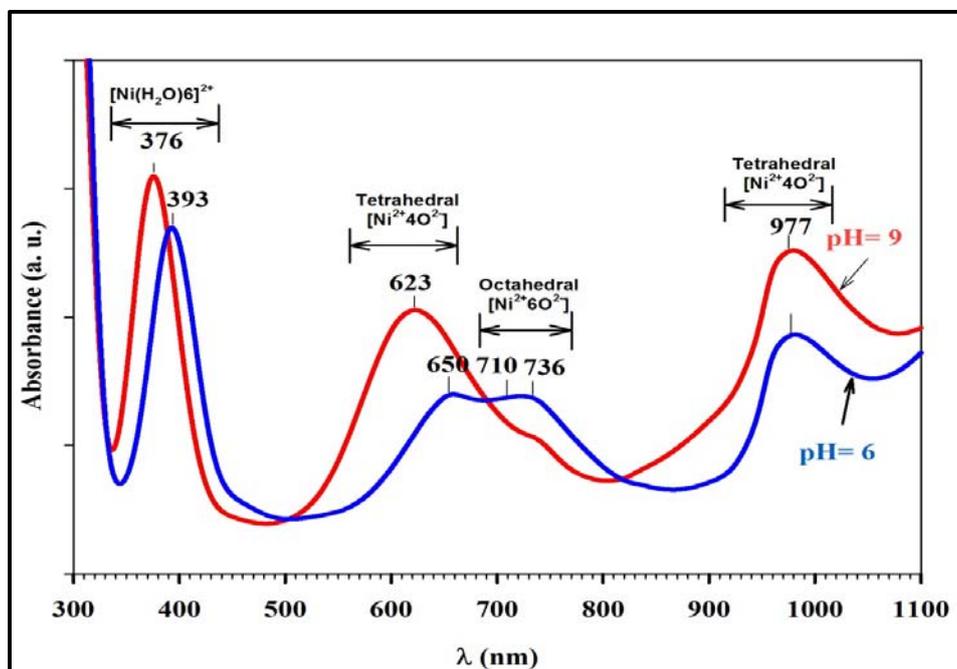


Figura 4.20. Espectros de absorción visible (300-1100 nm) de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH, a T=25 °C.

4.7.2. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD-UV-Vis) de catalizadores óxidos de Ni-Mo soportados en MCM41- Al_2O_3 .

A fin de estudiar el efecto del pH neto superficial del soporte sobre la distribución de especies de Ni superficiales durante el proceso de impregnación, los catalizadores se caracterizaron por Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-vis (ERD-UV-Vis).

La figura 4.21 muestra los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/ Al_2O_3 secos a 80 °C impregnados a pH=7 y pH=9. El soporte no presenta bandas. El catalizador de Ni/ Al_2O_3 impregnado a pH=9 muestra una banda a 658 nm, la cual se asocia a Ni octaédrico. La solución de impregnación a pH=9 muestra principalmente la especie Ni tetraédrico. Sin embargo, sobre el soporte está presente una simetría octaédrica, lo que sugiere que la Al_2O_3 controla la simetría del ion Ni. En el caso de los catalizadores NiMo/ Al_2O_3 impregnados a pH= 7 y 9, éstos presentan las mismas bandas, lo que indica que el pH de impregnación no afecta la simetría del ion Ni sobre la Al_2O_3 . Los resultados de potencial-Z mostraron un PIE= 8 para la Al_2O_3 . Por lo que, se esperara una simetría tetraédrica de Ni. Estos resultados no están en contradicción debido a que la simetría local del Ni está controlada principalmente por la carga superficial del soporte ecuación 4.1 y 4.2 y no por el pH de la solución.

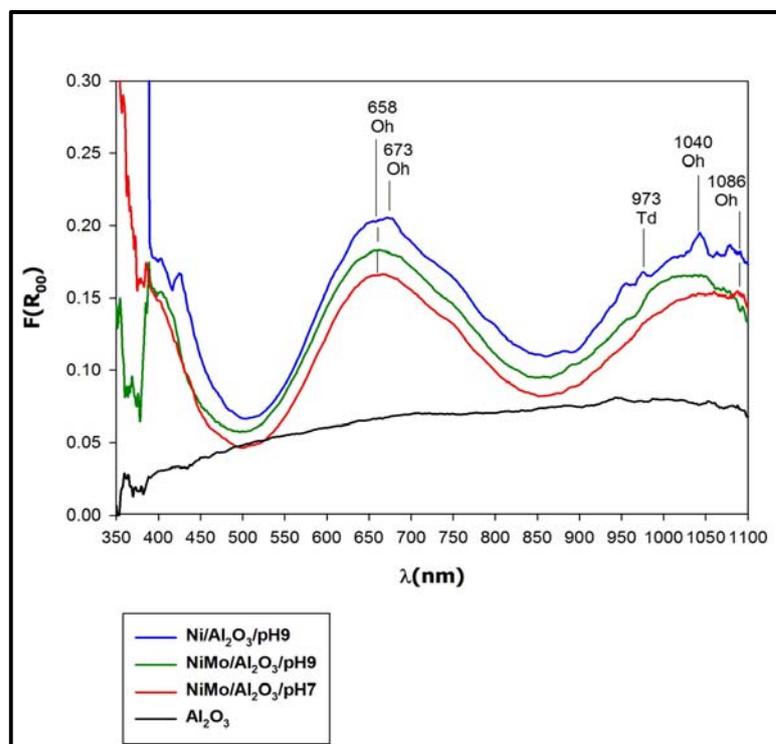


Figura 4.21. Espectros de absorbancia visible de Al_2O_3 secos a $80\text{ }^\circ\text{C}$.

La figura 4.22 muestra los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$, impregnados a $\text{pH}=7$ y $\text{pH}=9$. El catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ impregnado a $\text{pH}=9$ muestra una banda a 632 nm , la cual se asocia a Ni tetraédrico. Lo que sugiere la formación de una espinela de NiAl_2O_3 . La calcinación ocasiona una alta interacción entre el soporte y el Ni.

En los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ impregnados a $\text{pH}=9$ y 7 , se observa que presentan bandas de 690 y 708 nm , respectivamente. Los cuáles, se asocian a Ni octaédrico. En este caso, la ausencia de la banda a 632 nm sugiere que el Ni interactúa con Al_2O_3 formando la especie NiAl_2O_4 .

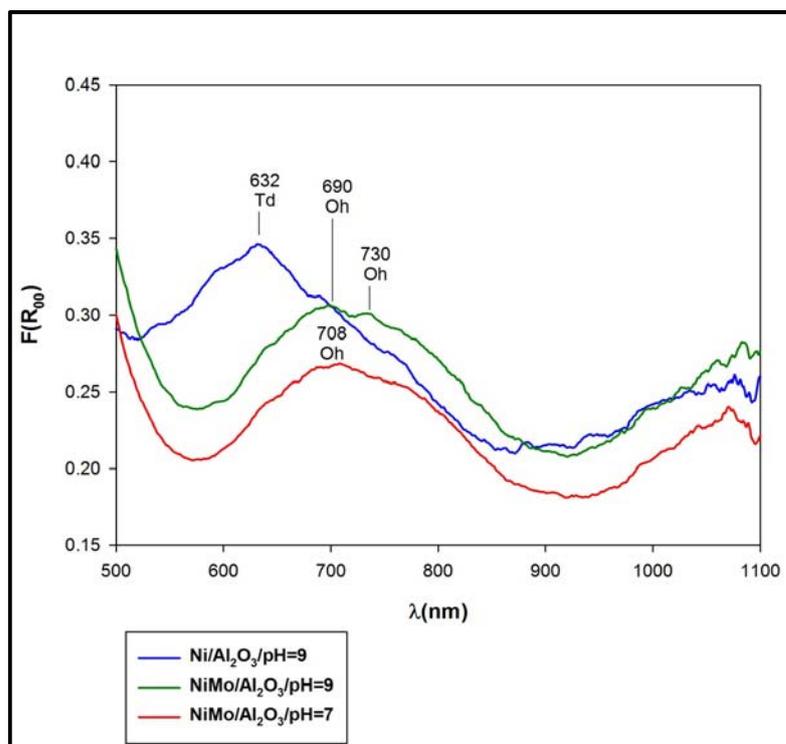


Figura 4.22. Espectros de absorción visible de Al_2O_3 calcinados a 400°C .

La figura 4.23 muestra los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/MCM41 secos a 80°C impregnados a $\text{pH}=7$ y $\text{pH}=9$. El soporte no muestra bandas. El catalizador Ni/MCM41 a $\text{pH}=9$ muestra una banda de 714 nm asociada a Ni octaédrico. Los catalizadores NiMo/MCM41/ $\text{pH}=9$ y NiMo/MCM41/ $\text{pH}=7$ presentan bandas de 692 y 695 nm , respectivamente, con simetría local octaédrica. En este caso ni el pH de la solución de impregnación ni la presencia del Mo modifican simetría local del ión Ni.

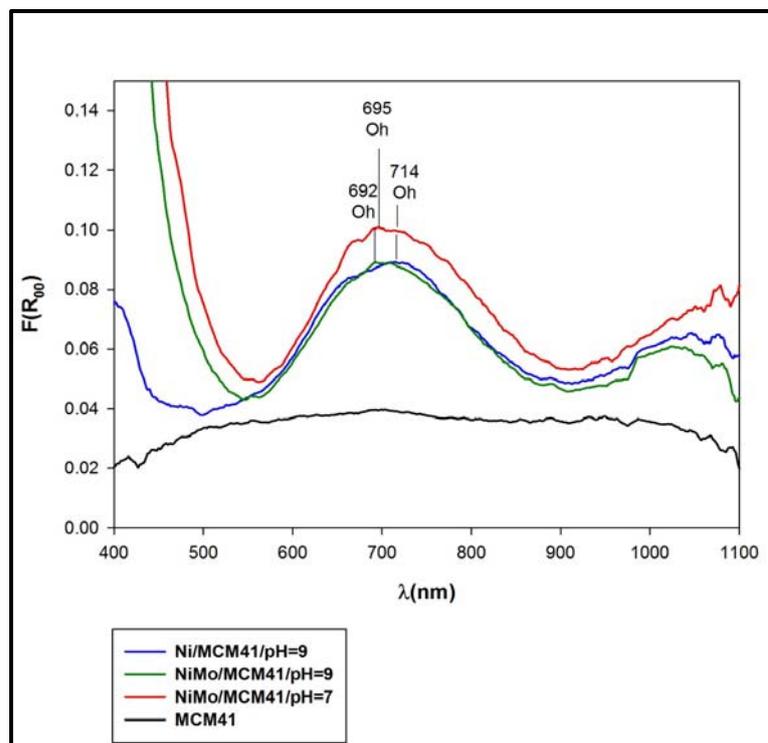


Figura 4.23. Espectros de Reflectancia Uv-visible de MCM41 secos a 80 °C.

La figura 4.24 muestra los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/MCM41 calcinados a 400 °C impregnados a pH=7 y pH=9. El catalizador Ni/MCM41 presentó a la vista un color gris, característico de NiO, por tal motivo no presenta bandas, por lo que la interacción entre el Ni y la MCM41 no es evidente. Los catalizadores NiMo/MCM41/pH=9 y NiMo/MCM41/pH=7 presentan la misma banda de 750 nm con simetría local octaédrica. En ambos casos, el Ni interactúa con el Mo. Pero ésta banda es poco intensa lo que sugiere que no hay evidencias de interacción Ni-soporte ó Ni-Mo.

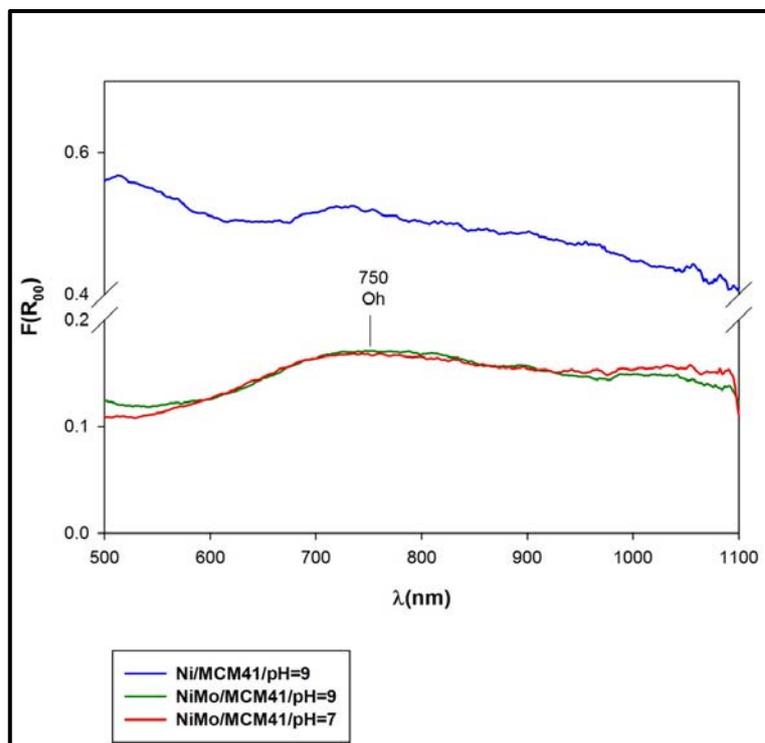


Figura 4.24. Espectros de Reflectancia difusa Uv-visible de MCM41 calcinados a 400 °C.

En las figuras 4.25-4.30 se presentan las series de los catalizadores AM10, AM25 y AM50 secos y calcinados con sus respectivos soportes.

En forma general, los catalizadores secos presentan las mismas bandas alrededor de 700 y 724 nm. Las cuales corresponden a una simetría local octaédrica de Ni. La adición de la Al_2O_3 ocasiona un desplazamiento de 690 a 700 nm y de 714 a 718 nm, lo que es asociado a una deformación en la simetría octaédrica del Ni. Esto quiere decir que la adición del Al modifica la simetría del ion Ni.

Con la finalidad de tener un aspecto más detallado del comportamiento de los catalizadores calcinados, en seguida se muestran los espectros individuales de cada uno.

La figura 4.25 muestra los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/AM10 secos a 80 °C impregnados a pH=7 y pH=9. El soporte no presenta bandas. El catalizador Ni/AM10 a pH=9 presenta bandas a 718 nm asociada a Ni octaédrico. Los catalizadores NiMo/AM10/pH=9 y NiMo/AM10/pH=7 presentan la misma banda de 700 nm con simetría local octaédrica.

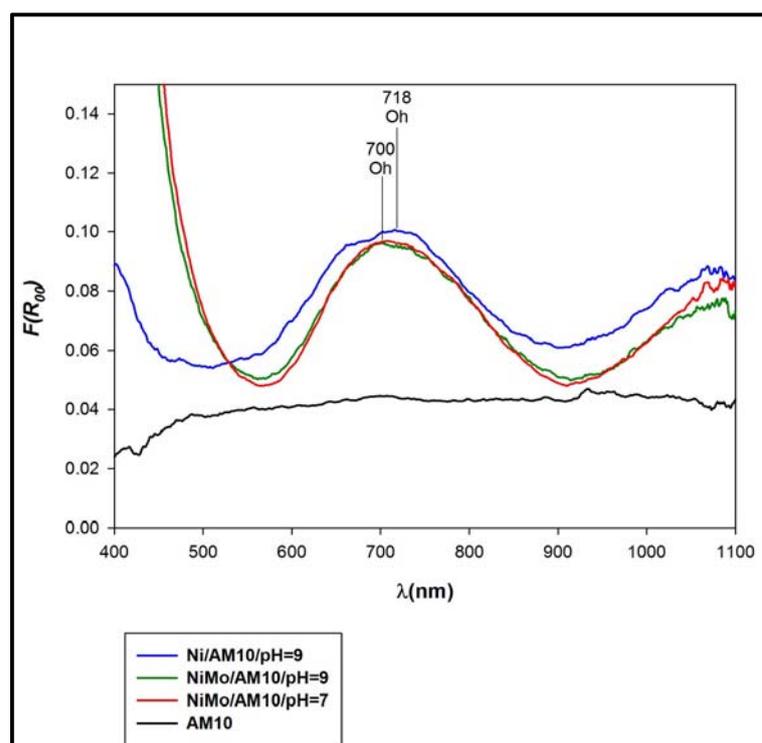


Figura 4.25. Espectros de Reflectancia difusa Uv-visible de AM10 secos a 80 °C.

En lo que se refiere a los catalizadores calcinados, de manera general presentan bandas de 708 a 738 nm con simetría local octaédrica, en este caso a diferencia de la MCM41 la calcinación no modificó las bandas, pero se observa un desplazamiento debido a la interacción de Ni-Mo.

La figura 4.26 muestra los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/AM10 calcinados a 400 °C impregnados a pH=7 y pH=9. El catalizador Ni/AM10/pH=9 no presenta bandas. Los catalizadores NiMo/AM10/pH=9 y

NiMo/AM10/pH=7 presentan bandas de 708 y 723 nm respectivamente con simetría local octaédrica.

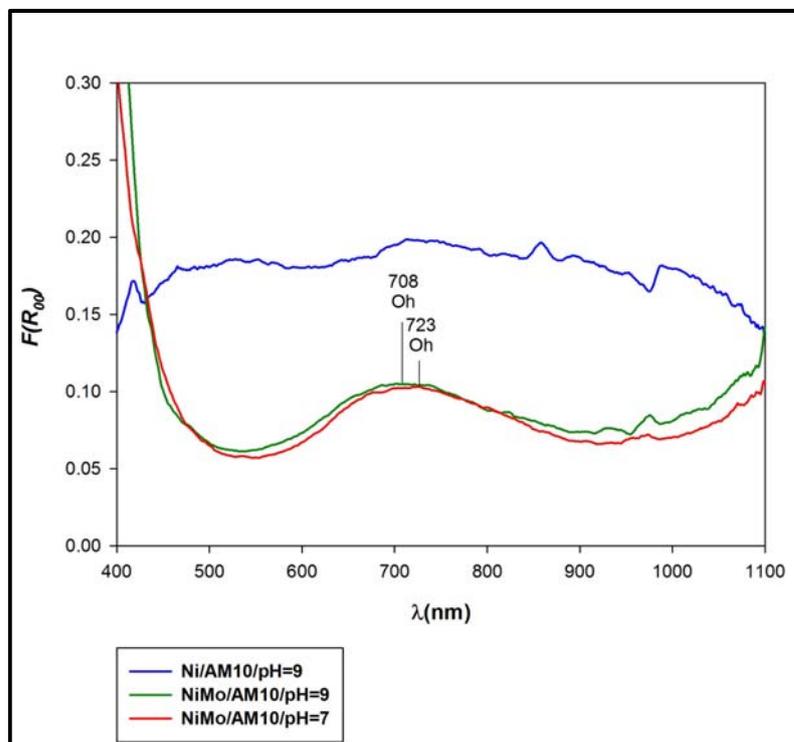


Figura 4.26. Espectros de Reflectancia difusa Uv-visible de AM10 calcinados a 400 °C.

La figura 4.27 muestra los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/AM25 secos a 80 °C impregnados a pH=7 y pH=9. El soporte no presenta bandas. El catalizador Ni/AM25 a pH=9 presenta bandas a 716 nm asociada a Ni octaédrico. Los catalizadores NiMo/AM25/pH=9 y NiMo/AM25/pH=7 presentan bandas de 700 y 710 nm respectivamente con simetría local octaédrica.

