

203



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

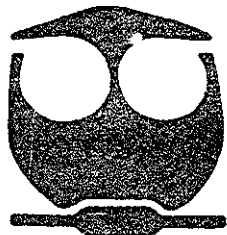
FACULTAD DE QUIMICA

"DESARROLLO DE NUEVOS SOPORTES PARA CATALIZADORES DE HDT: MCM-41 MODIFICADO CON TiO_2 VIA POST-SINTETICA".

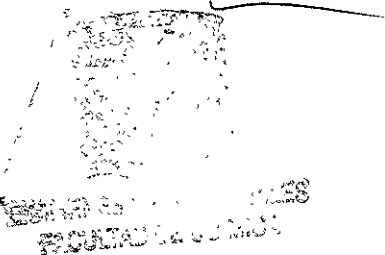
CF-407

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
PHAEDRA SURIEL SILVA BERMUDEZ



MEXICO, D.F.



2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

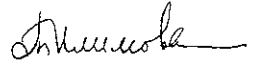
Presidente	Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo
Vocal	Prof. Bertha Lilia Ameneiro Flores
Secretario	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
1er suplente	Prof. Aida Judith Gandara Tovar
2do suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa

Sitio donde se desarrollo el tema:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)
Edificio E, Facultad de Química
Circuito de la Investigación Científica
Ciudad Universitaria

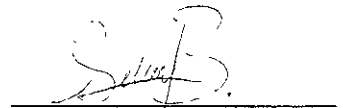
Asesor del tema:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva



Sustentante:

Phaedra Suriel Silva Bermúdez



AGRADECIMIENTOS

A la **Dra Tatiana Klimova Berestneva** por toda su paciencia, apoyo y enseñanzas durante la dirección de este trabajo.

A la **Dra. Aída Gutiérrez Alejandro** por la realización de las pruebas de DRS y FT-Raman.

Al **Ing. Ivan Puente Lee** por la realización de las pruebas de microscopía electrónica de barrido.

A la **Ing. Q. María Cecilia Salcedo** Luna por la realización de las pruebas de DRX de polvos y en ángulos bajos.

Al Proyecto CONACyT 31215-U por el apoyo económico brindado durante la realización del trabajo experimental.

DEDICATORIAS

A **mis padres Carmen y Edgar** por todo el apoyo y por que este es el primer fruto de su esfuerzo.

A **mis hermanos Edgar y Areli** por que a pesar de todo siempre estamos juntos.

A **mi primo Quetzal** que siempre me ha apoyado.

A **mi familia**, abuelos, primos, tíos, sobrinos, porque siempre he sentido cada triunfo suyo como propio y por que siempre hemos estado juntos.

A **Armando** por entenderme y apoyarme siempre.

A **mis amigos** Flor, Elechi, Lalo, Ian, Andrea, Rodrigo, Wendy, Carlos, Eunice, Dulce, Omar, Israel y a mas de uno que estoy olvidando, por todo lo que hemos convivido y por que ustedes me han enseñado el valor de la amistad.

A **todos los miembros de la UNICAT** que siempre me apoyaron y ayudaron con todas mis dudas.

INDICE

I. Introducción	1
II. Antecedentes	5
II 1. Materiales mesoporosos	5
II.1 1. Mecanismos de formación	5
II.1.2. Incorporación de TiO ₂	6
II 2 Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT	7
II.3 Catalizadores de Mo	9
III. Objetivo	11
IV. Desarrollo Experimental	13
IV.1 Precursores (Si-MCM-41)	13
IV 1 1 Precursores Sintetizados	13
IV 1.2. Método de síntesis de precursores	14
IV 1.3. Caracterización de precursores	14
IV.2. Soportes TiO ₂ /Si-MCM-41	15
IV 2.1. Soportes preparados	15
IV 2.2. Métodos de preparación de soportes	17
IV.2.3. Caracterización de soportes	19
IV 3. Catalizadores	20
IV.3.1. Catalizadores preparados	20
IV 3 2. Preparación de catalizadores	20
IV.3.3. Caracterización de catalizadores	21
IV 4. Evaluación de la actividad catalítica	22
IV.4.1. Solución de 4,6-DMDBT	22
IV 4.2. Sulfuración del catalizador	22
IV 4.3. Reacción de HDS	23
IV.5. Técnicas de caracterización empleadas	24

El control de la cantidad de óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno (SO_x y No_x) en las emisiones de automóviles es uno de los problemas ambientales más importantes. Por lo que el contenido permitido de azufre en los combustibles ha ido restringiéndose cada día, debido a la creación de normatividades ecológicas más estrictas en todo el mundo. Por otro lado, se espera que la cantidad de azufre en el petróleo crudo aumente, tanto en Estados Unidos de Norteamérica como en Europa Occidental [1].

Es bien sabido que las fracciones más pesadas del petróleo contienen compuestos de azufre altamente refractarios, tales como el 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). En dichos compuestos resulta difícil remover el átomo de azufre bajo condiciones normales de hidrodesulfuración (HDS) debido a importantes efectos estéricos o electrónicos [2]

Por todo esto, la tecnología existente para la HDS resulta cada vez menos satisfactoria para la producción de combustibles con contenidos de azufre tan bajos, haciéndose evidente la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de refinamiento, especialmente de desulfuración.

Existen diversos caminos para mejorar las tecnologías actuales de HDS, como el mejoramiento de los procesos y sus condiciones y el desarrollo e introducción de nuevos catalizadores más activos.

Para obtener altos niveles de actividad catalítica debe existir una combinación apropiada entre las funciones de hidrogenación, hidrogenólisis e hidrocracking en el catalizador [3]. Un método práctico para el diseño de

nuevos catalizadores con una actividad y selectividad favorables, es encontrar el soporte que realce de la manera más favorable las características químicas deseables en el catalizador.

La actividad catalítica de los catalizadores de Molibdeno es altamente dependiente del soporte utilizado: el soporte afecta la forma reducida del Mo [4] y también juega un papel importante en la dispersión del Mo, lo cual está relacionado con la actividad de HDS e hidrogenación del catalizador [5].

Recientemente los catalizadores de Mo soportados en titania (TiO_2) han atraído la atención debido a su alta capacidad para reducir el Mo a estados de menor valencia y a su alta actividad catalítica en HDS e hidrocracking [6] en comparación con la de los materiales soportados en alúmina. Sin embargo, los soportes de TiO_2 puro tienen áreas específicas muy pequeñas y resulta difícil someterlos a extrusión, además, la anatasa que es la fase cristalina del TiO_2 que promueve una alta actividad catalítica de especies de Mo posee una baja estabilidad térmica. Así, el TiO_2 por sí solo resulta indeseable para aplicaciones industriales [7].