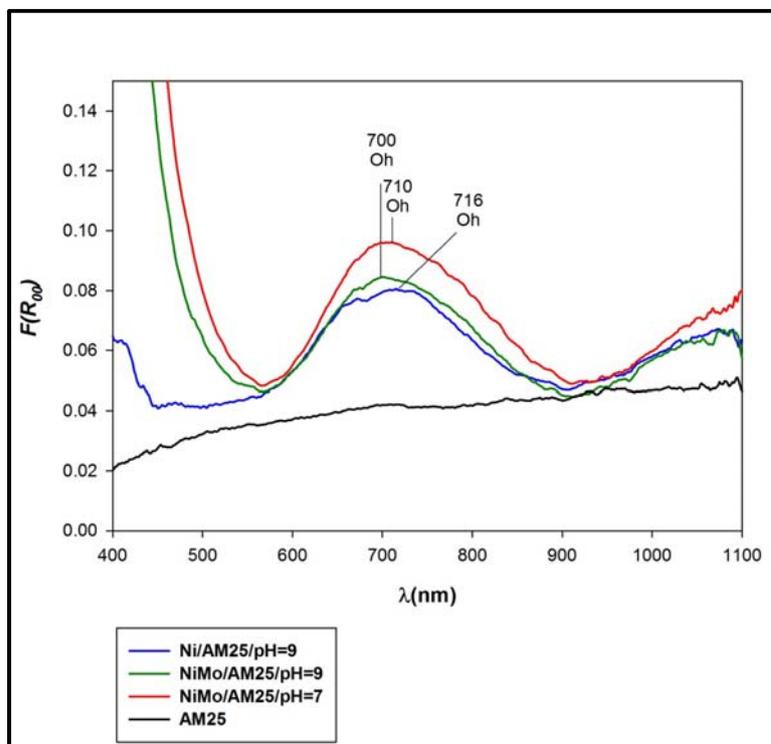


Figura 4.27. Espectros de Reflectancia difusa Uv-visible de AM25 secos a 80 °C.

La figura 4.28 muestra los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/AM25 calcinados a 400 °C impregnados a pH=7 y pH=9. El catalizador Ni/AM25/pH=9 no presenta bandas. Los catalizadores NiMo/AM25/pH=9 y NiMo/AM25/pH=7 presentan las mismas bandas de 709 nm con simetría local octaédrica.

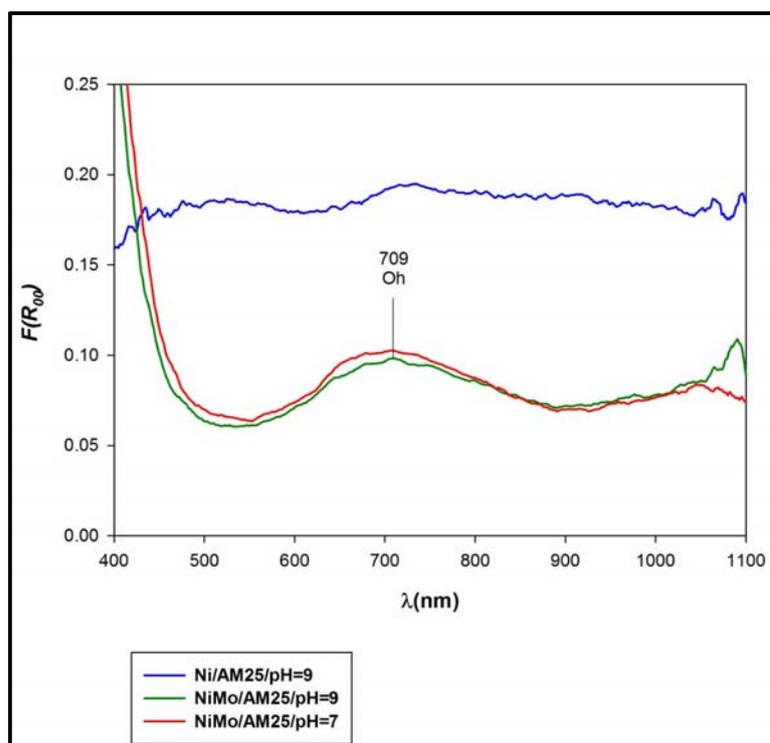


Figura 4.28. Espectros de Reflectancia difusa Uv-visible de AM25 calcinados a 400 °C.

La figura 4.29 muestra los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/AM50 secos a 80 °C impregnados a pH=7 y pH=9. El soporte no presenta bandas. El catalizador Ni/AM50 a pH=9 presenta bandas a 724 nm asociada a Ni octaédrico. Los catalizadores NiMo/AM50/pH=9 y NiMo/AM50/pH=7 presentan las mismas bandas a 700 nm con simetría local octaédrica.

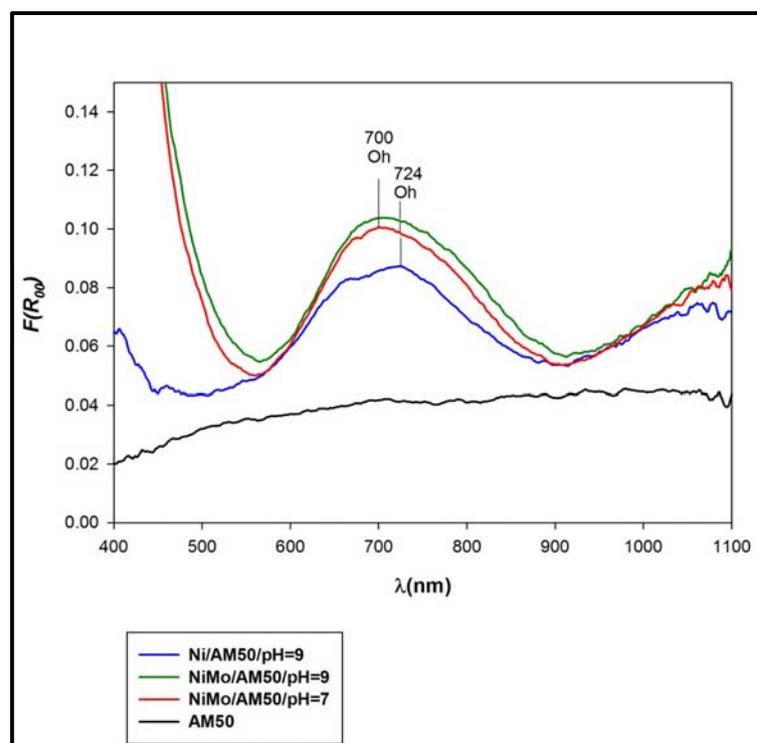


Figura 4.29. Espectros de Reflectancia difusa Uv-visible de AM50 secos a 80 °C.

La figura 4.30 muestra los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/AM50 calcinados a 400 °C impregnados a pH=7 y pH=9. El catalizador Ni/AM50/pH=9 no presenta bandas. Los catalizadores NiMo/AM50/pH=9 y NiMo/AM50/pH=7 se observan bandas de 738 y 720 nm correspondientemente con simetría local octaédrica.

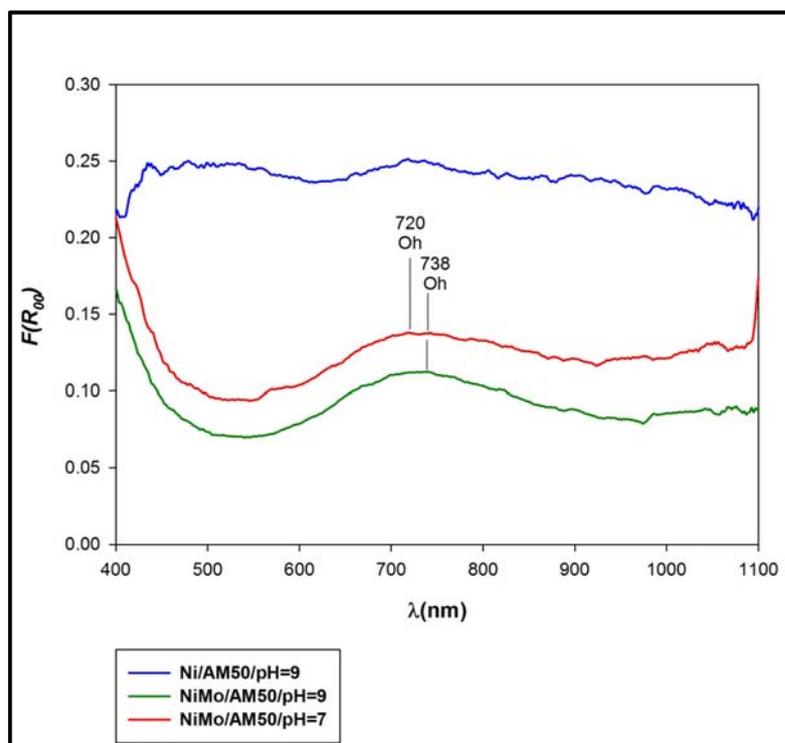


Figura 4.30. Espectros de Reflectancia difusa Uv-visible de AM50 calcinados a 400 °C.

4.8. Caracterización Superficial. Espectroscopía Raman.

4.8.1. Espectroscopía Raman de las soluciones acuosas de impregnación.

La concentración de especies MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ en solución depende del pH. La figura 4.31 muestra los espectros de las soluciones en función de pH de la solución. Los tres espectros muestran una banda a 1045 cm^{-1} , que corresponde a los iones NO_3^- provenientes de la sal de níquel. El espectro Raman a $\text{pH}=9$ muestra bandas Raman, en orden descendente de intensidad, a 897 , 317 y 837 cm^{-1} , las cuales se asocian a especies aisladas de óxido de molibdeno con simetría de coordinación tetraédrica (Td): MoO_4^{2-} . La solución de impregnación con $\text{pH}=5.6$ muestra bandas a 210 , 362 , 570 y 943 cm^{-1} , las cuales pueden atribuirse al

ión $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, en donde el molibdeno posee una simetría de coordinación octaédrica (Oh). Las regiones en las que se encuentran las bandas permiten conocer los modos de vibración de los enlaces molibdeno-oxígeno. Las bandas Raman en las regiones entre $890\text{-}1000$ y $830\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a los modos de vibración simétrica y asimétrica del enlace Terminal $\text{Mo}=\text{O}$, respectivamente. Las bandas a ~ 560 y 210 cm^{-1} son asignadas los modos de estiramiento simétrico Mo-O-Mo y deformación de Mo-O-Mo , respectivamente

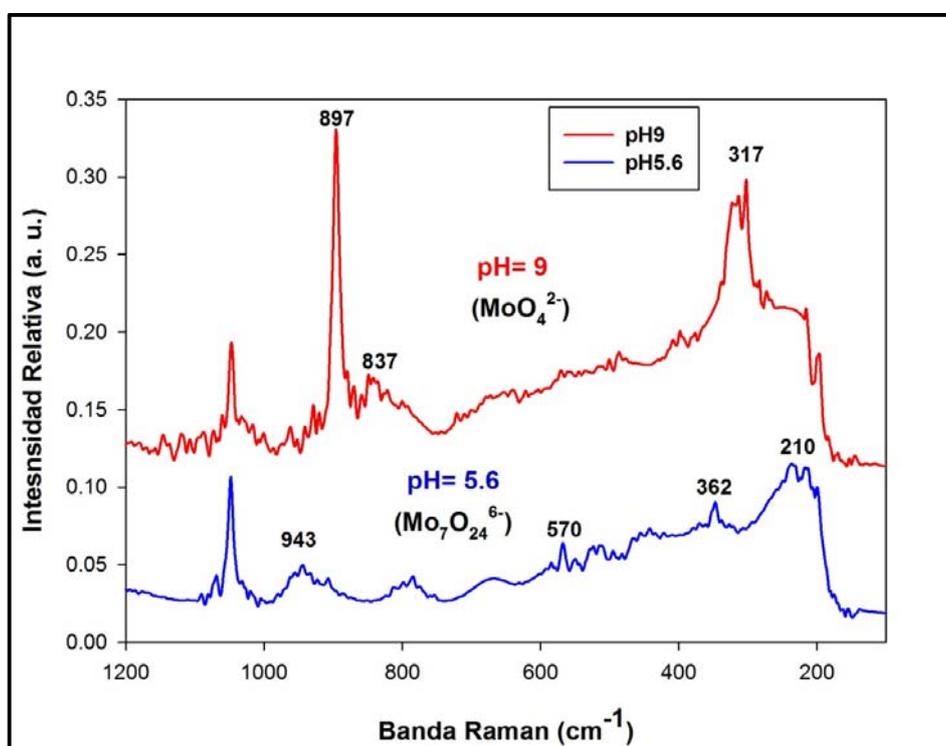


Figura 4.31. Espectros Raman de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH, a $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.8.2. Espectroscopía Raman de catalizadores óxidos de Ni-Mo soportados en MCM41/Al₂O₃.

La figura 4.32 muestra los espectros del catalizador Al₂O₃ y su soporte, secos a 80 °C, e impregnados a pH=7 y pH=9. El soporte no presenta bandas. El catalizador Mo/Al₂O₃/pH=9 se observa una banda a 944 cm⁻¹ característica de Mo₇O₂₄⁶⁻. Los catalizadores NiMo/Al₂O₃/pH=7 y NiMo/Al₂O₃/pH=9 presentan las mismas bandas a 944 y 1043 cm⁻¹ características de Mo₇O₂₄⁶⁻ y NO₃⁻ respectivamente [9].

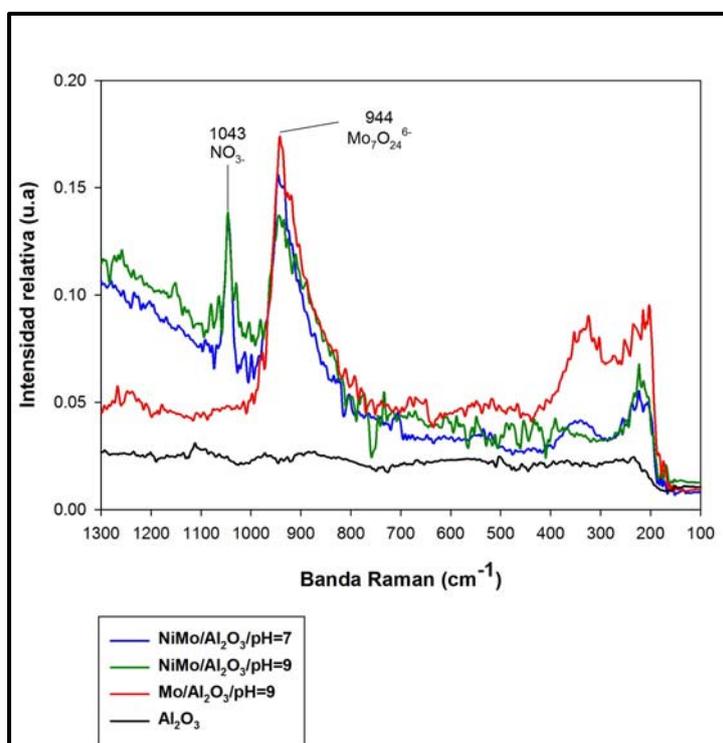


Figura 4.32. Espectros Raman de Al₂O₃ a pH=7 y pH=9 secos a 80 °C.

En la figura 4.33 se encuentran los espectros del catalizador Al₂O₃ calcinados a 400 °C, e impregnados a pH=7 y pH=9. El Mo/Al₂O₃/pH=9 presenta bandas a 960 y 808 cm⁻¹ que son características de Mo₈O₂₄⁴⁻ y MoO₃ respectivamente.

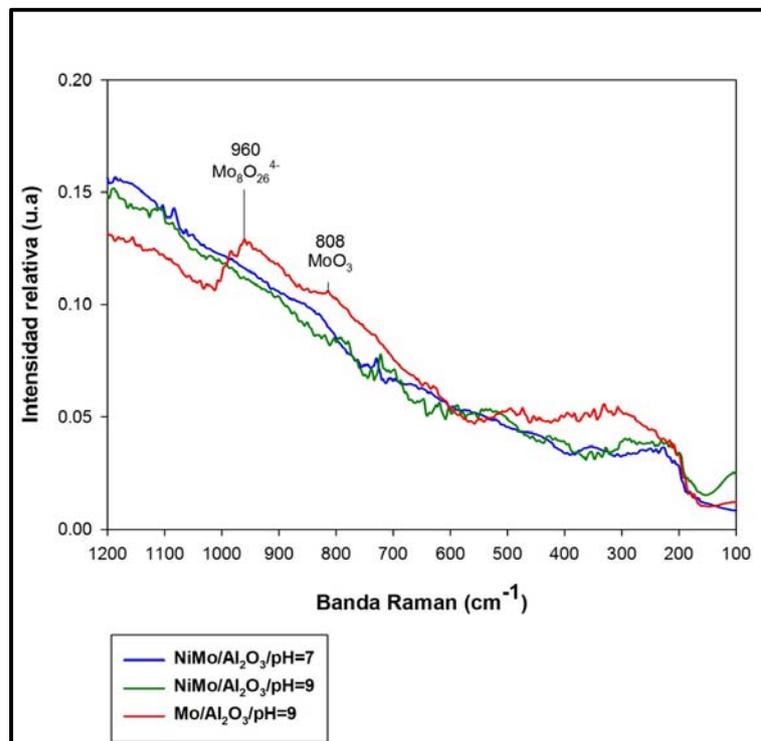


Figura 4.33. Espectros Raman de Al_2O_3 a pH=7 y pH=9 calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 4.34 se muestran los espectros Raman de los catalizadores NiMo/MCM41, Mo/MCM41 y su soporte impregnados a pH=9, secos a $80\text{ }^\circ\text{C}$. El catalizador Mo/MCM41 presenta bandas a 953 y 220 cm^{-1} características de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Lo que sugiere que las especies de MoO_4^{2-} de la solución de impregnación se polimerizan a $\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{6-}$ por efecto del $\text{PIE}=4$ del soporte. El catalizador NiMo/MCM41 presenta bandas de 932 , 957 , 907 y 1045 cm^{-1} características de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, MoO_4^{2-} y NO_3^- ,^[10] esto quiere decir, que al añadirle el Ni, la interacción entre el Ni-Mo permite la formación estas especies.

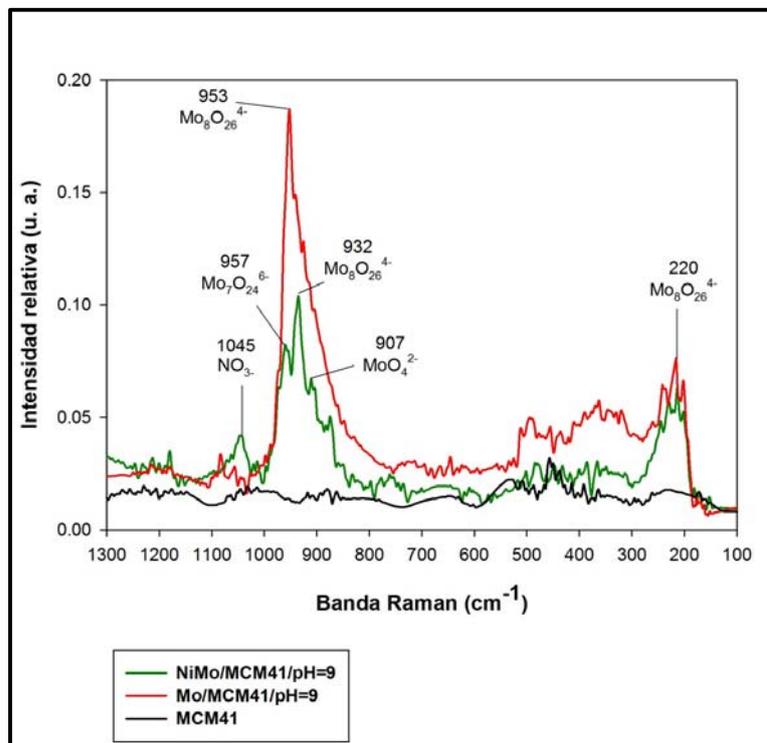


Figura 4.34. Espectros Raman de MCM41 a pH=9 secos a 80 °C.

Después de la calcinación a 400 °C, figura 3.35, el catalizador Mo/MCM41/pH=9 presenta bandas a 964 y 882 cm⁻¹ características de Mo₈O₂₆⁴⁻ y MoO₄²⁻ respectivamente. El catalizador NiMo/MCM4/pH=9 se observa una banda a 968 cm⁻¹ característica de Mo₈O₂₆⁴⁻.

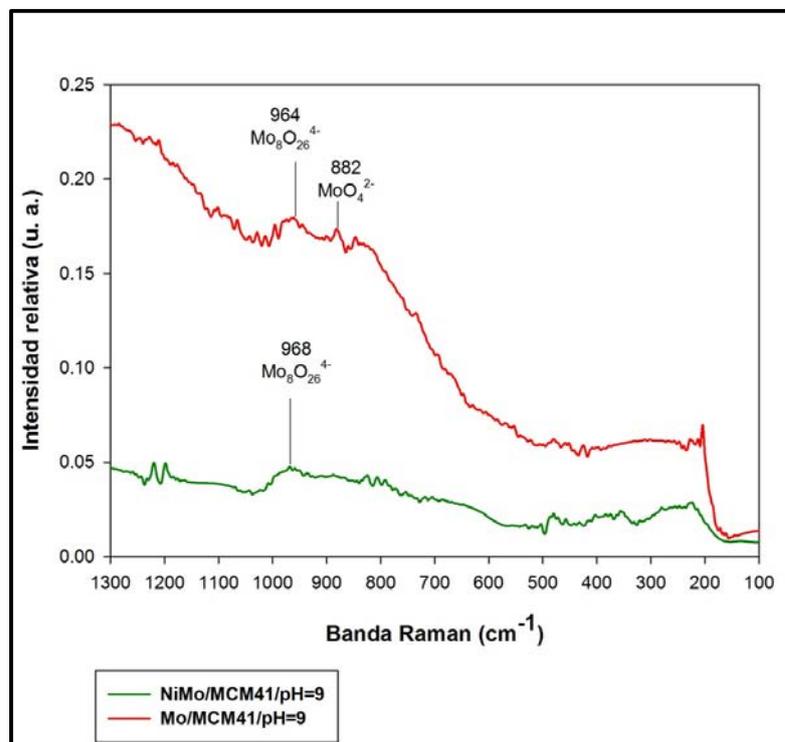


Figura 4.35. Espectros Raman de MCM41 a pH=9 calcinados a 400 °C.

La figura 4.36 muestra los espectros Raman de los catalizadores NiMo/MCM41/pH=7, Mo/MCM41/pH=7 y del soporte, secos a 80 °C. El Mo/MCM41/pH=7 muestra bandas a 948 características de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, es decir, el $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ de solución de impregnación se mantiene. El catalizador Ni-Mo/MCM41/pH=7 presenta bandas Raman a 936, 965, 908 y 1050 características de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, MoO_4^{2-} y NO_3^- , es decir, la interacción entre el Ni-Mo permite la formación de estas especies.

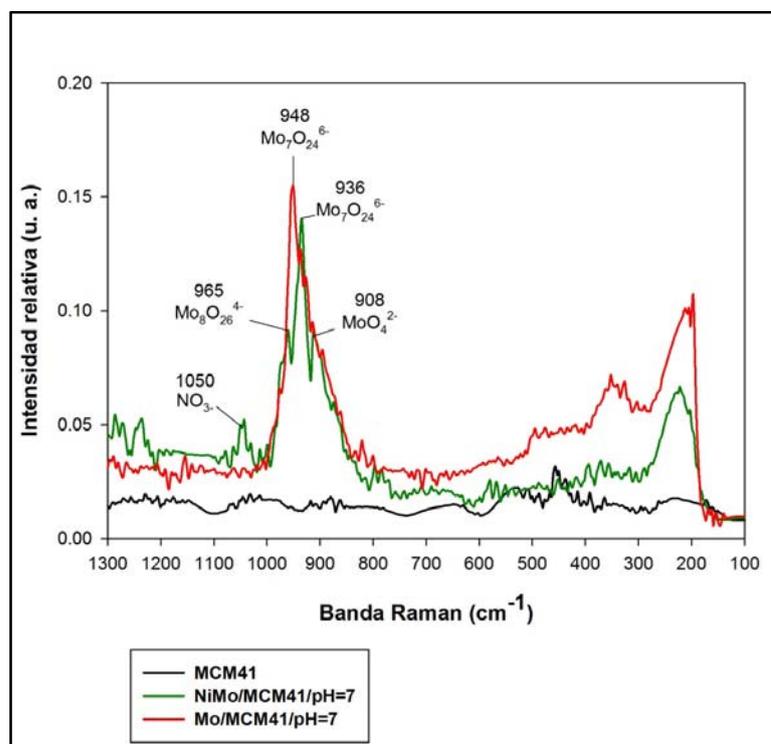


Figura 4.36. Espectros Raman de MCM41 a pH=7 secos a 80 °C.

Después de la calcinación, como se muestra en la figura 3.35, el Mo/MCM41/pH=7 muestra bandas a 944 y 882 cm^{-1} , características de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y MoO_3 , es decir, la $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ impregnada se conserva después de la calcinación. Lo anterior se observa también en el catalizador NiMo/MCM41/pH=7, ya que presenta la misma especie de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ a 932 cm^{-1} .

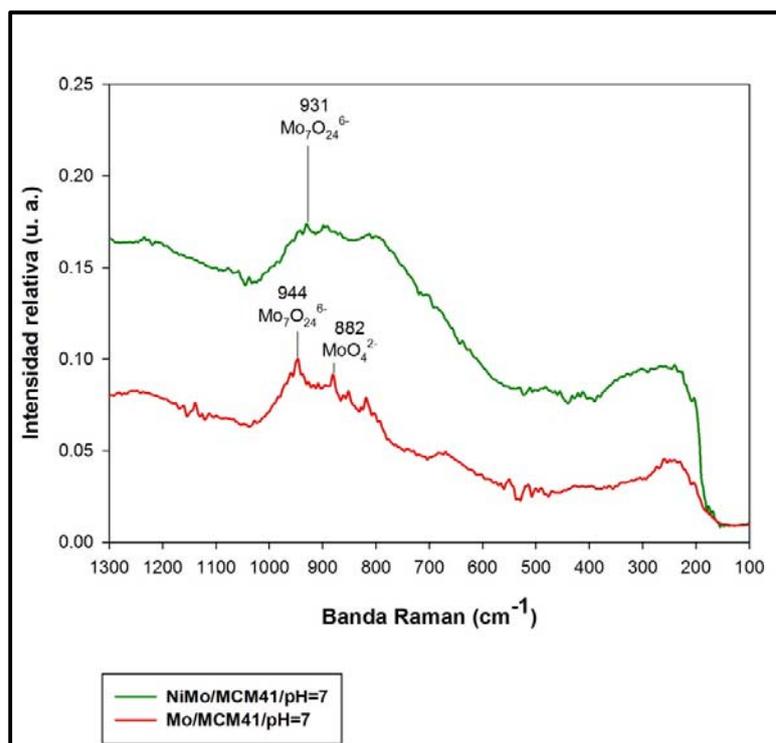


Figura 4.37. Espectros Raman de MCM41 a pH=7 calcinados a 400 °C.

En las figuras 4.38-4.43 se presentan los espectros Raman de la serie de catalizadores Si/Al= 10, 25 y 50 impregnadas a pH=7 y pH=9 secos y calcinados.

En la figura 4.38 se muestran los catalizadores secos a 80 °C, el catalizador Mo/AM10/pH=9, se observan bandas de 231 y 944 cm^{-1} , características de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. El catalizador NiMo/AM10/pH=7 presenta bandas a 265 y 961 cm^{-1} y NiMo/AM10/pH=9 bandas a 235 y 961 cm^{-1} , las cuáles son características de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$.

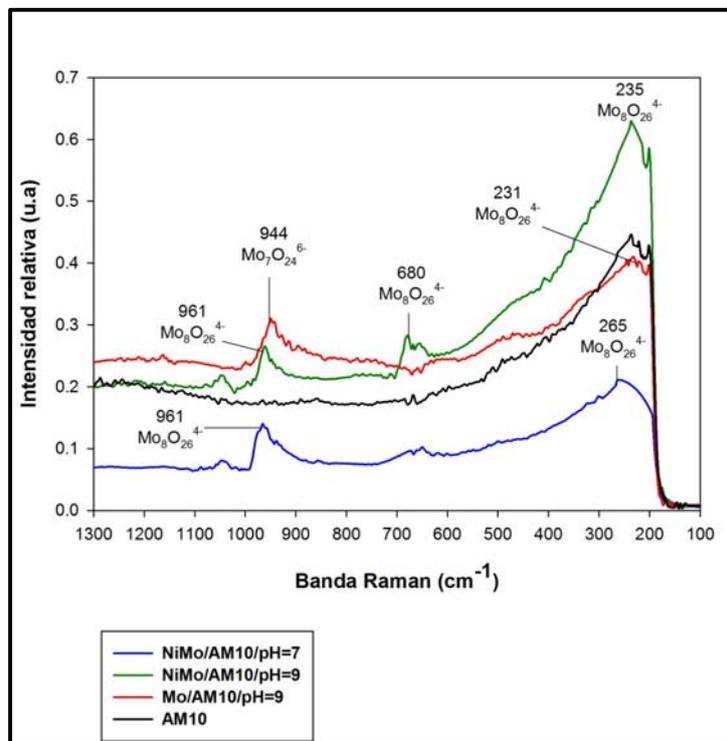


Figura 4.38. Espectros Raman de AM10 a pH=7 y pH=9 secos a 80 °C.

Posteriormente al ser calcinados, como se muestra en la figura 4.39, el catalizador Mo/AM10/pH=9 muestra bandas a 232, 800 y 980 cm^{-1} , características de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ y MoO_3 . El catalizador NiMo/AM10/pH=7 presenta bandas a 960 cm^{-1} y NiMo/AM10/pH=9 bandas a 968 cm^{-1} , las cuáles son características de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, es decir, las especies de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ se conservan después de la calcinación.

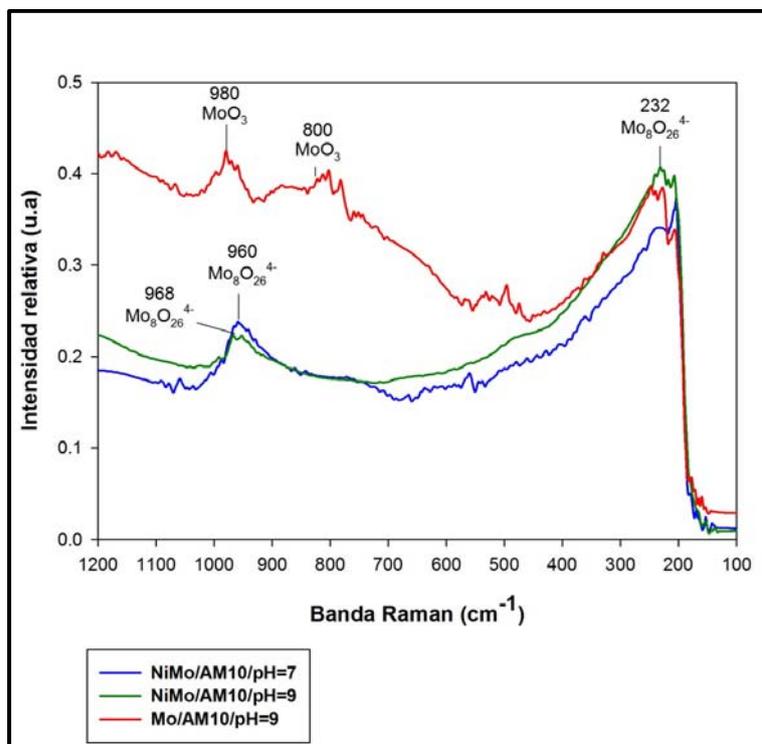


Figura 4.39. Espectros Raman de AM10 a pH=7 y pH=9 calcinados a 400 °C.

En el catalizador Mo/AM25/pH=9 seco, se observan bandas a 230 y 961 cm^{-1} , características de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, el NiMo/AM25/pH=7 presenta bandas a 964 cm^{-1} características de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ y NiMo/AM25/pH=9 bandas a 940 cm^{-1} características de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, como se muestra en la figura 4.40.

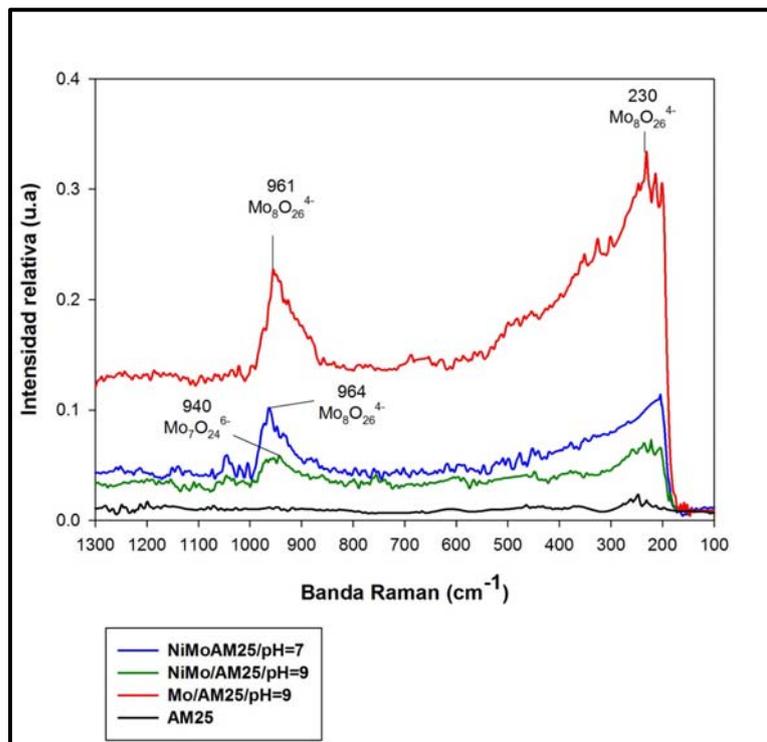


Figura 4.40. Espectros Raman de AM25 a pH=7 y pH=9 secos a 80 °C.

Después de la calcinación, figura 4.41, el catalizador Mo/AM25/pH=9 presenta bandas a 230, 815 y 978 cm⁻¹, características de Mo₈O₂₆⁴⁻ y MoO₃, es decir, se observa la misma especie de Mo₈O₂₆⁴⁻ pero aparece la especie de MoO₃. El NiMo/AM25/pH=7 presenta bandas a 966 cm⁻¹ características de Mo₈O₂₆⁴⁻, se conserva la especie después de calcinar. En el catalizador NiMo/AM25/pH=9 se encuentran bandas a 230 y 957 cm⁻¹ características de Mo₈O₂₆⁴⁻; en este caso ocurrió una polimerización de la especie después de calcinar.

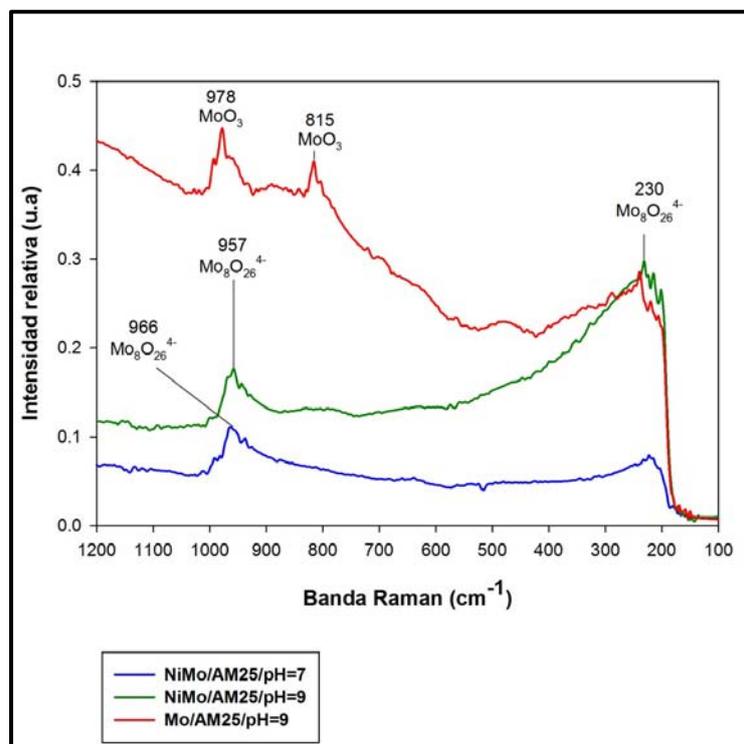


Figura 4.41. Espectros Raman de AM25 a pH=7 y pH=9 calcinados a 400 °C.

En la figura 4.42 se muestran los catalizadores secos a 80 °C. En el catalizador Mo/AM50/pH=9 se observan bandas a 950 cm^{-1} , características de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, el NiMo/AM50/pH=7 presenta bandas a 210 y 930 cm^{-1} características de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, y el NiMo/AM50/pH=9 bandas a 960 cm^{-1} características de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$.

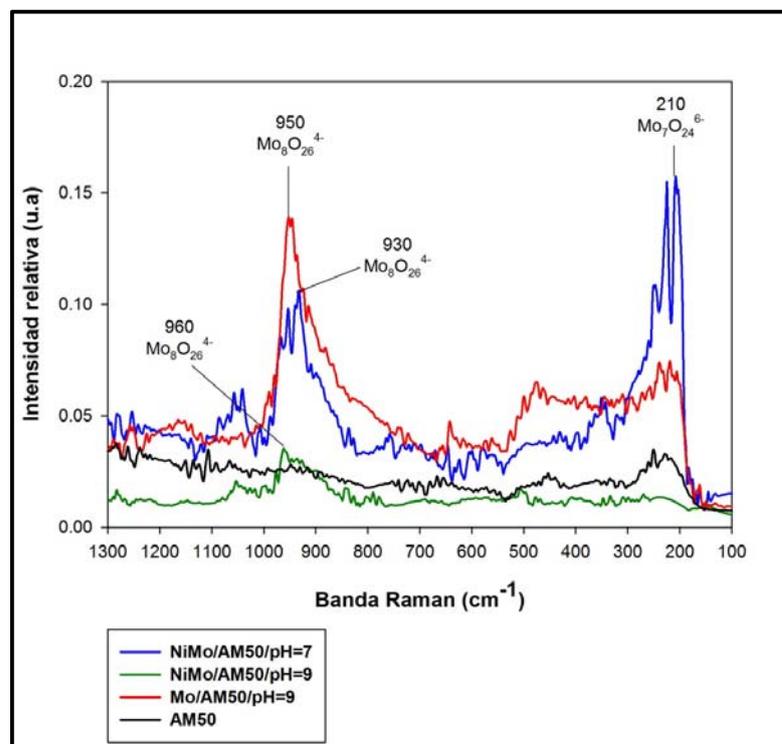


Figura 4.42. Espectros Raman de AM50 a pH=7 y pH=9 secos a 80 °C.