Los materiales de Si-MCM-41 poseen áreas específicas muy grandes, y tienen arreglos de poros hexagonales en un intervalo de 1.5 a 10 nm [8], pero la base química de estos materiales, el SiO_2 , el cual no permite por si solo una buena dispersión del Mo, así que al usar estos materiales como soportes se obtienen catalizadores con actividades muy bajas.

Puesto que los materiales de Si-MCM-41 pueden ser modificados por sustitución parcial de Si con elementos como Al, Ti, V, Sb, Fe o Pd, es posible disminuir las desventajas de ambos materiales (Si-MCM-41 y TiO₂) por medio de la complementación de sus características, por lo que se ha propuesto el desarrollo de soportes compuestos, TiO₂ en Si-MCM-41.

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo:

a) Realizar un estudio sistemático que permita establecer un método perfectamente reproducible para la obtención de materiales mesoporosos de Si-MCM-41 recubiertos con TiO₂ con características deseadas, así como la caracterización de los mismos.

b) Realizar un estudio comparativo de las propiedades de los sólidos mesoporosos modificados con Ti mediante 2 rutas post-sintéticas:

Impregnación incipiente e injertado químico. Con el objetivo de determinar:

- Cantidad de TiO₂ que se puede incorporar
- Dispersión de la fase depositada
- Tamaño de cristal de TiO₂ anatasa
- Propiedades ácidas.

c) Estudiar el efecto que tiene el grado de hidroxilación de la superficie del precursor (Si-MCM-41) sobre la cantidad de TiO₂ depositada y sus características.

d) Preparar catalizadores de Mo promovidos con Ni sobre algunos de los soportes sintetizados, y probar su actividad catalítica en una reacción de HDS de 4,6-DMDBT realizando una comparación con el catalizador convencional de NiMo/Alúmina.

II.1 Materiales mesoporosos

Los materiales mesoporosos poseen poros de diámetro entre 20 y 500 Å [9]. Algunos ejemplos de sólidos mesoporosos son las sílicas. Éstas son invariablemente amorfas o paracristalinas con poros irregularmente espaciados y de un intervalo muy amplio de tamaños. El tamaño de poro puede ser controlado por la intercalación de capas de silicatos con especies surfactantes [10].

Existe una nueva familia de materiales mesoporosos de sílice que pueden ser sintetizados con arreglos hexagonales de canales uniformes con tamaños de poros que varían entre 2 y 10 nm, estos silicatos son denominados como Si-MCM-41. [11].

II.1.1 Mecanismo de formación de MCM-41

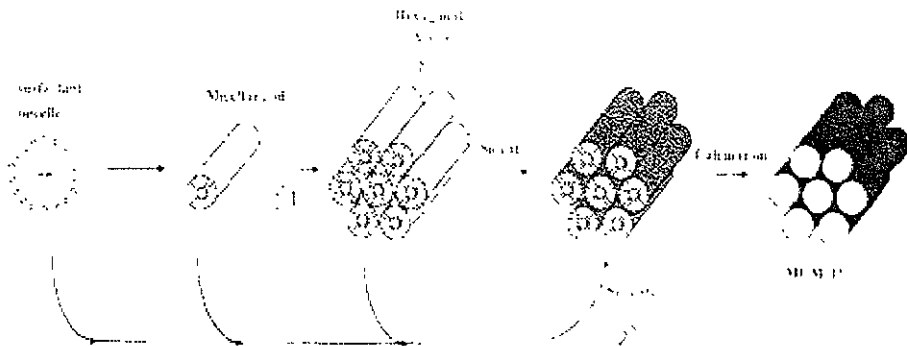


Figura II.1 Posibles mecanismos para la formación de Si-MCM-41

Especulaciones iniciales sobre el mecanismo de formación de materiales mesoporosos consideraron dos posibilidades [11,12]: 1) las moléculas del surfactante se organizan independientemente de la cristalización de los silicatos y así las estructuras de sílice se polimerizan alrededor de los agregados de surfactante previamente formados. 2) Los aniones de silicatos en solución, dado su balance de carga con los surfactantes catiónicos, juegan un papel importante en la dirección de la formación de arreglos de surfactantes supramoleculares. En ambos casos está implicado un mecanismo de plantilla de cristal líquido (LCT) (figura II.1).

Se han encontrado diversos resultados [13] que son consistentes con la hipótesis que especula que, las especies de silicatos interactúan con las micelas que forman una especie de cilindros (formados por el efecto hidrofóbico entre las cadenas de hidrocarburos de los surfactantes y otros iones en solución acuosa), para formar precursores de una sílica micelar que bajo tratamiento hidrotérmico condensa en la estructura final.

II.1.2 Incorporación de TiO_2 en Si-MCM-41

De particular interés resulta la incorporación de Ti en los materiales mesoporosos Si-MCM-41.

El TiO_2 (titania) es un excelente soporte para dispersar óxidos de metales, pero tiene un área superficial muy pequeña y no es fácil someterlo a extrusión, también tiende a sinterizarse fácilmente a altas temperaturas y

perder área superficial, por lo que es deseable dispersar la titania usando otro soporte de gran área superficial.

Una forma post-sintética de incorporar la titania a la Si-MCM-41 es via injertado químico, mediante la reacción de los grupos OH en la superficie del material Si-MCM-41 con precursores del metal tales como los alcoxidos de Ti [14]. La máxima cantidad de TiO_2 que se logra incorporar por este método depende de la capacidad de monocapa de la Si-MCM-41. La diferencia en la capacidad de la monocapa en diversos tipos de Si-MCM-41 depende de los diferentes tipos y numero de hidroxilos superficiales presentes en las diferentes Si-MCM-41 [15].

Otra vía post-sintetica de incorporación de Ti a la Si-MCM-41 es el método de impregnación incipiente por volumen de poro, usando una solución de etanol e isopropoxido de Ti(IV) [16], lo que resulta en la formación de aglomerados de TiO_2 , una menor dispersión de la titania y a altas cargas de TiO_2 en la formación de cristales de anatasa.

II.2 Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT

Existen diversos mecanismos para la hidrodesulfuración eficiente de 4,6-DMDBT (4,6-dimetildibenzotiofeno) [17]: 1) la hidrogenación selectiva en los anillos aromáticos del 4,6-DMDBT con la eliminación posterior del azufre, 2) la reacción de HDS después de la migración de los grupos metilo sustituyentes en el 4,6-DMDBT y 3) la desulfuración directa.