En la figura 4.43 se muestran los materiales después de calcinar. El catalizador Mo/AM50/pH=9 presenta bandas a 867 cm⁻¹, características de MoO₄²⁻, ocurrió una polimerización de la especie de MoO₄²⁻ a Mo₈O₂₆⁴⁻. El NiMo/AM50/pH=7 presenta bandas a 208 y 959 cm⁻¹ características de Mo₇O₂₄⁶⁻ y Mo₈O₂₆⁴⁻, conservándose las especies después de calcinar. En el catalizador NiMo/AM50/pH=9 se encuentran bandas a 953 cm⁻¹ características de Mo₈O₂₆⁴⁻, presentándose la misma especie antes y después de calcinar.

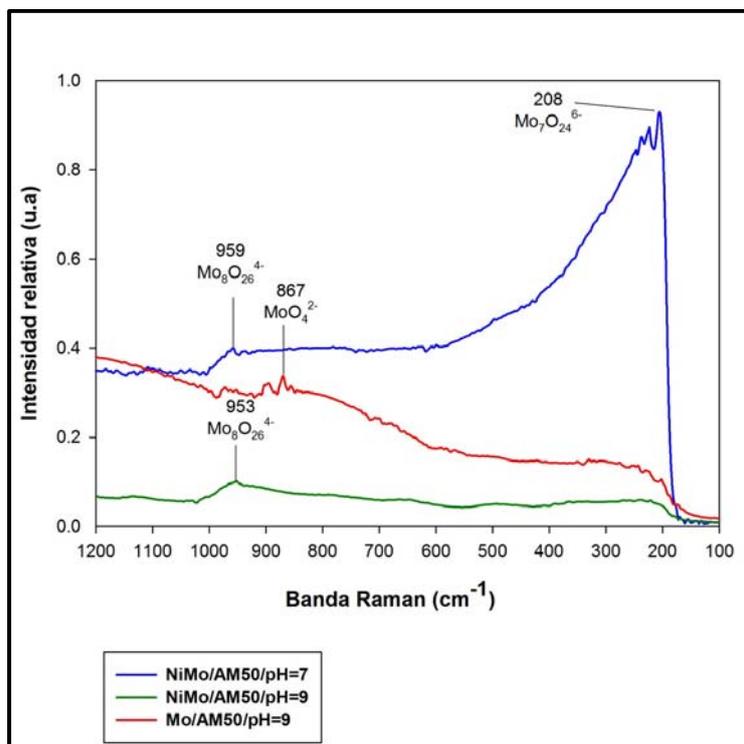


Figura 4.43. Espectros Raman de AM50 a pH=7 y pH=9 calcinados a 400 °C.

4.9. Adsorción de Piridina por FTIR.

4.9.1. Catalizadores.

Con la finalidad de evaluar los sitios ácidos los catalizadores de la MCM41 y γ -Al₂O₃ se caracterizaron mediante adsorción de piridina por FTIR.

La espectroscopía infrarroja con termodesorción de piridina es una herramienta valiosa para la caracterización de las propiedades ácidas de los sólidos catalíticos de manera cualitativa. La piridina es la molécula favorita para el estudio de la acidez Bronsted y Lewis en un sólido, ya que ésta es más fácilmente protonada que la molécula del amoníaco y además el ión piridinio es térmicamente más estable

que el ión del amoniaco. Además la molécula de la piridina (Bronsted y Lewis) puede ser fácilmente distinguida por su espectro infrarrojo, Mills y col ^[11]. Este método permite determinar cuantitativamente el número de sitios ácidos Brönsted y/o Lewis utilizando las bandas específicas generadas en el espectro de IR cuando la piridina en fase vapor se adsorbe en una pastilla autosoportada del sólido analizado, permitiendo seguir con la evolución de la cantidad de piridina adsorbida en función de la temperatura de desorción que va desde 50 hasta 400°C.

Se observa que la intensidad de los picos se vuelve más prominente conforme aumenta la temperatura de desorción de piridina.

El catalizador NiMo/Al₂O₃/pH=7 (figura 4.44) muestra sitios ácidos Bronsted a 1545, a 1489 cm⁻¹ una banda característica de sitios ácidos Bronsted-Lewis. A 1446 cm⁻¹ se observa una banda que se asigna sitios ácidos Lewis ^[12].

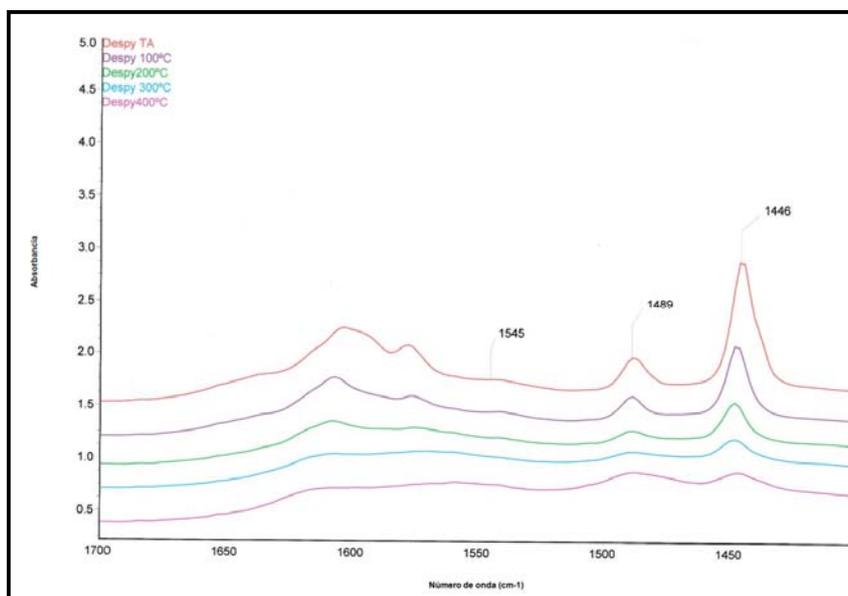


Figura 4.44. Espectros IR de piridina NiMo/Al₂O₃/pH=7.

En la figura 4.45 se observa los resultados del catalizador NiMo/Al₂O₃/pH=9, muestra sitios ácidos Bronsted a 1545, a 1489 cm⁻¹ una banda característica de sitios ácidos Bronsted-Lewis y a 1444cm⁻¹ una banda que se asigna sitios ácidos Lewis.

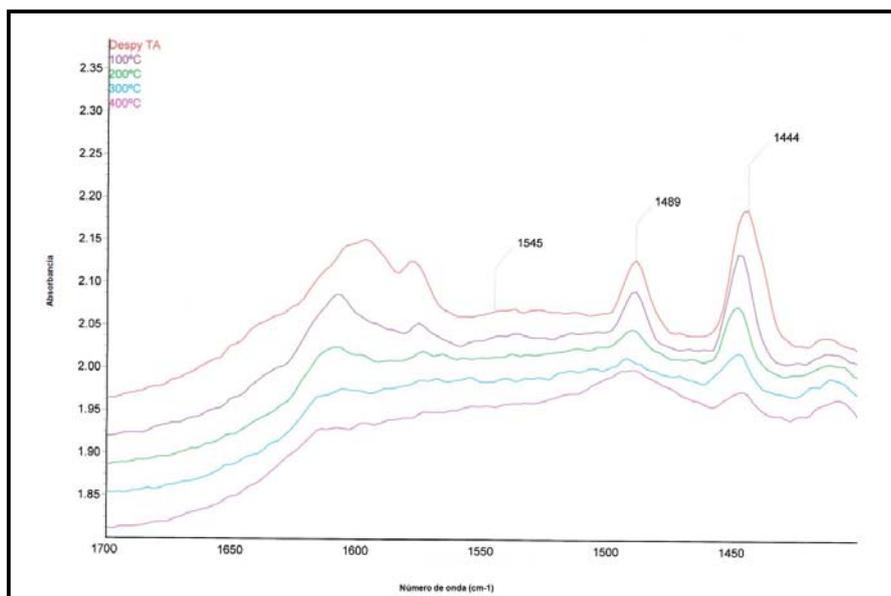


Figura 4.45. Acidez y sitios ácidos de NiMo/Al₂O₃/pH=9.

En el catalizador NiMo/MCM41/pH=7 (figura 4.46) muestra sitios ácidos Bronsted a 1545, a 1489 cm⁻¹ una banda característica de sitios ácidos Bronsted-Lewis. A 1450 cm⁻¹ una banda que se asigna sitios ácidos Lewis.

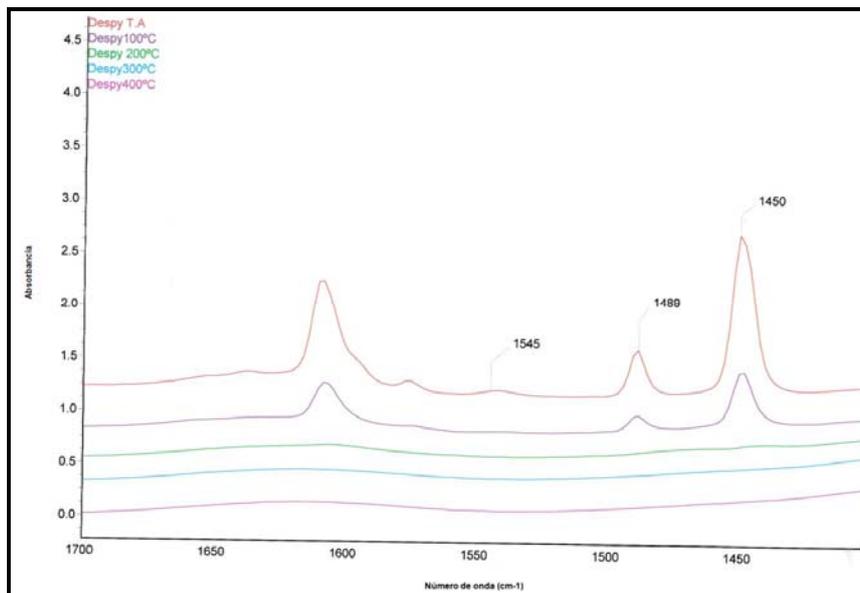


Figura 4.46. Espectros IR de piridina NiMo/MCM41/pH=7.

El catalizador NiMo/ MCM41/pH=9 (figura 4.47) muestra sitios ácidos Bronsted a 1543, a 1489 cm⁻¹ una banda característica de sitios ácidos Bronsted-Lewis, y a 1445 cm⁻¹ una banda que se asigna sitios ácidos Lewis.

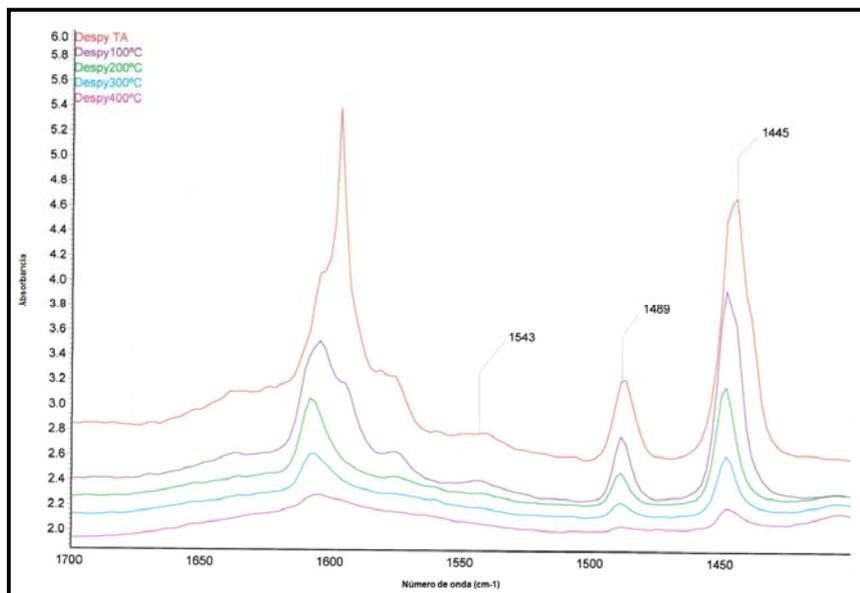


Figura 4.47. Espectros IR de piridina NiMo/MCM41/pH=9.

En las figuras 4.48-4.51 se observan las gráficas de temperatura contra absorción de los sitios ácidos obtenidos donde para todos los catalizadores se encuentra una tendencia hacia sitios ácidos Lewis, los cuales disminuyen conforme aumenta la temperatura. También se observan gráficas de temperatura contra los valores de acidez los cuáles también disminuyen conforme aumenta la temperatura de desorción de piridina.

En el catalizador NiMo/Al₂O₃/pH=7 presenta a una temperatura de 300 °C, una acidez Lewis de 100 Micromoles/g, mientras que en NiMo/Al₂O₃/pH=9 una acidez de 22 Micromoles/g.

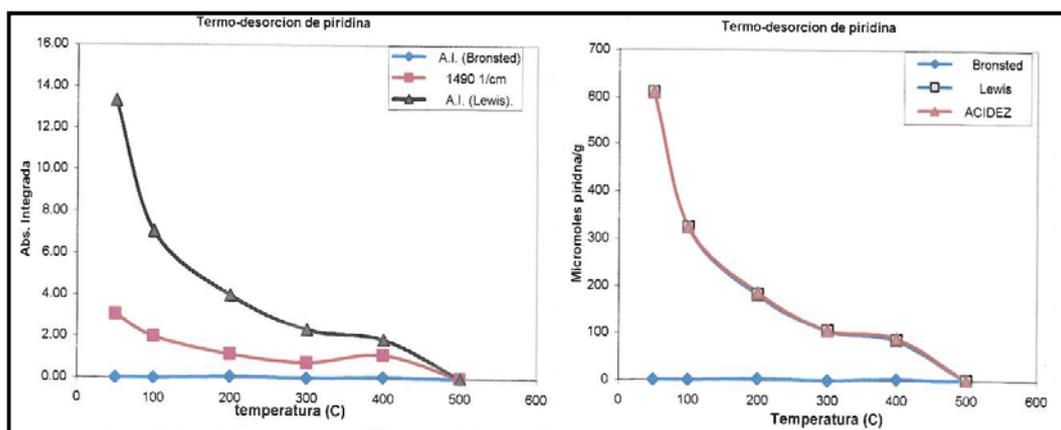


Figura 4.48. Acidez y sitios ácidos de NiMo/Al₂O₃/pH=7.

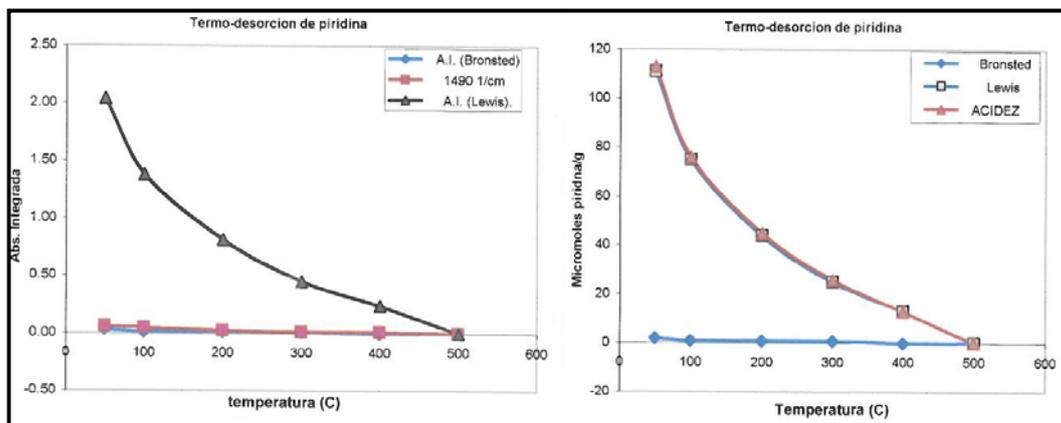


Figura 4.49. Acidez y sitios ácidos de NiMo/Al₂O₃/pH=9.

En lo que se refiere al catalizador NiMo/MCM41/pH=7 no presenta acidez en Micromoles/g, pero en el catalizador NiMo/MCM41/pH=9 se observa una acidez Lewis de 110 Micromoles/g.

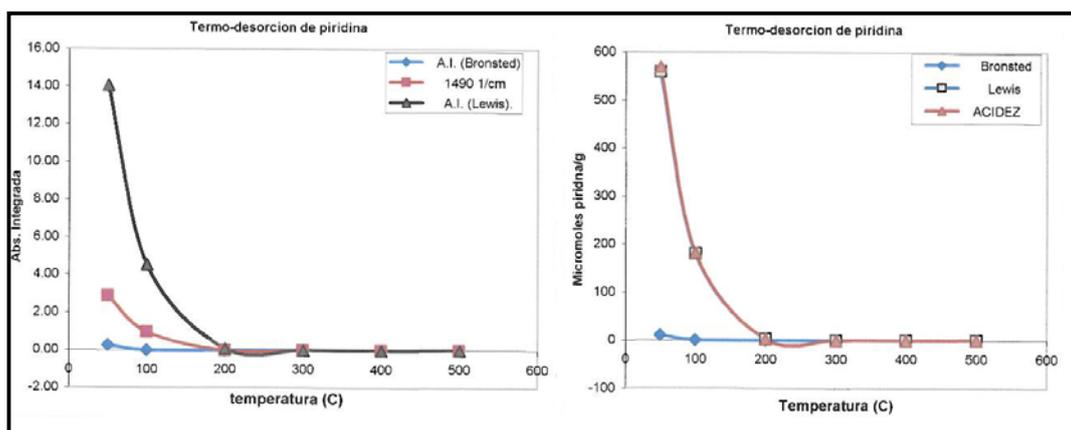


Figura 4.50. Acidez y sitios ácidos de NiMo/MCM41/pH=7.

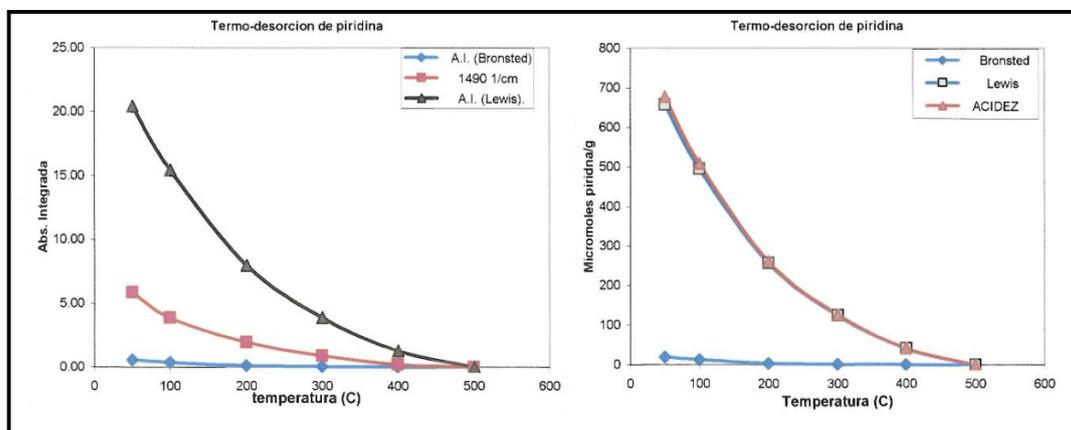


Figura 4.51. Acidez y sitios ácidos de NiMo/MCM41/pH=9.

4.10. Evaluación de la Actividad Catalítica.

De acuerdo con el principio de Sabatier “existe una óptima interacción reactivo-catalizador, por la cual la velocidad de reacción es máxima”. La interacción no será débil para que no ocurra la formación del complejo superficial y no será muy fuerte para que no permita la desorción de los productos de reacción. Así, un catalizador aumenta la velocidad de aproximación a una posición de equilibrio la cual es química y termodinámicamente posible en su ausencia ^[13]. Por lo tanto al considerar que la reacción general es de primer grado se calculará la velocidad de reacción con respecto al consumo de dibenzotiofeno.

La reacción es de primer orden en función de la concentración del DBT, la velocidad de transformación se calculó a partir de la ecuación 3.7 mencionada en la sección 3.5.10.2. Esa ecuación considera un reactor diferencial y una velocidad de pseudo-primer orden con respecto al DBT, además del flujo de reactivo y masa del catalizador. Para la energía de activación se calcula con la ecuación de Arrhenius (ecuación 4.4).

$$K = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad \text{Ecuación 4.4}$$

Donde:

Ea= Energía de activación (J/mol)

T= Temperaturas (K)

k= Constante específica de velocidad de reacción

R= Constante universal de los gases ideales

Si:

$$C = C_0 (1 - x) \quad \text{Ecuación 4.5}$$

Entonces:

$$\text{Ecuación 4.6} \quad -r = \frac{dC}{dt} \qquad -r = C_0 \frac{dx}{dt} = RC \qquad \text{Ecuación 4.7}$$

$$\text{Ecuación 4.8} \quad -r = KC_0(1-x) \qquad K = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \qquad \text{Ecuación 4.9}$$

$$K = \frac{-r}{C_0(1-x)} \qquad \text{Ecuación 4.10}$$

$$\text{Ecuación 4.11} \quad -r = KC \qquad -r = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \qquad \text{Ecuación 4.12}$$

Y transformada a su forma logarítmica es:

$$\ln(-r_0) = \ln A - \frac{Ea}{RT} \qquad \text{Ecuación 4.13}$$

La reacción de HDS de DBT sugiere, según las propiedades del catalizador, dos vías de reacción: a) la desulfuración directa que consume poco H₂ y produce principalmente bifenilo y b) la hidrogenación en la cual se observa como principales productos dicitclohexilo y ciclohexilfenilo, esta última consume valioso H₂ (figura 1.2, capítulo 1, sección 1. 4).

En esta sección se discuten los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los catalizadores NiMo/MCM/Al a partir de una reacción modelo de HDS de DBT.

4.10.1. Catalizadores.

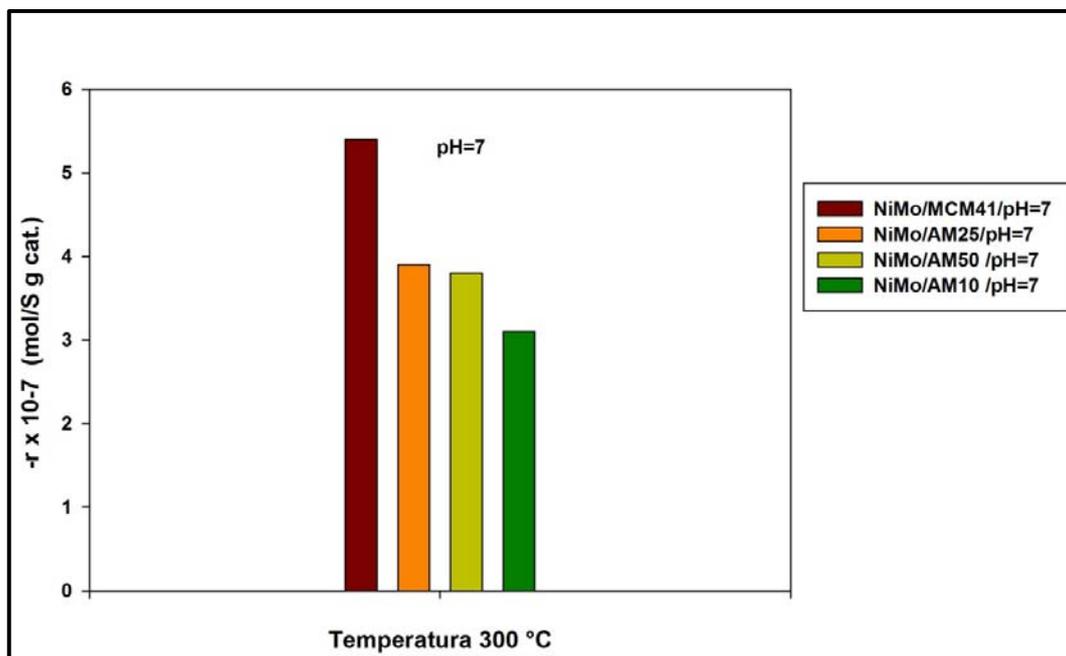
4.10.1.1. Velocidad de Reacción.

El efecto de la adición de Al se hace evidente en la actividad catalítica. La tabla 4.6 muestra que el catalizador NiMo/MCM41 es el que posee mayor velocidad de reacción de la serie.

Tabla 4.6. Velocidad de reacción de catalizadores a pH=7 a temperatura de 300 °C.

Catalizador	$-r \times 10^{-7}$ (mol/S g cat.)
NiMo/MCM41/pH=7	5.4
NiMo/AM10/pH=7	3.1
NiMo/AM25/pH=7	3.9
NiMo/AM50/pH=7	3.8

Lo anterior también se muestra en la gráfica 4.52, donde se observa el orden de velocidad de reacción de los catalizadores a pH=7, el cual es el siguiente NiMo/MCM41>NiMo/AM25>NiMo/AM50>NiMo/AM10. Esto sugiere que la adición de la γ -Al₂O₃ no es favorable para la actividad catalítica.

**Figura 4.52.** Velocidad de reacción de catalizadores a pH=7 a temperatura de 300 °C.

En la tabla 4.7 se presenta la velocidad de reacción de los catalizadores impregnados a pH=9 a temperatura de 300 °C. La impregnación a pH=9 no favorece la actividad catalítica, ya que el catalizador NiMo/MCM41 disminuye su velocidad de 5.4 a 1.7 mol/S g cat.

En caso contrario a los impregnados a pH=7 la adición de la γ -Al₂O₃ ocasiona un aumento en la actividad catalítica.

Tabla 4.7. Velocidad de reacción de catalizadores a pH=9 a temperatura de 300 °C.

Catalizador	-r x 10 ⁻⁷ (mol/S g cat.)
NiMo/MCM41/pH=9	1.7
NiMo/AM10/pH=9	2.5
NiMo/AM25/pH=9	2.4
NiMo/AM50/pH=9	3.4

En la gráfica 4.53 se observa el orden de velocidad de reacción de los catalizadores a pH=9, el cual es el siguiente NiMo/AM50> NiMo/AM10>NiMo/AM25>NiMo/MCM41.

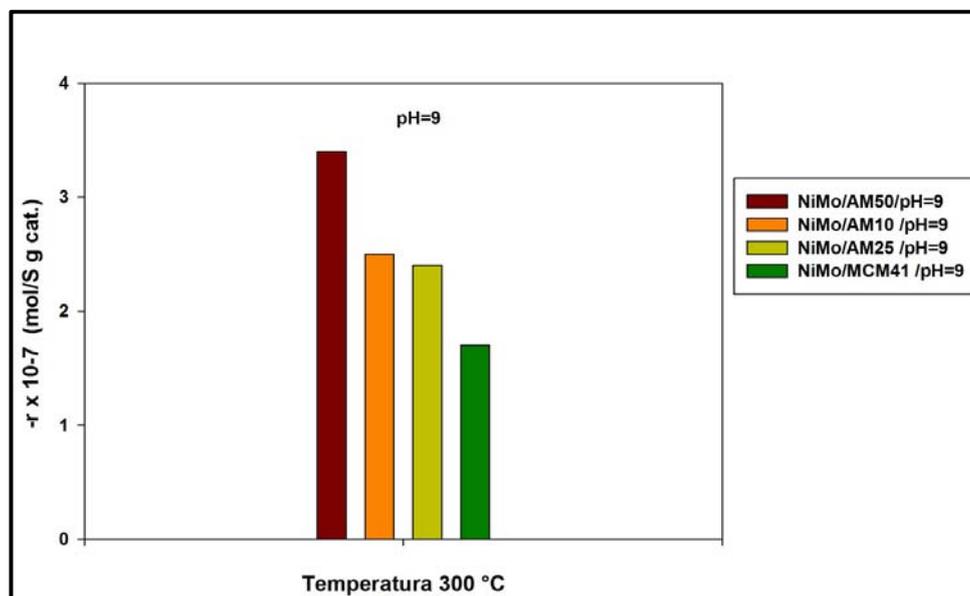


Figura 4.53. Velocidad de reacción de catalizadores a pH=9 a temperatura de 300 °C.

En la tabla 4.8 se muestra la velocidad de reacción de los catalizadores impregnados a pH=7 y pH=9 a temperatura de 300 °C, en donde se observa que los catalizadores a pH=7 tienen mayor velocidad de reacción comparándolo con los catalizadores impregnados pH=9.

Tabla 4.8. Velocidad de reacción de catalizadores a pH=7 y pH=9 a temperatura de 300 °C.

Catalizador	-r x 10 ⁻⁷ (mol/S g cat.)
NiMo/MCM41/pH=7	5.4
NiMo/MCM41/pH=9	1.7
NiMo/AM10/pH=7	3.1
NiMo/AM10/pH=9	2.5

NiMo/AM25/pH=7	3.9
NiMo/AM25/pH=9	2.4
NiMo/AM50/pH=7	3.8
NiMo/AM50/pH=9	3.4

En la figura 4.54 se observa gráficamente que efectivamente a pH=7 se tienen mayor velocidad de reacción que a pH=9.

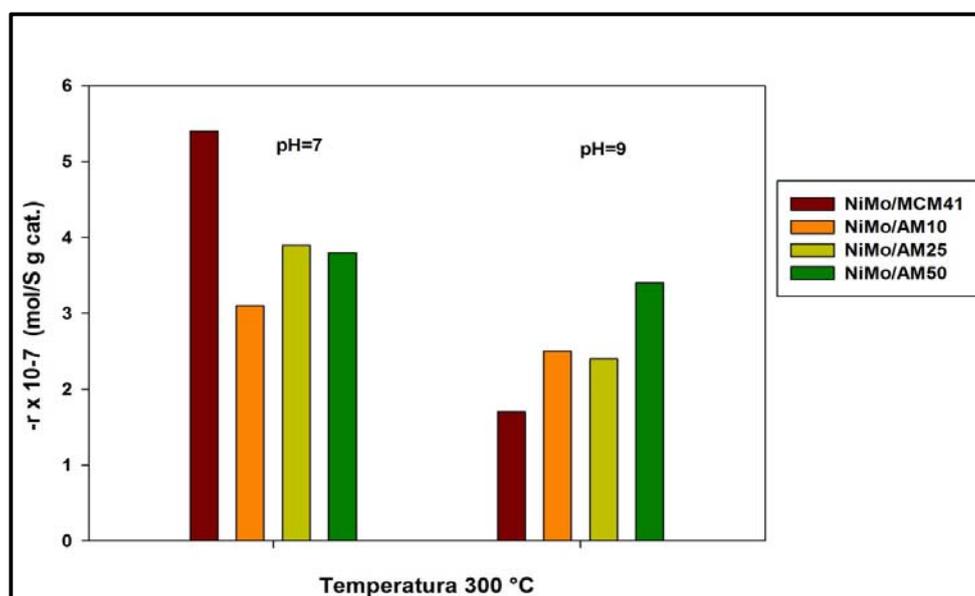


Figura 4.54. Velocidad de reacción de catalizadores a pH=7 y pH=9 a temperatura de 300 °C.

4.10.1.2. Energía de Activación.

Con la finalidad de observar si el catalizador se mantiene estable con el aumento de la temperatura se realizaron las gráficas de Arrhenius a diferentes temperaturas con todos los catalizadores (figura 4.55).

El comportamiento lineal propone que las fases activas son estables con la temperatura. En el caso del catalizador NiMo/AMSG10 no presenta estabilidad en las fases activas.

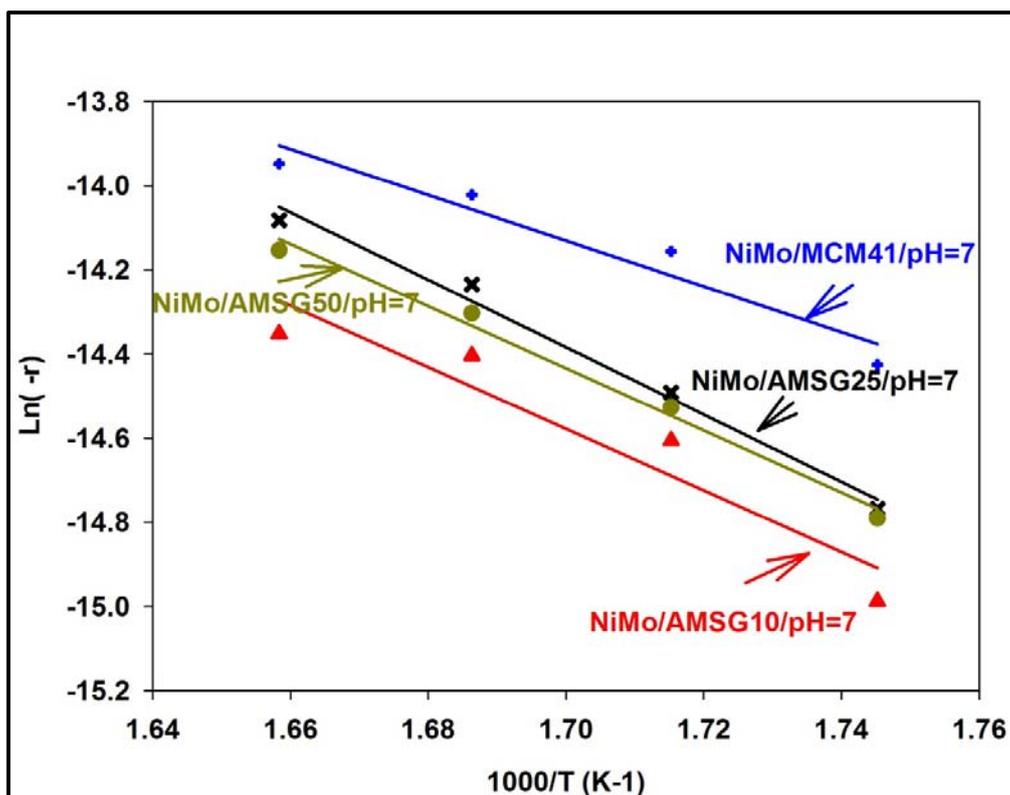


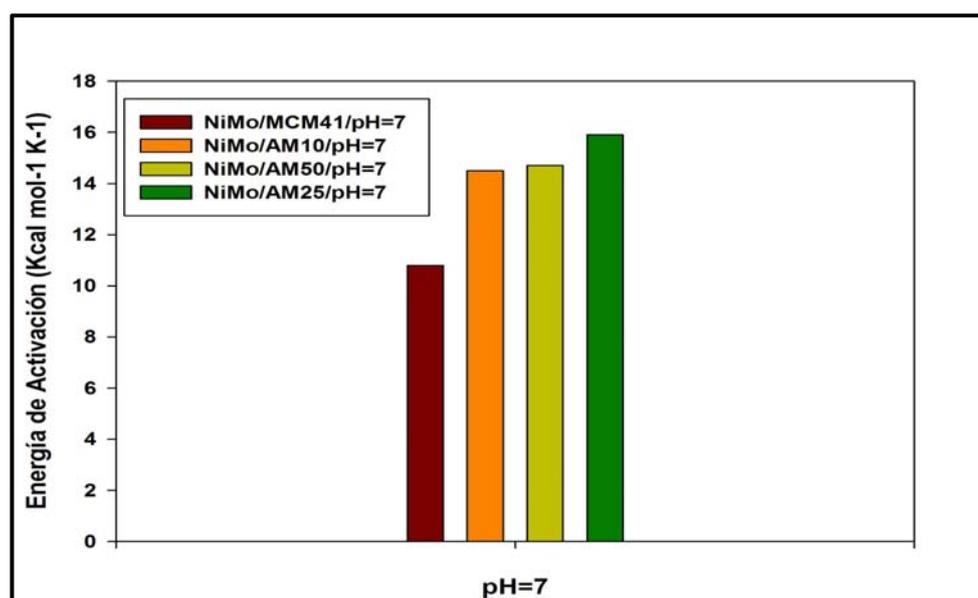
Figura 4.55. Gráfica de Arrhenius de catalizadores a pH=7.

En la siguiente tabla (4.9) se presenta la energía de activación de catalizadores a pH=7. El catalizador que presentó la mayor actividad fue el NiMo/MCM41, es decir la menor energía de activación. Posteriormente de la serie de los catalizadores de mayor actividad con Al_2O_3 el orden fue el siguiente NiMo/AM10>NiMo/AM50>NiMo/AM25.

Tabla 4.9. Energía de activación de catalizadores a pH=7.

Catalizador	Ea (Kcal mol ⁻¹ K ⁻¹)
NiMo/MCM41/pH=7	10.8
NiMo/AM10/pH=7	14.5
NiMo/AM25/pH=7	15.9
NiMo/AM50/pH=7	14.7

En la figura 4.56 se observa más claramente el orden que sigue la energía de activación de los catalizadores a pH=7.

**Figura 4.56.** Energía de activación de catalizadores impregnados a pH=7.

En la figura 4.57 se muestra la gráfica donde se observa la pendiente de cada catalizador impregnados a pH=9 y a las temperaturas de 300-330 °C para obtener la energía de activación de cada uno.