En los catalizadores con soportes de $\text{TiO}_2/\text{Si-MCM-41}$ principalmente se llevan a cabo dos rutas: la hidrogenación y la hidrodesulfuración directa. (Fig.11.2)

La extracción directa del azufre (ruta directa de desulfuración) lleva principalmente a la obtención de derivados de difenilos. En cuanto a al ruta vía una pre-hidrogenación se forma tetrahidro-dibenzotiofeno como un intermediario, el cual es desulfurado a derivados de ciclohexilbenceno [7].

En la hidrogenación de los grupos fenilo se reduce el impedimento estérico causado por los grupos metilo en posiciones 4 y 6 del Dibenzotiofeno.

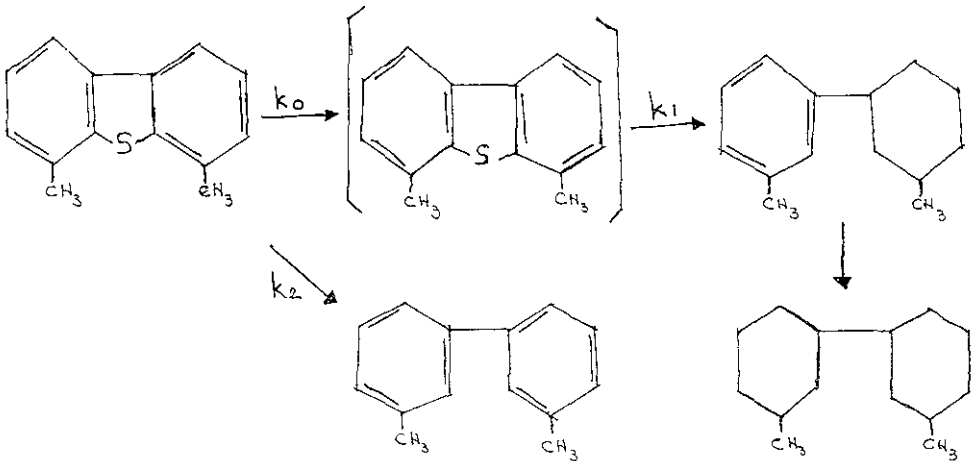


Fig. 11.2 Mecanismos de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT

Se han presentado datos que muestran que la reacción de HDS ocurre 100 veces mas rápido vía hidrogenación que por la ruta de desulfuración directa [18].

En el esquema de reacción anteriormente presentado para la HDS de 4,6-DMDBT (figura 11.2) k_2 que es la constante de velocidad de la reacción directa, es dos ordenes de magnitud mas pequeña que en el caso del dibenzotiofeno, indicando que los sustituyentes metilo en las posiciones 4 y 6 disminuyen la reactividad de la molécula. En el paso de hidrogenación de 4,6-DMDBT k_0 es dos veces mayor que para la reacción con dibenzotiofeno haciendo una gran diferencia entre estas dos rutas de reacción, confirmando que en la HDS de 4,6-DMDBT el principal mecanismo de reacción es vía la hidrogenación [2].

11.3 Catalizadores de Mo

Los catalizadores de Mo promovidos con Ni o Co son ampliamente utilizados en la industria del petróleo para las reacciones de HDS.

La fase activa de estos catalizadores es su estado sulfurado. Así que el MoS_2 es el catalizador con sitios activos modificados por los promotores (Ni o Co) [19].

Existen tres modelos que describen la interacción del promotor y la fase activa en los catalizadores sulfurados: 1) el modelo de intercalación, en el cual se propone que el Ni o Co es intercalado en los sitios octahédricos, en el borde entre los MoS_2 externos y el soporte [20]. 2) El modelo del contacto sinérgico, en el que se propone que el grupo VIII del metal sulfurado existe como una fase separada (NiS_2 o Co_9S_8) [21,22]. 3) Finalmente esta el modelo que propone la

existencia de una fase mixtallamada "Ni-Mo-S" que es la especie activa predominante en los catalizadores promovidos; este modelo es similar en algunos aspectos al de intercalación, pero aquí se considera que el Ni está localizado en el mismo plano que los átomos de Mo, posiblemente en posiciones sustitucionales o inter-sitiales [23,24].

Ha sido observado que el soporte tiene un marcado efecto en la actividad de los catalizadores sulfurados [25-27], lo cual ha sido atribuido a la habilidad del soporte para proveer a la fase activa de MoS_2 una alta dispersión [23,25]. Por esto, parece ser que el primer requerimiento de un catalizador activo es la generación y estabilización de MoS_2 altamente disperso, el cual está entonces modificado por los átomos del promotor.

La morfología dominante de las especies superficiales de MoS_2 soportadas en sílica es en forma de hojuelas de MoS_2 de entre una y seis capas, localizadas verticalmente a la superficie del soporte. Cuando el Mo es soportado sobre titanía (anatasa) las especies superficiales de MoS_2 consisten en estructuras en forma de balsas asentadas horizontalmente en el soporte. En la mayoría de los soportes existe una fase de MoO_3 a cargas altas de Mo [19].

III. OBJETIVO

El objetivo planteado para este trabajo fue el siguiente:

Diseñar nuevos materiales mesoporosos tipo Si-MCM-41 recubiertos con TiO_2 por rutas post-sintéticas para catalizadores de hidrotratamiento, que van a proveer a las especies de Mo depositadas una buena dispersión y actividad catalítica.

Para cumplir con el objetivo anteriormente propuesto se realizó:

a) Un estudio sistemático que permitió establecer un método reproducible para la obtención de materiales mesoporosos Si-MCM-41 recubiertos con TiO_2 con características deseadas.

b) Un estudio comparativo de las propiedades de los sólidos mesoporosos (con diferente grado de hidroxilación) modificados con TiO_2 mediante 2 rutas post-sintéticas: Impregnación Incipiente e Injertado Químico, estudiando:

- Cantidad de TiO_2 que se puede incorporar por diferentes métodos
- Dispersión de la fase depositada
- Tamaño de cristal de TiO_2 (anatasa)
- Propiedades ácidas

c) Se estudio el efecto que tiene el grado de hidroxilación de la superficie del precursor Si-MCM-41 sobre la cantidad de TiO_2 depositada y sus características.

Las actividades realizadas fueron las siguientes:

1.-Preparación de soportes $\text{TiO}_2/\text{Si-MCM-41}$:

Se usaron 2 métodos de preparación (Impregnación Incipiente e Injertado Químico) y 2 precursores de Si-MCM-41 con diferente grado de hidroxilación de la superficie.

2.-Caracterización de los soportes preparados:

- Fisisorción de N_2
- Acidez superficial (TPDA)
- Espectroscopia FT-Raman
- Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa (DRS)
- Difracción de Rayos X de polvos y en ángulos bajos
- Determinación de tamaño de cristal
- Microscopia SEM-EDX

3.-Preparación de catalizadores de Mo promovidos con Ni por impregnación sucesiva. Caracterización de los catalizadores por:

- Fisisorción de N_2
- Difracción de Rayos X de polvos
- Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa (DRS)

4.-Evaluación de la actividad catalítica en una reacción modelo de HDS de 4,6-DMDBT

IV.1 Precursores (Si-MCM-41)

IV.1.1 Precursores sintetizados

Se sintetizaron dos precursores, con diferente grado de hidroxilación (numero de grupos OH en la superficie).

Precursor	Nombre utilizado
Si-MCM-41 calcinada (menor grado de hidroxilación)	MCMc.
Si-MCM-41 sin calcinar (mayor grado de hidroxilación)	MCMs/c.

Tabla IV.1 Precursores sintetizados

Los dos precursores se sintetizaron por el método que se describe a continuación, distinguiéndose solo en el ultimo paso. El precursor MCMc. se calcina a 600°C durante 22 horas a una velocidad de calentamiento de 3°C/min., mientras que el precursor MCMs/c no se calcina solo se seca a 100°C durante 24 horas.

IV.1.2 Método de síntesis de precursores (Si-MCM-41)

Se prepara la siguiente mezcla de reacción: se colocan 19.26 g de Ludox AS-40 (Du-Pont, 40% en peso de sílica coloidal en agua) en un vaso de propileno y se comienza a agitar a una velocidad de 1200 rpm, se añaden 18.52 g de

solución de hidróxido de tetra etilamonio (TEAOH, Merck 20% en peso en solución acuosa), finalmente se añaden 48 g de cloruro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMACl, 25% en peso en solución acuosa, Fluka). Se mantiene la agitación vigorosa (1000 rpm) durante 5 minutos y posteriormente el gel obtenido se coloca en la autoclave manteniéndolo durante 24 horas a una temperatura de 104°C con una agitación de 150 rpm.

El sólido obtenido se recupera por filtración y se lava con 200 mL de agua y 100 mL de etanol, y se deja secar.

El sólido recuperado se deja agitando durante 1 hora con 200 mL de una solución de 100 ml de HCl al 20% en 4 Litros de alcohol etílico absoluto, posteriormente se filtra y se deja secar. Este procedimiento de lavado se repite 4 veces.

Por último la Si-MCM-41 se deja secar perfectamente a 100°C y se guarda o se somete a calcinación dependiendo del tipo de precursor que quiera obtenerse.

IV.1.3 Caracterización de precursores

Los precursores sintetizados fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

- Fisisorción de N₂
- Difracción de rayos X de ángulos bajos

- Determinación del número de grupos OH en la superficie mediante la técnica de intercambio con aniones de F⁻.

IV.2 Soportes TiO₂/Si-MCM-41

IV.2.1 Soportes preparados

Se prepararon 24 soportes distintos, de los cuales 12 fueron preparados por el método de impregnación incipiente (6 con precursor de MCMc. y 6 con precursor de MCMs/c) y 12 por el método de injertado químico (6 con precursor de MCMc. y 6 con precursor de MCMs/c).

Precursor	%TiO ₂ usado	% TiO ₂ depositado	Método de preparación	Nombre del soporte
MCMc.	5	5	Impregnación incipiente	C5-im
MCMc.	10	10	Impregnación incipiente	C10-im
MCMc.	15	15	Impregnación incipiente	C15-im
MCMc.	20	20	Impregnación incipiente	C20-im
MCMc.	25	25	Impregnación incipiente	C25-im
MCMc.	30	30	Impregnación incipiente	C30-im
MCMc.	5	4.71	Injertado químico	C5-inj
MCMc.	10	7.98	Injertado químico	C8-inj

DESARROLLO EXPERIMENTAL

MCMc	15	10.76	Injertado químico	C11-inj
MCMc	20	11.8	Injertado químico	C12(a)-inj
MCMc.	25	12.27	Injertado químico	C12(b)-inj
MCMc.	30	12.5	Injertado químico	C12(c)-inj
MCMs/c	5	5	Impregnación incipiente	SC5-im
MCMs/c	10	10	Impregnación incipiente	SC10-im
MCMs/c	15	15	Impregnación incipiente	SC15-im
MCMs/c	20	20	Impregnación incipiente	SC20-im
MCMs/c	25	25	Impregnación incipiente	SC25-im
MCMs/c	30	30	Impregnación incipiente	SC30-im
MCMs/c	5	4.41	Injertado químico	SC4-inj
MCMs/c	10	9.71	Injertado químico	SC10-inj
MCMs/c	15	14	Injertado químico	SC14-inj
MCMs/c	20	16.44	Injertado químico	SC17(a)-inj
MCMs/c	25	16.95	Injertado químico	SC17(b)-inj
MCMs/c	30	17.5	Injertado químico	SC17(c)-inj

Tabla IV.2 Soportes preparados

*Los porcentajes usados son porcentajes en peso

En la tabla IV 2 el % de TiO_2 usado, es el porcentaje usado en la mezcla de reacción, para el método de impregnación incipiente es el mismo porcentaje del TiO_2 depositado, pero en el caso del método de injertado químico no se adsorbe todo el TiO_2 usado, sino solo una parte, que es el % de TiO_2 depositado. El porcentaje de TiO_2 depositado para los soportes preparados por injertado químico fue determinado por análisis elemental con microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

Los nombres abreviados que aparecen en la última columna de la tabla IV.2 fueron formados tomando primero el precursor de sílica utilizado (calcinado (C) o sin calcinar (SC)), luego la carga de TiO_2 como % en peso y finalmente el método de preparación utilizando, im para impregnación incipiente e inj para injertado químico

IV.2.2 Métodos de preparación de soportes

Impregnación Incipiente:

Se mide el volumen de poro o volumen de impregnación tomando 0.5 g del precursor y agregando agua gota a gota hasta que todo el material quede perfectamente mojado, es decir, agregando la cantidad de agua que pueden retener los poros del material. La cantidad de agua agregada corresponde al volumen de impregnación. Para el caso de la MCMc. el volumen de impregnación fue de 2.8 mL/g de precursor, para la MCMs/c el volumen de impregnación fue de 3.0 mL/g de precursor.