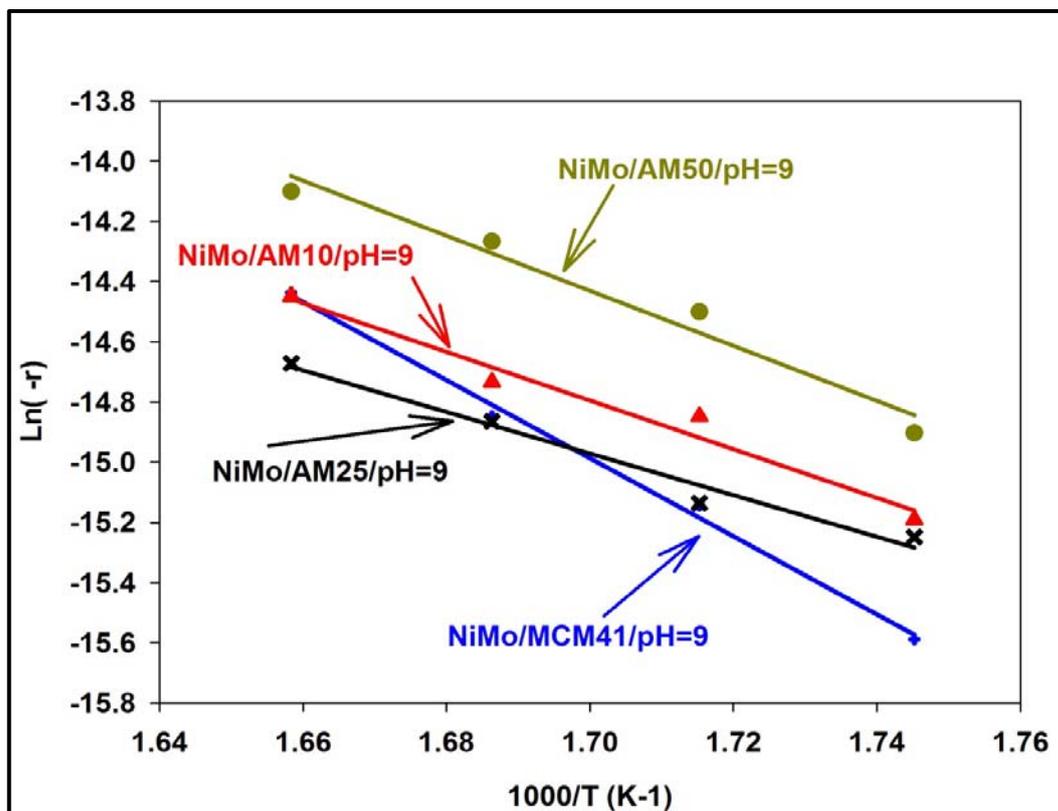


Figura 4.57. Gráfica de Arrhenius de catalizadores a pH=9.

En la tabla 4.10 se muestra la energía de activación de catalizadores a pH=9, el orden de actividad de los catalizadores es el siguiente $\text{NiMo/AM25} > \text{NiMo/AM10} > \text{NiMo/AM50} > \text{NiMo/MCM41}$. En los catalizadores a pH=9, sí se favorece la adición de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 4.10. Energía de activación de catalizadores a pH=9.

Catalizador	$E_a \text{ (Kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$
NiMo/MCM41/pH=9	25.8
NiMo/AM10/pH=9	16.08
NiMo/AM25/pH=9	13.7
NiMo/AM50/pH=9	18.2

En la figura 4.58 se observa gráficamente el orden que sigue la energía de activación de los catalizadores a pH=9, donde se el NiMo/AM25 es el catalizador más activo.

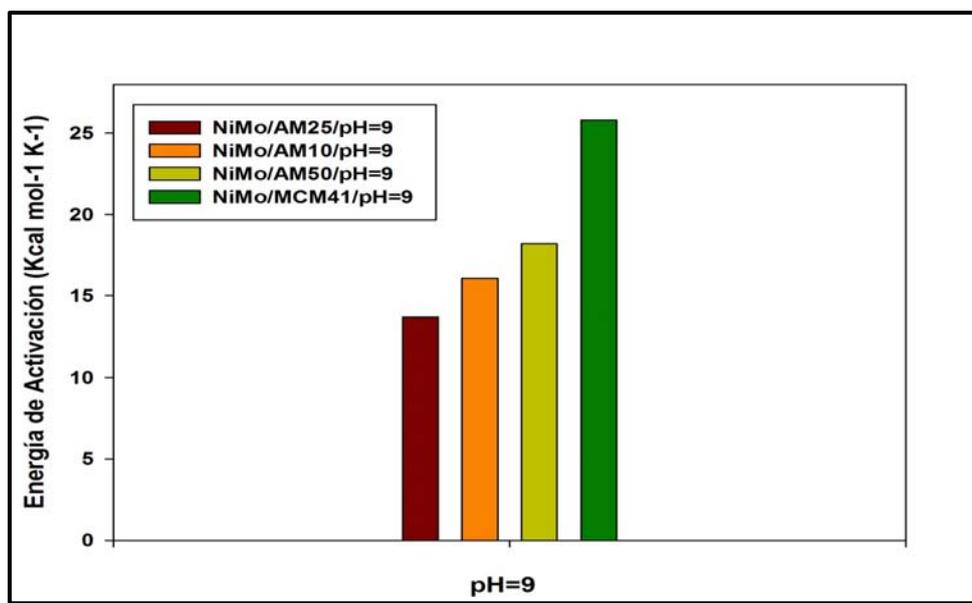


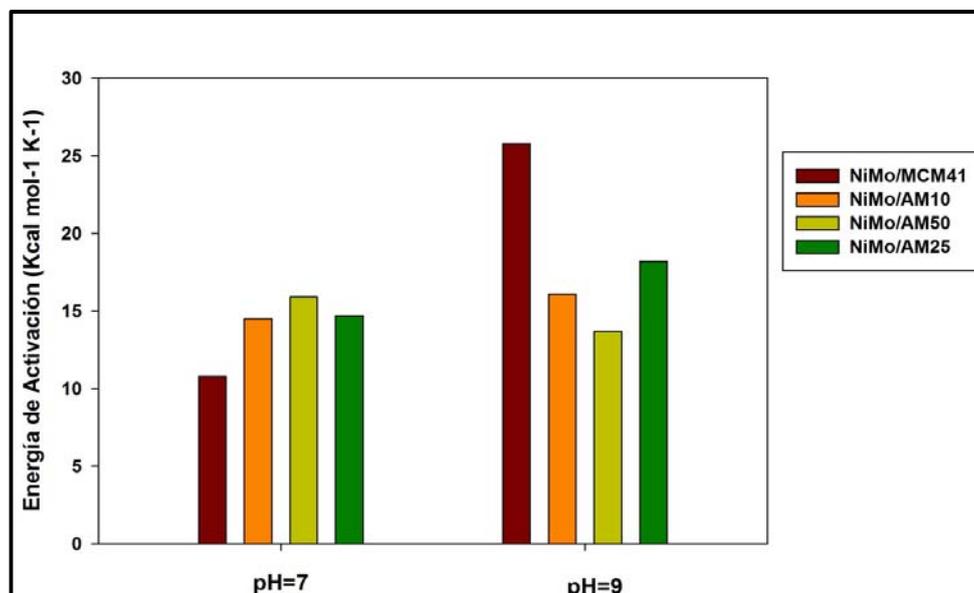
Figura 4.58. Energía de de activación de catalizadores impregnados a pH=9.

En la tabla 4.11 se presenta la energía de activación de catalizadores a pH=7 y pH=9, aquí se observa que los catalizadores a pH=7 tienen menor energía de activación a diferencia de los impregnados a pH=9, solo en el caso del NiMo/AM25 que es más activo a pH=9.

Tabla 4.11. Energía de activación de catalizadores a pH=7 y pH=9.

Catalizador	Ea (Kcal mol ⁻¹ K ⁻¹)
NiMo/MCM41/pH=7	10.8
NiMo/MCM41/pH=9	25.8
NiMo/AM10/pH=7	14.5
NiMo/AM10/pH=9	16.08
NiMo/AM25/pH=7	15.9
NiMo/AM25/pH=9	13.7
NiMo/AM50/pH=7	14.7
NiMo/AM50/pH=9	18.2

En la figura 4.59 se presenta gráficamente la energía de activación para los catalizadores impregnados a pH=7 y pH=9, donde claramente se observa que en solución de pH=7 resultan más activos que en pH=9.

**Figura 4.59.** Energía de de activación de catalizadores impregnados a pH=7 y pH=9.

4.10.1.3. Efecto promotor de Ni.

Con la finalidad de estudiar el efecto del soporte y del pH de solución de impregnación sobre el efecto promotor del Ni. En esta sección se presentan los resultados de los catalizadores más activos de las series NiMo a pH=9 y pH=7, pero sólo impregnados con Mo.

Se observa que en el catalizador NiMo/MCM41/pH=7 se tiene una $E_a=10.8$ Kcal mol⁻¹ K⁻¹ y en el catalizador Mo/MCM41/pH=7 una $E_a=22.6$ Kcal mol⁻¹ K⁻¹, lo cual indica que si hubo un efecto promotor de Ni porque existe una diferencia de 11.8 Kcal mol⁻¹ K⁻¹, es decir, al agregarle el Ni redujo la energía de activación. En el caso del Mo/AM25/pH=7 se aprecia que hubo un ligero efecto promotor de Ni. Caso contrario se muestra en el catalizador Mo/AM50/pH=9 donde no ocurrió el efecto promotor que se esperaba. Esto también se comprueba con el coeficiente de promoción del catalizador NiMo/MCM41/pH=7 donde se obtuvo 0.0611 mol/S g cat., es decir ocurrió más rápido la reacción a diferencia del NiMo/AM50/pH=9.

Tabla 4.12. Energía de activación de catalizadores con mayor velocidad de reacción a pH=7 y pH=9.

Catalizador	E_a (Kcal mol ⁻¹ K ⁻¹)	$-r \times 10^{-7}$ (mol/S g cat.)	Coficiente de promoción del Ni (r_{Mo}/r_{NiMo})
Mo/MCM41/pH=7	22.6	3.3E-08	
NiMo/MCM41/pH=7	10.8	5.4E-07	0.0611
Mo/AM25/pH=7	17.4	2.5E-08	
NiMo/AM25/pH=7	15.9	3.9E-07	0.064
Mo/AM50/pH=9	14.4	3.1E-07	
NiMo/AM50/pH=9	18.2	3.8E-07	0.815

4.10.1.4. Conversión del Dibenzotiofeno (DBT).

En la tabla 4.13 se muestra la conversión de los catalizadores impregnados a pH=7 y pH=9 y a temperatura de 300 °C. El orden de conversión a pH=7 es el NiMo/MCM41>NiMo/AM25>NiMo/AM50>NiMo/AM10 y en lo que respecta a pH=9 es el NiMo/AM10>NiMo/AM50>NiMo/AM25NiMo/MCM41.

Tabla 4.13. Conversión de los catalizadores impregnados a pH=7 y pH=9 a temperatura de 300 °C.

Catalizador	X_{DBT} pH=7	X_{DBT} pH=9
NiMo/MCM41	51	16
NiMo/AM10	29	42
NiMo/AM25	36	22
NiMo/AM50	35	32

La figura 4.60 se observa en forma gráfica la conversión de los catalizadores a pH=7 y pH=9 a temperatura de 300 °C, donde se corrobora que los catalizadores impregnados a pH=7 presentan mayor conversión que a pH=9, solo en el caso del NiMo/AM10 que muestra mayor conversión a pH=9.

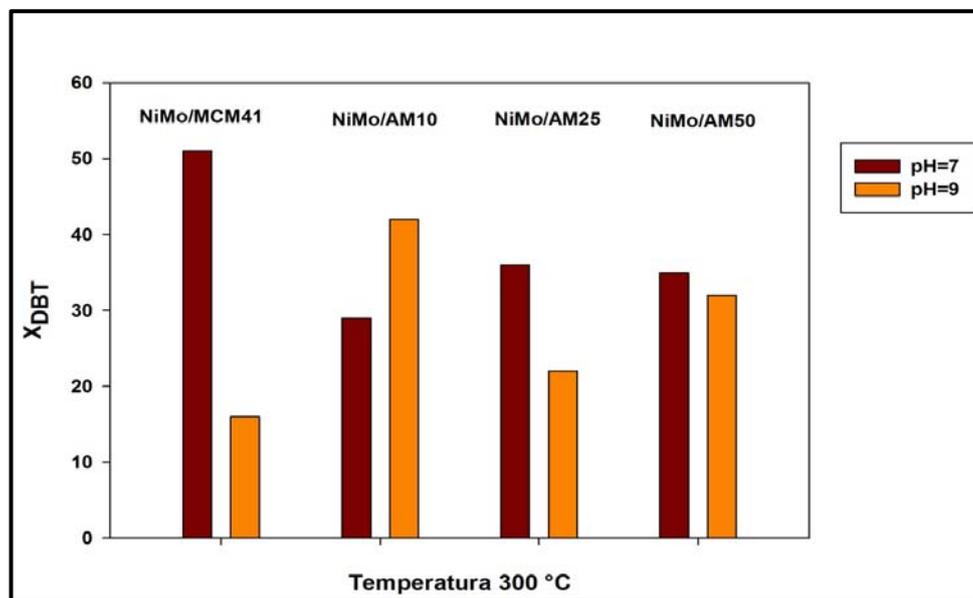


Figura 4.60. Conversión de los catalizadores impregnados a pH=7 y pH=9 a temperatura de 300 °C.

4.10.1.5. Selectividad.

En las figuras 4.61-4.64 se muestran la selectividad de los catalizadores impregnados a pH=7 y a las temperaturas de 300-330 °C que fueron a las que ocurrió la reacción. No presenta alguna variación significativa en las diferentes temperaturas y en lo que respecta a los productos obtenidos, sin embargo en los catalizadores NiMo/MCM41/pH=7 y NiMo/AM25/pH=7 se observa mayor incremento en el producto de ciclohexilbenceno, pero es superior en todos los catalizadores el bifenilo, lo cual quiere decir que la reacción sigue la ruta de desulfuración directa.

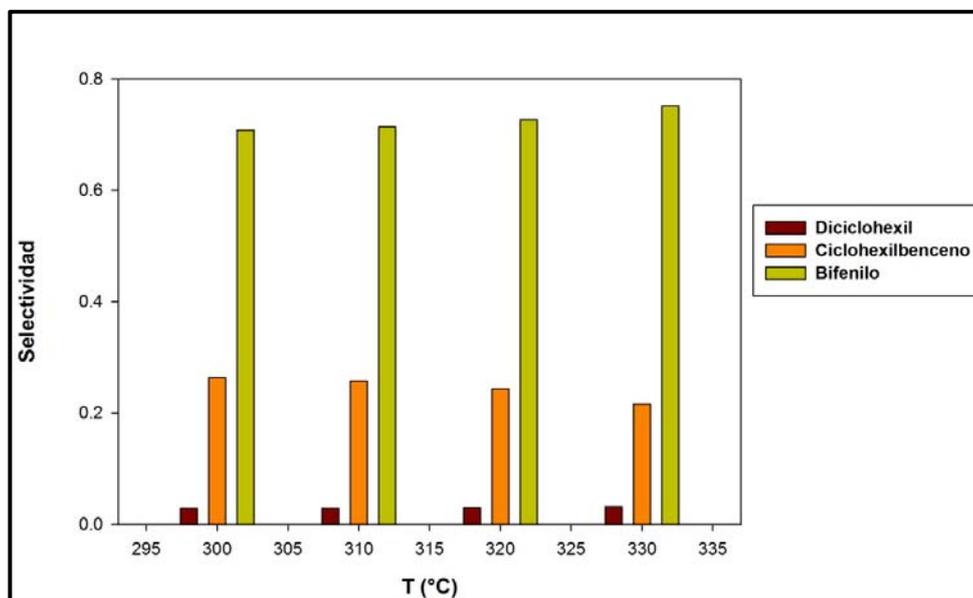


Figura 4.61. Selectividad NiMo/MCM41/pH=7 a temperaturas de 300-330 °C.

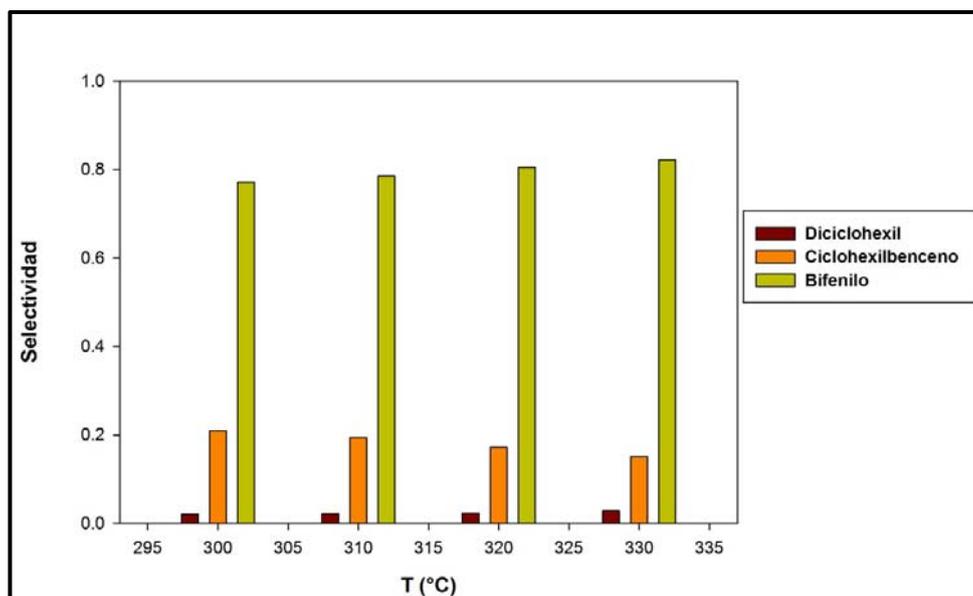


Figura 4.62. Selectividad NiMo/AM10/pH=7 a temperaturas de 300-330 °C.

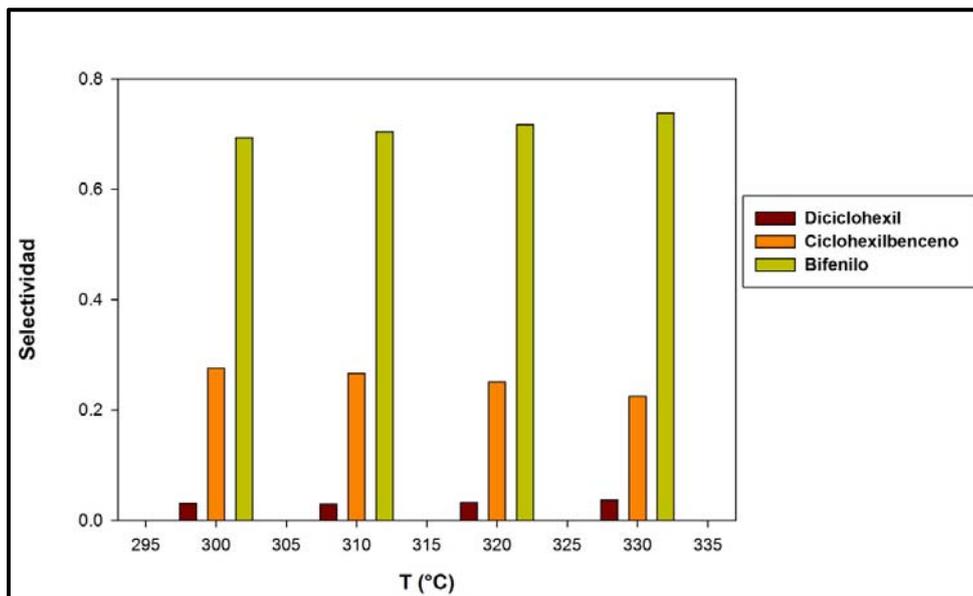


Figura 4.63. Selectividad NiMo/AM25/pH=7 a temperaturas de 300-330 °C.