ambiente y se coloca en la estufa a 100°C durante 24 horas, posteriormente se calcina a 500°C durante 4 horas a una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

Ya que se tienen los soportes impregnados con Mo y calcinados se mide nuevamente el volumen de impregnación de cada uno, se calcula (Apéndice 2) y pesa la cantidad necesaria de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para obtener el 3% en peso de NiO en el catalizador. Esta cantidad de nitrato de níquel se disuelve en agua desionizada hasta alcanzar el volumen de impregnación, dicha solución se agrega al catalizador y se deja secar el catalizador a temperatura ambiente. Posteriormente se coloca el catalizador durante 24 horas en la estufa a 100°C y por último se calcina a 500°C durante 4 horas a una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

IV.3.3 Caracterización de catalizadores

Cada uno de los catalizadores de Mo preparados fue caracterizado mediante:

- Fisisorción de N_2
- Difracción de Rayos X de polvos.

Los catalizadores después de impregnarles el Ni fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

- Fisisorción de N_2
- Difracción de Rayos X de polvos
- Evaluación de la actividad catalítica.

IV.4 Evaluación de la actividad catalítica

Se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores de NiMo preparados, por medio de una reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.

IV.4.1 Solución de 4,6-DMDBT

La solución de reacción se prepara disolviendo perfectamente 1g de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT 97% de pureza, Fluka 47,941-1) en 190 mL de hexadecano (99% de pureza, Aldrich). La mezcla de reacción contiene 0.1% en peso de S.

IV.4.2 Sulfuración del catalizador

El catalizador de Mo promovido con Ni es tamizado para obtener partículas con tamaño entre 100 y 150 micrones. Se pesan 0.15 g del catalizador y se introducen en el reactor tubular. El reactor se calienta hasta 150°C manteniendo un flujo de N₂ de 20 mL/min, posteriormente se eleva la temperatura hasta 400°C manteniendo un flujo de 20mL/min de H₂S/H₂(15% en volumen de H₂S). La temperatura se mantiene en este punto durante 4 horas. Al terminar la sulfuración se enfría el reactor hasta la temperatura ambiente manteniendo un flujo de N₂ de 20 mL/min.

IV.4.3 Reacción de HDS

La reacción de hidrodesulfuración se lleva a cabo colocando 40 mL de la solución de 4,6-DMDBT y el catalizador sulfurado, en un reactor batch. El reactor se presuriza con H₂ hasta 700 psi, posteriormente se calienta hasta 300°C, en este momento la presión llega a 1100 psi y se considera que la reacción ha comenzado, se toma la muestra 0 y a partir de este momento se toman muestras cada hora durante un tiempo de reacción de 8 horas.

Las muestras son analizadas en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC con inyección automática, con las siguientes características:

Temperatura inicial del horno: 90°C

Temperatura final del horno: 20°C/min

Velocidad de calentamiento del horno: 200°C

Temperatura del inyector: 180°C

Temperatura del detector: 225°C

Flujo de aire: 400 mL/min

Flujo de N₂: 14 mL/min

Flujo de H₂: 40 mL/min

Flujo de Helio: 1 mL/min

Presión de la columna: 150 kPa

Los resultados obtenidos del cromatógrafo de gases son empleados para calcular el % de conversión de el 4,6-DMDBT (Apéndice 3).

IV.5 Técnicas de caracterización empleadas

IV.5.1 Fisisorción de N₂.

Para determinar el área específica, el volumen de poro y el diámetro de poro de los precursores, soportes y catalizadores se utilizó un equipo ASAP-2000 de Micromeritics, con el cual se determina la cantidad de nitrógeno fisisorbido en equilibrio al punto de ebullición normal del N₂ (-195.8°C) y presiones inferiores a una atmósfera.

La técnica utilizada consiste en dos etapas que son: 1) la etapa de pre-tratamiento, que es la desgasificación de la muestra a 270°C y presiones de vacío del orden de 10⁻⁴ Torr; aquí se eliminan todos los gases y el agua que pudieran estar adsorbidos en la muestra. La segunda etapa consiste en la obtención de la isoterma de adsorción-desorción de N₂, para lo cual se realiza un proceso de inyección de N₂ a una presión determinada, menor a la atmosférica, se espera a que se alcance el equilibrio y se determina la cantidad de N₂ fisisorbido, obteniéndose así los diversos puntos de la isoterma de adsorción al ir aumentando la presión. Finalmente se procede a la disminución gradual de la presión para obtener los diferentes puntos en la isoterma de desorción.

El análisis de la información obtenida se realiza por el método de BET (Brunauer, Emmett y Teller) [28]. En el método de BET se supone que la

adsorción es física en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores. Basándose en estas consideraciones se obtiene la ecuación para la isoterma de BET:

$$\frac{P/P_s}{V_a * (1 - P/P_s)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} * \frac{P}{P_s} \quad (1)$$

En donde:

V_a es el volumen de gas adsorbido a la presión P en condiciones STP;

V_m es el volumen de gas que se necesita para cubrir la superficie con una monocapa completa a condiciones STP;

P_s es la presión de saturación del adsorbato y

C es una constante que depende de la temperatura ($C = K_1/K$; donde K_1 es la constante de equilibrio de adsorción de la primera capa y K es la constante de equilibrio de licuefacción).

En la ecuación 1 existen tres constantes: P_s que es característica del adsorbato y C y V_m que se calculan a través de los datos experimentales trazando $(P/P_s)/(V_a*(1-P/P_s))$ ante (P/P_s) , a la recta resultante se le calcula la pendiente y la ordenada al origen:

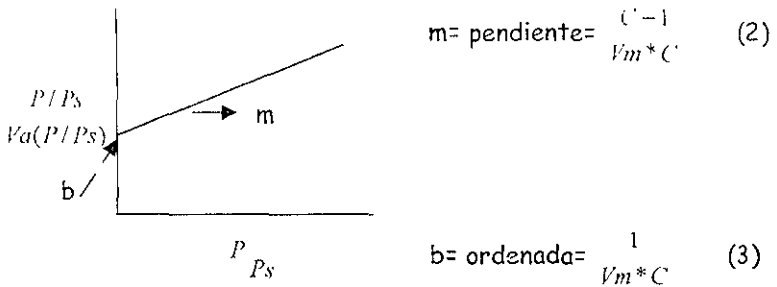


Figura IV.1 Forma lineal de la ecuación de BET

El valor obtenido de V_m puede ser utilizado para calcular el área específica de un sólido. Si se conoce el área transversal de una molécula adsorbida en la superficie de la muestra, el área específica del adsorbente se puede calcular de acuerdo a la ecuación:

$$A = \frac{\sigma * Na * V_m}{V} \quad (4)$$

Donde:

A = Área específica en m^2/g ;

σ = Área transversal de la molécula de nitrógeno ($16.2 \times 10^{-20} m^2/molécula$ o $16.2 \text{ \AA}^2/molécula$);

Na = Numero de Avogadro, 6.022×10^{23} moléculas/mol

V_m = Volumen de una monocapa completa de N_2 en mL/g

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

Al sustituir los valores conocidos para el nitrógeno en la ecuación 4 quedara como sigue:

$$A = \frac{4.35}{m + b} \quad (5)$$

El área específica de un adsorbente esta formada por el área de las regiones planas que presenta el sólido catalítico, y por el área de las paredes de los poros. El área específica de los poros de un adsorbente es muy importante en muchos casos, ya que ahí es donde se lleva a cabo el proceso catalítico. Por lo anterior, es necesario conocer si los poros tienen el tamaño adecuado que pueda permitir a los reactantes viajar en su interior. Esta información se obtiene al calcular la distribución del diámetro de poros.

La distribución del diámetro de poros se calcula con la isoterma de desorción. Los poros se toman como si fueran pequeños cilindros [29]. Si un poro de radio r_c no esta lleno completamente, entonces sus paredes están cubiertas de gas condensado formando un capa de espesor t , de aquí, el espacio libre que queda en el poro, estará dado a través del radio libre, el cual será:

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

El radio libre esta relacionado con la presión relativa del gas a través de la ecuación de Kelvin:

$$r_c - t = - \frac{2 * \tau * \omega * \cos \alpha}{R * T * \rho * \ln(P / P_s)} \quad (7)$$

Donde:

τ representa la tensión superficial del adsorbato;

ω es el peso molecular del adsorbato;

ρ es la densidad del adsorbato;

α es el ángulo de contacto (para el caso de la desorción es igual a cero).

Cuando el adsorbato es N_2 , la ecuación 7 se reduce a:

$$P_{\text{rel}} \cdot t = - \frac{9.53}{\ln(P/P_s)} \quad (8)$$

Para calcular t se puede usar la siguiente relación empírica entre el espesor de la capa adsorbida de N_2 y la presión relativa:

$$t = 3.54 * \left(\frac{-5}{\ln(P/P_s)} \right)^{1/3} \quad (9)$$

IV.5.2 Difracción de Rayos X

Para obtener los difractogramas se utilizó un difractómetro de polvos SIEMENS D 5000, con radiación de $Cu K\alpha$, 35kV, 20mA, usando una rejilla de divergencia de 1mm, de convergencia de 1mm y del detector de 0.1 mm con un monocromador secundario de grafito, el barrido se realizó en un intervalo de 10° a 120° para difracción de polvos y de 0.5° a 10° para ángulos bajos, en una escala de 2θ .

De acuerdo con la longitud de onda, los rayos X se encuentran en el intervalo de aproximadamente 0.1 a 100 Å.

Ley de Bragg:

Cuando los rayos X, pasan a través de una muestra cristalina, una parte de ellos no interactúa con los átomos, otra parte es absorbida, y el resto es difractada elásticamente, es decir, sin pérdida de energía solo cambian su dirección de movimiento.

Cuando un haz de rayos X se hace pasar a través de una muestra la distribución de las partículas difractadas no es uniforme en el espacio. Su distribución es discreta: hay regiones donde se concentran, alternadas con regiones de intensidad casi nula [30]. Esta distribución discreta está ordenada con una regularidad que esta relacionada con el orden espacial de los átomos que la originaron (figura IV.2).

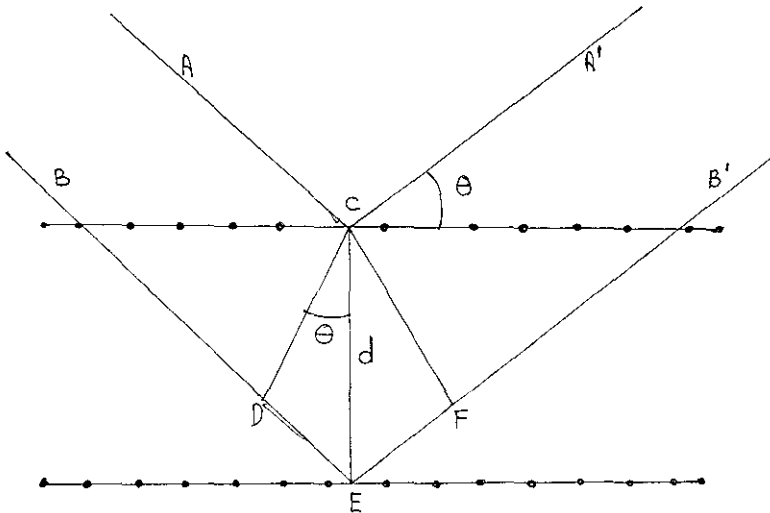


Figura IV.2 Difracción de los rayos X por los átomos en planos paralelos.

Considerando que:

La difracción es elástica (la longitud de onda del foton no se modifica con la reflexión);

los planos paralelos son equidistantes y,

la distancia interplanar es d .

Los rayos X emitidos están en fase en las ondas A y B. La onda ACA' esta dispersa o reflejada por un átomo en la primera capa del sólido, mientras que la onda BEB' esta reflejada por un átomo en la segunda capa del sólido. Si estas dos ondas se encuentran en fase en A' y B' la distancia extra cubierta por BEB' debe ser un numero entero múltiplo de longitud de onda λ . El triangulo CDE es un triangulo rectángulo, así que se puede demostrar que la distancia DE es $d \cdot \sin\theta$, en donde d es la distancia entre planos y θ es el ángulo entre las ondas que han sido reflejadas y el plano. Debido a que la distancia DEF es el doble de DE, tenemos:

$$DEF = 2\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (10)$$

Puede demostrarse que la ecuación general para la interferencia constructiva es:

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (11)$$

Donde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Esta relación se conoce como Ley de Bragg y es el fundamento de la radio-cristalografía, que permite determinar el espacio que existe entre los

planos cristalinos haciendo medidas de difracción, siempre y cuando se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada.