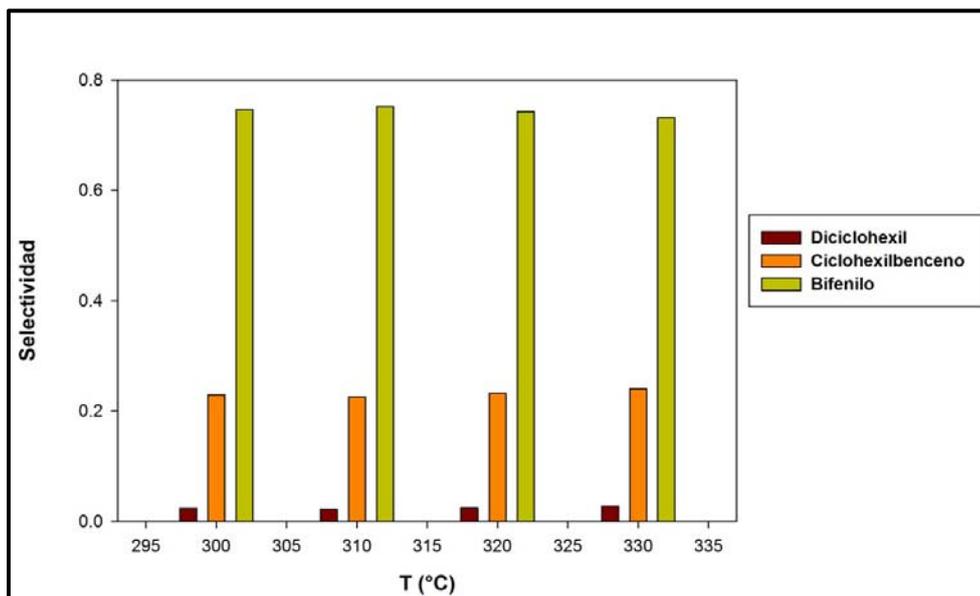


Figura 4.64. Selectividad NiMo/AM50/pH=7 a temperaturas de 300-330 °C.

La selectividad de los catalizadores muestra que se obtuvo como principal producto el bifenilo, en donde el catalizador NiMo/AM10/pH=7 resultó el más selectivo hacia la ruta de desulfuración directa. Es decir, los catalizadores siguen una ruta de DDS como se observa en las figuras anteriores (figuras 4.61-4.64) y como se muestra en la figura 4.65.

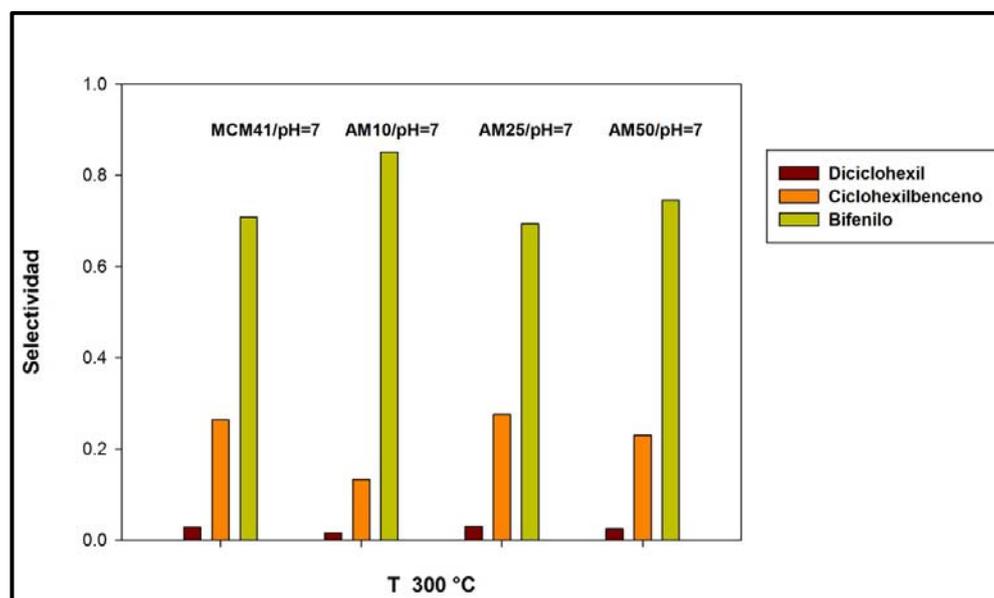


Figura 4.65. Selectividad de catalizadores a pH=7 a temperaturas de 300 °C.

La tabla 4.14 resume el % de selectividad de los catalizadores y los productos a los que corresponde, así como las velocidades a las que transforman el dibenzotiofeno.

Tabla 4.14. Selectividad y velocidad de reacción de los catalizadores a pH=7 y a T=300 °C.

Catalizador	% Selectividad		
	BIF	CHB	DCH
NiMo/MCM41/pH=7	71	26	3
NiMo/AM10/pH=7	85	13	2
NiMo/AM25/pH=7	69	28	3
NiMo/AM50/pH=7	74	23	2

BIF= Bifenilo, CHB= Ciclohexilbenceno y DCH= Diciclohexilo

En las figuras 4.66-4.69 se muestran la selectividad de los catalizadores impregnados a pH=9 y a las temperaturas de 300-330 °C. No se observa alguna variación significativa en las diferentes temperaturas y en lo que respecta a los productos obtenidos, sin embargo en los catalizadores NiMo/AM50/pH=9 se observa mayor incremento en el producto de ciclohexilbenceno, siendo superior en todos los catalizadores el bifenilo. También se sigue la ruta de desulfuración directa.

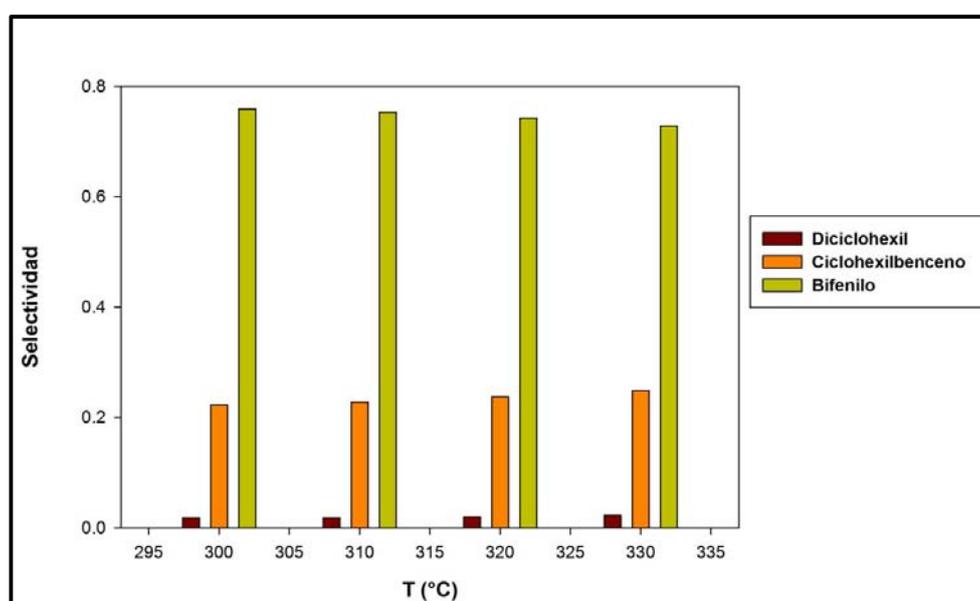


Figura 4.66. Selectividad NiMo/MCM41/pH=9 a temperaturas de 300-330 °C.

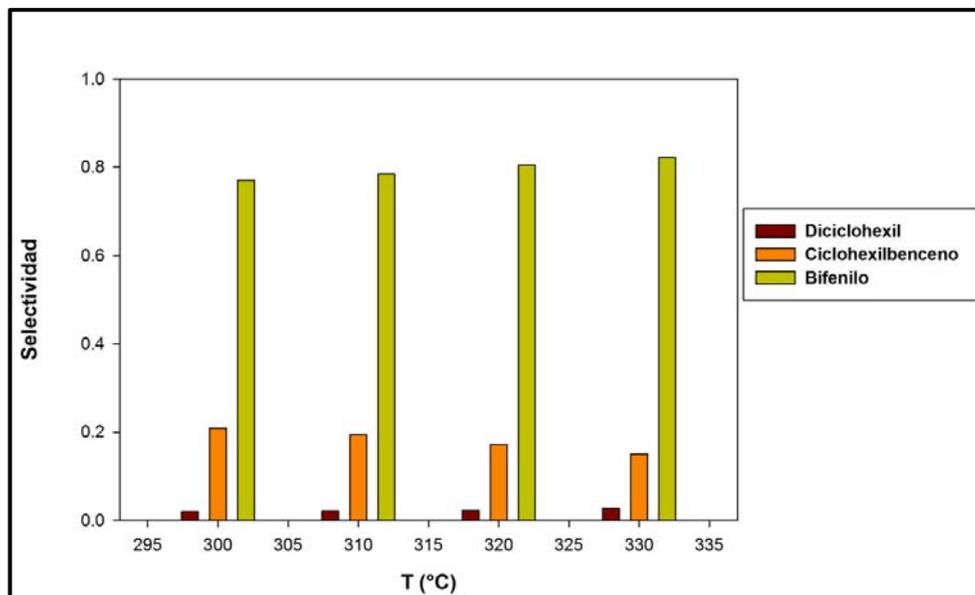


Figura 4.67. Selectividad NiMo/AM10/pH=9 a temperaturas de 300-330 °C.

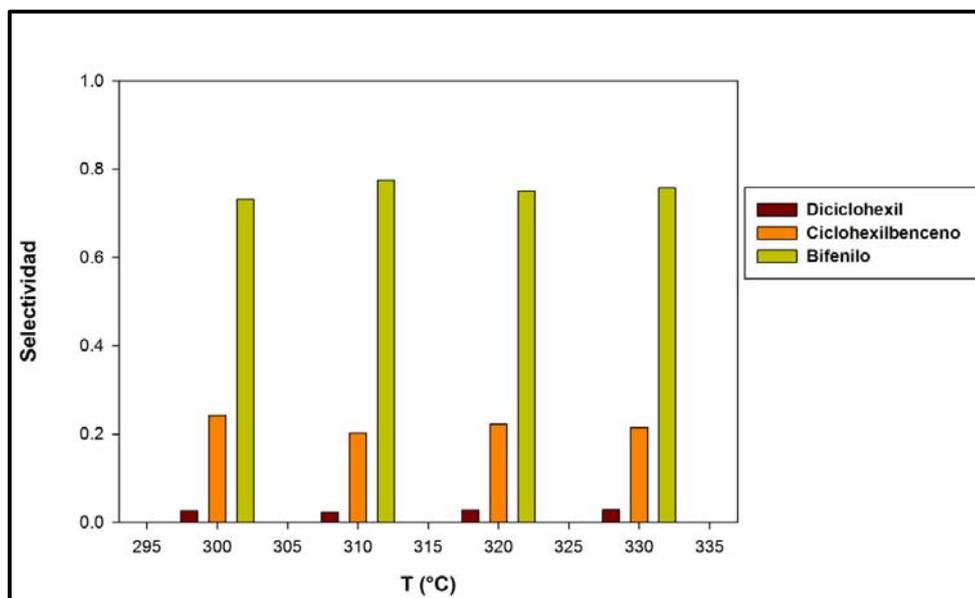


Figura 4.68. Selectividad NiMo/AM25/pH=9 a temperaturas de 300-330 °C.

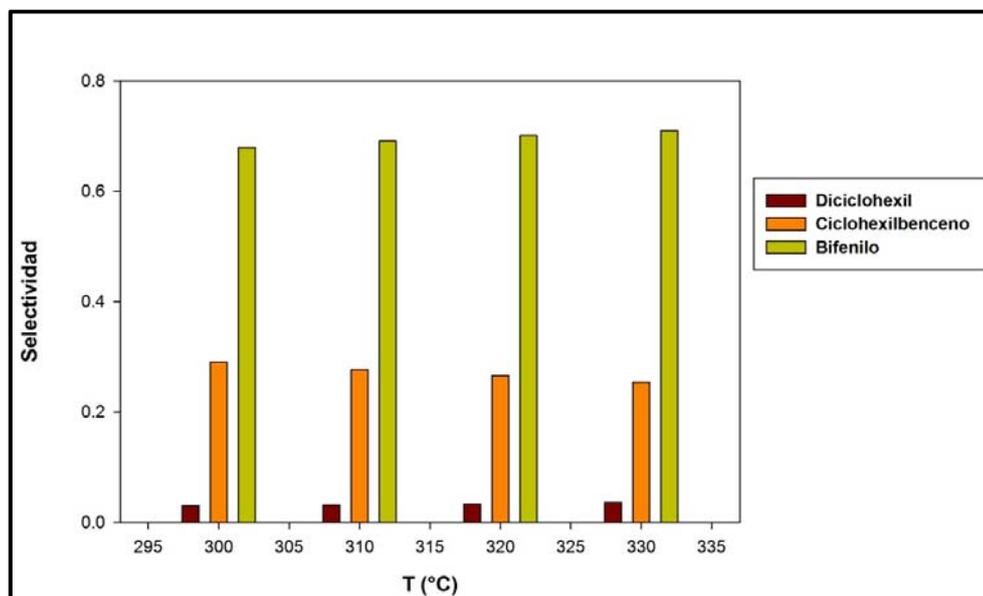


Figura 4.69. Selectividad NiMo/AM50/pH=9 a temperaturas de 300-330 °C.

La selectividad de los catalizadores a pH=9 se presentan en la figura 4.70. En todos los catalizadores se obtuvo como producto principal el bifenilo y en el catalizador NiMo/AM10/pH=9 mayor que en los demás, aunque no se observa mucha variación con los otros catalizadores. Además se obtuvo como producto el ciclohexilbenceno y como restante el dicyclohexil. Esto quiere decir que los catalizadores presentan las dos rutas de reacción pero se favorece más la ruta de desulfuración directa.

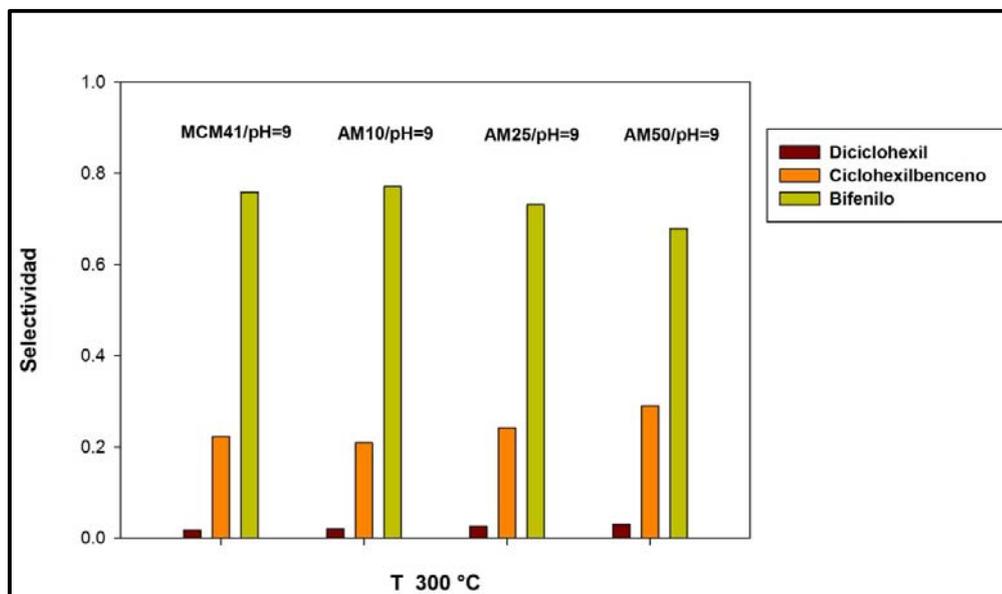


Figura 4.70. Selectividad de catalizadores a pH=9 a temperaturas de 300 °C.

En la tabla 4.15 se resume el % de selectividad de los catalizadores y los productos a los que corresponde como se mencionó en la gráfica anterior. El mayor porcentaje de selectividad fue hacia el bifenilo, también se observan las velocidades a las que transforman el dibenzotiofeno.

Tabla 4.15 Selectividad y velocidad de reacción de los catalizadores a pH=9 y a T= 300 °C.

Catalizador	% Selectividad		
	BIF	CHB	DCH
NiMo/MCM41/pH=9	76	22	2
NiMo/AM10/pH=9	77	21	2
NiMo/AM25/pH=9	73	24	3
NiMo/AM50/pH=9	68	29	3

BIF= Bifenilo, CHB= Ciclohexilbenceno y DCH= Dichelohexilo

La adición de γ -Al₂O₃ a pH=7 y pH=9 favorece como producto el Bifenil.

4.11. Bibliografía.

- [1]. Cielsa U., Schüth F., *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, (1999), 131-149.
- [2]. Hunter, R.J. "Zeta Potential in colloid science: Principles and applications", Editors R. H. Ottewill, R. L. Rowell "Colloid Science Series" of Academic Press, London (1981).
- [3]. Rohit Kumar Rana and B. Viswanathan, Mo incorporation in MCM-41 type zeolite, *Catal.* 52, (1998), 25-29.
- [4]. Ng Eng Poh, Hadi Nur, Mohd Nazlan Mohd Muhid, Halimatun Hamdan, Sulphated AIMCM-41: Mesoporous solid Brønsted acid catalyst for dibenzoylation of biphenyl, *Catal. Today* 114 (2006) 257-262.
- [5]. L. Dimitrov, R. Palcheva, A. Spojakina, Synthesis and characterization of W-SBA-15 and W-HMS as supports for HDS, *J Porous Mater* (2010).
- [6]. R. Silva-Rodrigo, F. Hernández-López, K. Martínez-Juárez, A. Castillo-Mares, J.A. Melo Banda, A. Olivas-Sarabia, J. Ancheyta, M.S. Rana, Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMo/Al₂O₃-MCM-41 catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization, *Catal. Today* 130 (2008) 309-319.
- [7]. A. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy, Studies in phys", *Theoretical Chem.* 33, 2nd edition, Ed. Elsevier: Amsterdam, 1984, 507.
- [8]. Christine Lepetit, Michel Che. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100 (8), 3137–3143.
- [9]. H. Hu, S. R. Bare, y I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 99, 10897-10910, 1995, 10897.
- [10]. J. Chance Carter , Pramod K. Khulbe , Joshua Gray , J.W. Van Zee, S. Michael Angel, Raman spectroscopic evidence supporting the existence of Ni₄(OH)₄⁴⁺ in aqueous, Ni(NO₃)₂ solutions.
- [11]. G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken and A.
- [12]. Parry E.P., (1963), *Journal of Catalysis*, 2. 371.
- [13]. P. Sabatier "Catalysis in Organic Chemistry", Ed. The Library Press, 1923.
- [14]. H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E. Massot "Hidrotreating Catalysis science and technology", Ed. Springer, 1996, p.112.
- [15]. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *Catal. Today*, 41, 1998, 207.
-
-

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

En este trabajo se planeó como objetivo estudiar el efecto de la adición de la γ - Al_2O_3 sobre la estabilidad de la MCM41.