El difractograma es como una huella dactilar que nos permite la identificación de fases cristalinas, así como una caracterización de la cristalinidad, periodicidad y simetría.

Cuando la muestra por la que se hace pasar un haz de rayos X es policristalina, sus cristales se encuentran orientados al azar y el difractograma no es un conjunto de puntos discretos (monocristal), sino que por cada uno de los puntos en el caso del monocristal se genera un círculo con un radio que corresponde a la distancia en el centro del difractograma y la posición del punto de difracción. Este último caso se conoce como difracción de rayos X de polvos [31].

Cristales

Los cristales son partículas sólidas con un alto grado de orden interno. Cada cristal se deriva de un bloque de construcción básico que se repite una y otra vez en todas direcciones. Este bloque de construcción se conoce como celda unidad. La estructura molecular se puede determinar si se conoce la posición de los átomos en la celda unidad. La ubicación de los átomos puede definirse en términos de vectores:

$$R = xa + yb + zc \quad (12)$$

Donde.

a, b y c son los vectores de la celda unidad

y, x, z son las coordenadas que especifican un punto en la celda unidad.

Actualmente el concepto de celda recíproca (figura IV.3) es más usado que el de celda real. El concepto de celda recíproca permite la representación de un plano bidimensional por una normal unidimensional, donde la orientación de la normal especifica la orientación del plano y su longitud es proporcional al recíproco de la distancia interplanar. Los planos normales que reemplazan a los planos reflejantes en la descripción de la red cristalina se han adoptado idealmente para representar las direcciones de los rayos difractados y también las magnitudes del espacio interplanar.

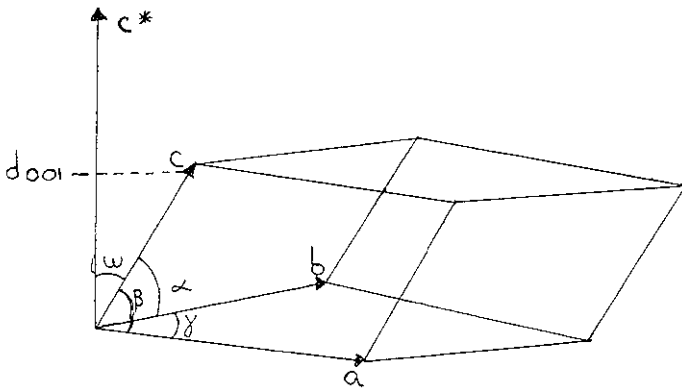


Figura IV.3 Celda recíproca

Siendo r el vector que une el origen de una celda unitaria con la esquina de la celda:

$$r = ua + vb + wc \quad (13)$$

Donde :

$u, v, y w$ son enteros y $a, b y c$ son vectores que definen las dimensiones de la celda unitaria

En la celda reciproca el vector correspondiente es:

$$r^* = ha^* + kb^* + lc^* \quad (14)$$

Donde el eje reciproco a^* es normal a los ejes $b y c$, de la misma manera b^* es normal a $c y a$, y c^* es normal a $b y a$. Los enteros $h k l$ son los índices de Miller, los cuales designan un plano en la celda real o un punto en la celda reciproca, como la longitud c^* esta determinada por $c^*(c) = 1$, significa que $c^*(c \cdot \cos w) = 1$ ó $c \cdot \cos w$ es el espacio interplanar real $d_{(001)}$, de lo cual se deduce que c^* es $1/d_{(001)}$

IV.5.3 Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld

El método de Rietveld es una técnica que se usa para refinar estructuras cristalinas a partir de los difractogramas de rayos X o de neutrones de una muestra policristalina [32]. La técnica produce información cuantitativa detallada de la estructura cristalina de las diferentes fases que forman un material, así como de la concentración de las mismas, del tamaño promedio de cristal y de las micro-deformaciones de las fases.

Para refinar una estructura cristalina se procede de la siguiente manera: se obtiene el difractograma de rayos X de la muestra (medido en el mayor intervalo posible de ángulos, con intervalos típicos de 0.02° . El tiempo de medición puede variar entre 2 y 8 segundos por punto), en seguida se identifican todas las fases presentes y se recaba la información sobre la cristalografía de cada una de ellas. Con esta información cristalográfica y un modelo para el arreglo experimental, se calcula un patrón de difracción y se compara con el experimental. Empleando la técnica de mínimos cuadrados, los parámetros involucrados en el modelo se modifican hasta que la diferencia entre el difractograma teórico y el experimental es mínima.

La técnica de Rietveld consiste básicamente en minimizar por mínimos cuadrados la función S_y :

$$S_y = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (15)$$

En donde:

$$w_i = 1/y_i;$$

y_i es la intensidad del difractograma de polvos observada en el punto i , donde i normalmente representa un ángulo de difracción, una distancia o energía;

y_{ci} es la intensidad calculada en el punto i y

la suma es sobre todos los puntos para los que se ha medido el difractograma.

IV.5.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS)

Los espectros de DRS fueron obtenidos en un espectrofotometro UV-Vis-NIR, Cary 500 Scan.

Para obtener reflexión difusa con igual intensidad en todas direcciones, la superficie irradiada debe ser mate o finamente granular. En cuyo caso la reflectancia difusa consiste de dos componentes con diferentes contribuciones [33]:

a) un componente especular, causado por las partículas en la superficie, sin la penetración del flujo incidente en el material. Este componente obedece las leyes de la geometría óptica (el ángulo en el rayo incidente es igual al ángulo del rayo reflejado).

b) Un componente difuso, este es causado por el rayo incidente, el cual penetra en el material y después de una absorción parcial y múltiples reflexiones, aparece nuevamente en la superficie. Este componente del rayo reflejado es el que nos proporciona información química y estructural.

El DRS es un método general para la caracterización de materiales sólidos no-transparentes, esta basado en la espectroscopia de absorción con la diferencia de que el rayo no absorbido no es transmitido a través de la muestra, sino a través de la superficie de la misma. Esquemáticamente puede ser descrito como:

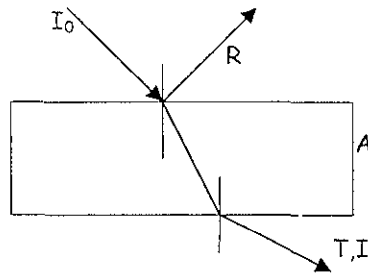


Figura IV.4 Radiación DRS

La radiación puede ser separada en tres partes (figura IV.4):

$$\Phi = R + A + T \quad (16)$$

Donde Φ es el flujo incidente en una superficie, R es la parte reflejada y T es la parte transmitida del flujo incidente. R puede ser eliminada para soluciones y muestras transparentes y, midiendo I (la intensidad de la radiación transmitida) puede evaluarse la radiación a partir de la ecuación:

$$T = \frac{I}{I_0} \% \quad \text{o} \quad A = \log \frac{I_0}{I} \quad (17)$$

Donde I_0 es la intensidad del rayo incidente.