Los resultados de Difracción de Rayos X y de Adsorción Física de Nitrógeno mostraron que el espesor de pared de la MCM41 aumenta con la adición de la Al_2O_3 . Lo que sugiere que la MCM41 es más estable. Además los estudios de Potencial Zeta y de Espectroscopia Infrarrojo de los soportes muestran que la carga superficial de la MCM41 (pH= 4.6) no se ve afectada con la relación Si/Al= 10 y 25. Mientras que para una relación de Si/Al= 50 el pH disminuye a un punto de carga cero de 3.2. Considerándose los tres soportes de carácter ácido.

Los soportes de MCM41 modificados con γ - Al_2O_3 presentan propiedades texturales para ser usados en Hidrotratamiento como se observa en los resultados de Adsorción Física de Nitrógeno, en donde el diámetro de poro se encuentra alrededor de 50 nm. Los espectros IR de los soportes presentaron los enlaces Si-O-H, Si-O-Si y el enlace Al-O-Al corroborando que la γ - Al_2O_3 forma parte de la estructura de la MCM41.

La incorporación de Ni y Mo modifica la textura y la estructura de los soportes sintetizados. Esto se comprobó con los resultados de Difracción de Rayos X y de Adsorción Física de Nitrógeno. Los cuáles mostraron que el A_{BET} , V_p y D_p disminuyen después de la impregnación a pH=7 y pH=9 y después de su respectiva calcinación. Como se aumenta el contenido de γ - Al_2O_3 éste efecto fue menos apreciable. Sin embargo, se sugiere que el Ni y el Mo modifican la estructura, pero el área superficial sigue siendo importante para ser considerados catalizadores de HDS.

La caracterización Uv-vis y Raman permitió estudiar el efecto de la solución de impregnación y de la concentración de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre las especies de Ni y Mo:

- En el caso de la impregnación a pH=7 la adición de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favoreció la presencia del ión $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Mientras que sobre la MCM41 se observó el ión $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. En todos los casos, el Ni^{2+} presentó una simetría local octaédrica.
- El otro caso, la impregnación a pH=9, mostró que toda la serie de catalizadores presentan el ión $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ y el Ni^{2+} con simetría local octaédrica.

Lo anterior permite concluir que las especies de Ni y Mo son controladas por la carga neta superficial del soporte. La solución de impregnación a pH=9 contiene principalmente MoO_4^{2-} y $\text{Ni}_2^{2+}_{\text{Td}}$. Entonces, cuando se pone en contacto con el soporte con PCC=4.6, éstas especies se polimerizan para formar $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ en donde el Ni_{Oh} se encuentra dentro del ión Mo. Mientras que en la solución a pH=7 se localizan las especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Ni}_{\text{Oh}} + \text{Ni}_{\text{Td}}$, que al depositarlos mantienen su estructura sobre la MCM41, y la ausencia de Ni_{Td} propone que el $\text{Ni}_2^{2+}_{\text{Oh}}$ se encuentra unido al $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} \longrightarrow \text{Ni}_2^{2+}_{\text{Oh}} / \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Este Ni se encuentra sobre el ión de Mo y no dentro de él, como en el caso de el pH=9.

La actividad de los catalizadores se estudió en función del pH de impregnación y de la concentración de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

- Por un lado la impregnación a pH=7 permite concluir que el catalizador más activo resultó al que no se le adicionó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La adición de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ llevó a una disminución en la actividad. Ésta actividad se podría relacionar a las especies precursoras de las fases NiMoS. La combinación de $\text{Ni}_{\text{Oh}} / \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ resulta la más activa. Mientras que la adición de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorece la combinación $\text{Ni}_{\text{Oh}} / \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, la

cuál es menos activa. Ésta última combinación es mayor con el aumento de la γ - Al_2O_3 .

- Por otro lado, la actividad de los catalizadores impregnados a pH=9 es menor que los impregnados a pH=7. Lo anterior permite concluir que la combinación $\text{Ni}_{\text{OH}} / \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ no es una especie precursora de la fase activa NiMoS.

La hidrodesulfuración de dibenzotiofeno permitió evaluar el efecto promotor del Ni. El catalizador impregnado a pH=7 presentó el menor coeficiente de promoción de Ni, el cuál fue $r_{\text{Mo}}/r_{\text{NiMo}}=0.0611$. La adición de la γ - Al_2O_3 aumenta este coeficiente de promoción a 0.064 en el caso del impregnado a pH=7 y a 0.8157 en el pH=9. Por lo cual, la impregnación a pH=9 no permite un efecto promotor del Ni.

La combinación de resultados permite concluir que durante la impregnación a pH=9 el Ni_2^{2+} se coloca dentro de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, por lo cual no queda disponible para que después de la Sulfuración éste forme la fase activa NiMoS. En la impregnación a pH=7 el Ni_2^{2+} se coloca en los alrededores del ión $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ por lo que después de la Sulfuración éste se encuentre disponible para la formación de la fase NiMoS.

El efecto promotor de 0.08157 sobre el catalizador impregnado a pH=9, propone una modificación del método de preparación que permita alcanzar el efecto promotor de 4-6 reportado sobre γ - Al_2O_3 .

ANEXOS

Anexo 1.

Cálculos para la impregnación de los catalizadores con las sales de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.3$) y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (concentración del MoO_3 14% m/m)

PM Mo = 95.94 g Mo/mol Mo

PM MoO_3 = 143.85 g MoO_3 /mol MoO_3

PM hep = 1235.86 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

g MoO_3 = gramos de MoO_3

Impregnación con 14% m/m de MoO_3

$$0.14 = \text{gMoO}_3 / \text{gMoO}_3 + \text{gsoporte} \quad \text{Ecuación 1}$$

Despejando para obtener los gramos de MoO_3 (g MoO_3) tenemos:

$$\text{gMoO}_3 = 0.14(\text{gMoO}_3) + 0.14(\text{gsoporte}) \quad \text{Ecuación 2}$$

Tomando en cuenta que necesitamos los gramos de Mo sustituimos 2 en 3

$$\text{gMo} = \text{gMoO}_3 (\text{PM Mo} / \text{PM MoO}_3) \quad \text{Ecuación 3}$$

Para encontrar los gramos totales a pesar de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sustituimos 3 en 4.

$$\text{Ghep} = \text{gMo} (\text{PM hep} / \text{PM Mo} * 7) \quad \text{Ecuación 4}$$

PM Ni = 58.71 gNi / mol Ni

PM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 290 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

gNi = gramos de níquel

nNi = moles de níquel

nMo = moles de molibdeno

Para el níquel tenemos una relación molar de 0.3 tenemos:

$$0.3 = n_{Ni} / n_{Ni} + n_{Mo} \text{ (relación molar)}$$

Ecuación 5

Despejando para obtener los moles de níquel:

$$n_{Ni} = 0.3 (n_{Ni}) + 0.3 (n_{Mo})$$

Ecuación 6

Sustituyendo I en III para obtener los gramos de níquel

$$g_{Ni} = n_{Ni}(PM_{Ni})$$

Ecuación 7

Finalmente para obtener los gramos de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$$g_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = g_{Ni}(PM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} / PM_{Ni})$$

Ecuación 8

Anexo 2.

2.1. Parámetros morfológicos de los sólidos porosos.

El conocimiento de los parámetros morfológicos de permite el entendimiento de la evolución del catalizador durante su preparación y nos brinda información útil para modificar el método con el fin de obtener los resultados deseados, además de que el área superficial afecta fuertemente la actividad catalítica, ya que los procesos catalíticos se llevan a cabo en la superficie del catalizador.

La mayoría de los catalizadores son sólidos porosos y generalmente contienen uno o más grupos de poros, cuyo tamaño y forma dependen del método de preparación. Los poros se clasifican en diferentes tipos dependiendo de su tamaño:

- **Diámetro de poro < 0.7nm:** sólidos ultramicroporosos.
- **Diámetro de poro < 2nm:** sólidos microporosos.
- **2nm < diámetro de poro < 50nm:** sólidos mesoporosos.
- **Diámetro de poro > 50nm:** sólidos macroporosos.

Los poros pueden tener forma regular, pero es más común que ésta sea irregular, para representarlos se usan formas geométricas, entre las más comunes tenemos:

- **Cilindros:** característicos de los óxidos de magnesio y aluminio (figura 1a).
- **Placas:** presentes en el carbón activado y en las arcillas (figura 1b).
- **Huecos entre esferas sólidas:** característicos de los sólidos obtenidos por gel (figura 1c).

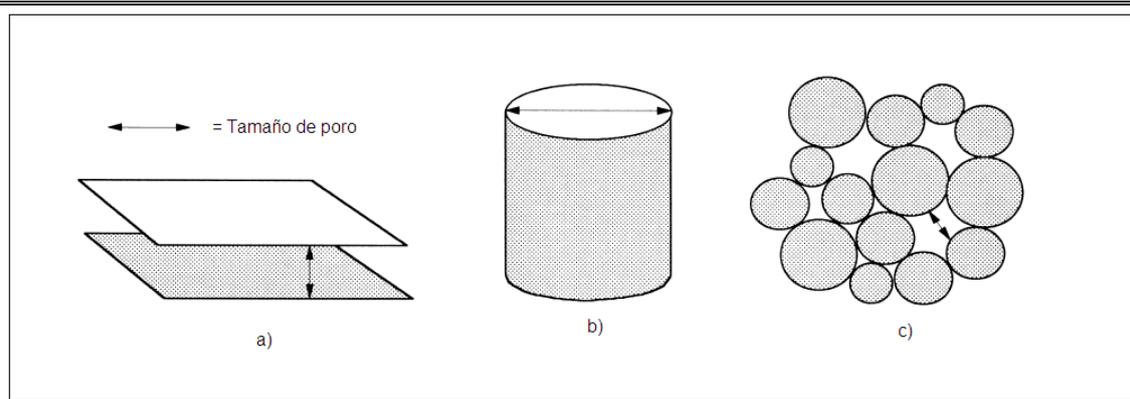


Figura 1. Modelos comunes de poros ^[15].

Estos modelos asumen que cada poro tiene un tamaño uniforme a lo largo de él (figura 2a), pero por lo general presentan forma de “botella” (figura 2c), en la que el cuerpo del poro es más grande que la boca del poro o al contrario, es decir, en forma de embudo (figura 2b). Por otro lado, el término *tamaño de poro* depende del método empleado para conocerlo; entonces, para realmente identificar realmente la textura del sólido se debe considerar la *distribución del tamaño*, que es la relación del volumen con el tamaño del poro. La bibliografía utilizada se muestra en el capítulo 4.

Cada poro puede estar aislado (figura 2g) o conectado a otros poros en una red porosa (figura 2 h), los poros pueden ser:

- **Cerrados:** sin acceso al exterior (figura 2f).
- **Ciegos:** abiertos por un extremo (figura 2d).
- **Transversales:** abiertos por ambos extremos (figura 2e).

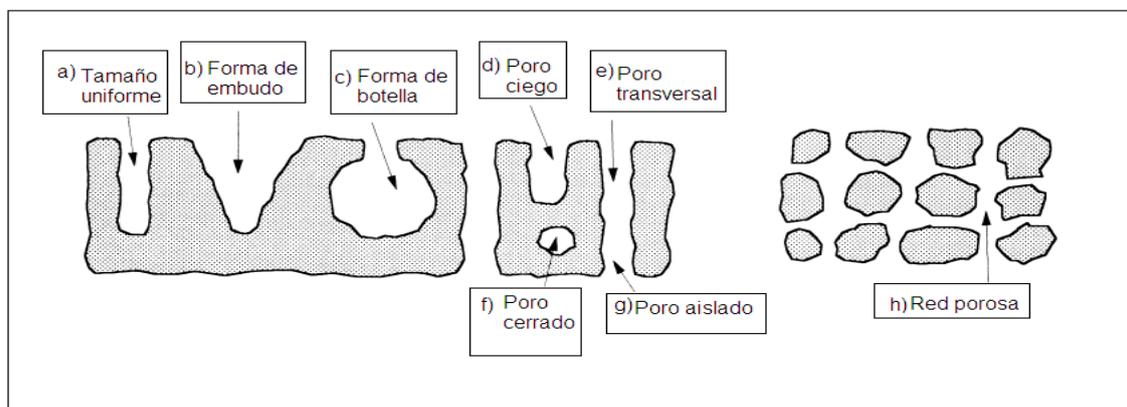


Figura 2. Tipos de poros ^[15].

2.2. Clasificación de las isotermas de adsorción de N₂.

La base de la fisisorción de N₂, es la determinación de la isoterma de adsorción de N₂, que es la gráfica de volumen de N₂ adsorbido contra la presión relativa. La forma de ésta depende de la textura del sólido poroso. De acuerdo con la IUPAC se distingue la clasificación de seis diferentes tipos, pero solamente cuatro son usados en la caracterización de catalizadores, los cuales se describen a continuación:

- 1) **Sólidos macroporosos (tipo II):** a baja presión relativa prevalece en el proceso la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, mientras que a elevada presión relativa se lleva a cabo una adsorción de multicapas: el grosor del adsorbato aumenta progresivamente hasta que se alcanza la presión de condensación (figura 3a).
- 2) **Sólidos mesoporos (tipo IV):** a baja presión relativa el proceso no difiere de lo que sucede en los sólidos macroporosos; a elevada presión relativa la adsorción en mesoporos conduce a la formación de multicapas hasta que toma lugar una condensación según de las reglas de Kelvin (mesoporo más largo = mayor presión), lo que origina un aumento de volumen adsorbido más pronunciado. Los mesoporos se llenan mientras la adsorción continua en la superficie externa (figura 3b). La mayoría de los óxidos y catalizadores son de este tipo.
- 3) **Sólidos microporosos (tipo I):** la adsorción se lleva a cabo a bajas presiones relativas debido a la fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato. Para completar el llenado se requiere de un poco más de presión, que es favorecida por la interacción de las moléculas adsorbidas. Una vez llenados los microporos la adsorción continua en la superficie externa siguiendo la conducta descrita para los sólidos meso y macroporosos (figura 3c). Esta isoterma es característica del carbón activado y las zeolitas.

- 4) **Sólidos ultramicroporosos uniformes (tipo VI):** ya que la presión a la que se lleva a cabo la adsorción depende de la interacción superficie adsorbato, si el sólido es energéticamente uniforme, el proceso de adsorción ocurre completamente a una presión bien definida (figura 3d).

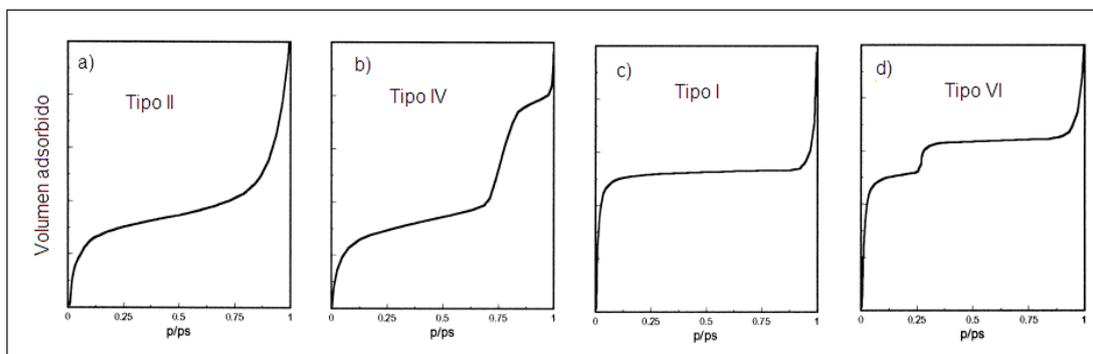


Figura 3. Tipos de isothermas de adsorción de N_2 usualmente empleados en la caracterización de catalizadores ^[15].

La desorción del adsorbato después de que se alcanza la saturación, es lo contrario a la adsorción, pero la evaporación desde los mesoporos usualmente se lleva a cabo a presiones menores a las de la condensación capilar, dando lugar a la histéresis. Esta propiedad está ligada a la forma del poro y de acuerdo a la IUPAC existen cuatro diferentes tipos, así tenemos:

- 1) **Histéresis tipo H1 y H2 (figuras 4a y b):** características de los sólidos conformados por conglomerados y partículas cortadas por canales cilíndricos. El tamaño y forma son uniformes en el tipo H1 y no uniformes en el tipo H2. En el caso de los poros con forma de botella, la histéresis es atribuida usualmente a la diferencia de tamaño de la boca y el cuerpo del poro y en el caso de los cilindros se le atribuye al diferente comportamiento en la adsorción y desorción. En el caso de los poros con forma de botella, la condensación se lleva a cabo en cada sección a una presión relativa de acuerdo a la ley de Kelvin (el líquido formado a bajas presiones en la boca del poro provee el vapor para la adsorción y condensación a lo largo del poro). Los mesoporos son por lo general de este tipo.

- 2) **Histeresis tipo H3 y H4 (figuras 4c y d):** son características de los sólidos con poros en forma de placas. El tamaño y forma son uniformes en el tipo H4 y no uniformes en el tipo H3. En poros formados por platos paralelos el menisco es plano durante la adsorción y cilíndrico durante la desorción, por lo tanto, la condensación se lleva a cabo a cualquier presión relativa. El carbón activado y las zeolitas presentan este tipo de histeresis.
- 3) **No histeresis:** es el caso de los cilindros ciegos y en forma de cuña o cono. La presión relativa a la que cierra la gráfica de histeresis es siempre de 0.42 independientemente del adsorbente y de la distribución del tamaño de poro y está relacionada con las propiedades del adsorbato líquido.

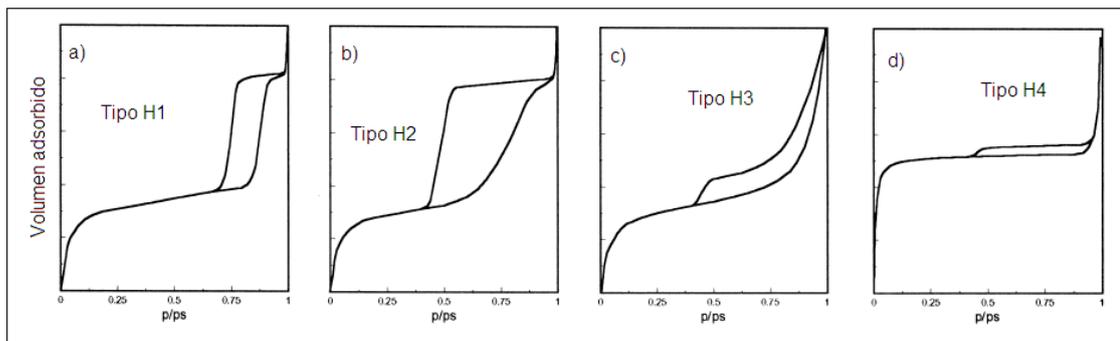


Figura 4. Formas de las histeresis de adsorción de N_2 usualmente obtenidas por fisisorción de N_2 ^[15].