Para materiales no transparentes (figura IV.5) la siguiente ecuación es válida:

$$\Phi = R_{\text{murr}} + A, S + R_{\text{dif}} \quad (18)$$

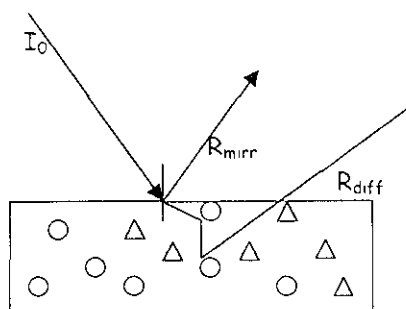


Figura IV.5 Radiación en materiales no-transparentes

Si R_{mirr} decrece hasta un mínimo posible y S (absorbancia) es asumida como un valor constante, entonces por medio de R_{diffuse} como una función de λ , puede ser evaluada la parte absorbida de el rayo incidente.

IV.5.5 Microscopia SEM-EDX

Los análisis de composición para los soportes preparados por injertado químico fueron obtenidos a partir de un microscopio electrónico de barrido (SEM)

En el microscopio electrónico de barrido la superficie de la muestra es explorada repetidamente con un haz de electrones muy angosto, con diámetro de $\approx 1\mu\text{m}$.

Las ligeras variaciones en la topografía de la superficie producen marcadas variaciones en la intensidad del haz de electrones secundarios expulsados de la superficie de la muestra. La señal del haz de electrones secundarios se despliega en una pantalla cuyo patrón de barrido esta sincronizado con la exploración de la superficie de la muestra por el haz de electrones. La amplificación que es posible obtener con el SEM está limitada por el diámetro del haz y es considerablemente mayor que la que se puede alcanzar con el microscopio óptico pero menor que la que es posible obtener con un microscopio electrónico de transmisión. El rasgo importante de esta imagen de microscopio es que se ve como imagen visual de una pieza de gran escala.

La profundidad de campo del SEM permite que superficies irregulares puedan ser sometidas a inspecciones. Una característica adicional del SEM es que permite monitorear variaciones químicas a escala microestructural.

Además de expulsar electrones secundarios, el haz de electrones incidentes del SEM genera rayos X con una longitud de onda característica que permite identificar la composición elemental del material estudiado [34].

IV.5.6 Desorción a Temperatura Programada (TPDA)

El uso del análisis térmico en la caracterización de materiales sólidos se basa en el hecho de que en un intervalo de temperatura escogido apropiadamente, un sólido experimenta cambios físicos y/o químicos.

La temperatura característica a la cual ocurrirá un cambio en una muestra depende de la naturaleza del sistema de estudio (composición de la muestra y de la atmósfera que la rodea) y de factores que afectan la cinética de la transformación. Algunos factores están relacionados con el arreglo usado para el análisis térmico mientras que otros están relacionados con la muestra sólida.

En el campo de la catálisis heterogénea, el análisis térmico se usa como una herramienta para investigar cambios en la reactividad de la superficie y/o en el seno de las muestras, como un resultado de las variaciones en composición, método de preparación o tratamiento preliminar.

La idea básica de las técnicas de desorción y reducción a temperatura programada es monitorear las reacciones de un catalizador sólido con su ambiente gaseoso mediante el análisis continuo de la fase gaseosa.

La desorción a temperatura programada (TPD) fue desarrollada en 1963 por Amenomiya y Cvetanovic [35] y fue una extensión a polvos de la técnica de desorción instantánea de gases de filamentos metálicos calentados en el vacío. En los estudios de TPD un sólido previamente equilibrado con un adsorbato en condiciones establecidas se somete a un programa de incremento de temperatura y la cantidad de gas desorbido se monitorea continuamente. El equipo de TPD es del tipo de flujo dinámico a través de un lecho fijo y el progreso de la reacción es monitoreado por análisis continuo del gas efluente, usando un detector de conductividad térmica (katarometro).

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El modelo mas simple que describe la adsorción gas sólido es la isoterma de adsorción de Langmuir. Si se considera que ocurre una adsorción no disociativa (de primer orden), el proceso de adsorción de un gas G en un sólido S puede ser considerado como una reacción entre una molécula gaseosa o átomo con algún sitio de adsorción S^* presente en la superficie sólida.

El modelo de Langmuir está basado en la hipótesis de que un número de sitios N están presentes en el sólido y que la entalpia de adsorción, ΔH_a , es independiente de la fracción de sitios de adsorción ocupados. También se supone que N y ΔH_a son independientes de la temperatura.

Si N es el numero de sitios ocupados a un tiempo T , la rapidez de adsorción se da con la igualdad:

$$dN/dt = p \cdot k_{na} \cdot (N^* - N) - k_d \cdot N \quad (19)$$

Donde p es la presión del adsorbato sobre el sólido y k_{na} y k_d son las constante cinéticas de adsorción y de desorción, respectivamente.

La constante k se deriva de la teoría cinética de los gases:

$$k = \sigma \cdot (2\pi \cdot M \cdot R \cdot T)^{1/2} \quad (20)$$

Donde σ es la superficie ocupada por un sitio de adsorción (cm^2/mol), M el peso molecular del adsorbato (g/mol), R la constante universal de los gases [$\text{J}/(\text{Kmol})$], y T la temperatura absoluta (K).

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Si C es la concentración del adsorbato en la fase gaseosa (mol/cm^3), aceptando un comportamiento de gas ideal:

$$P = C \cdot R \cdot T \quad (21)$$

La constante n_a es la fracción de moléculas de adsorbato que reaccionan en un sitio de adsorción cuando chocan con el adsorbente. Si el proceso de adsorción es activado térmicamente, n_a obedecerá a una ecuación de Arrhenius:

$$n_a = A_a \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (22)$$

Donde A_a es el factor de entropía y E_a la energía de activación del proceso de adsorción.

Similarmente la constante cinética k_d esta relacionada con la temperatura como sigue:

$$k_d = A_d \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{R \cdot T}\right) \quad (23)$$

Donde A_d (s^{-1}) es el factor de frecuencia y E_d es la energía de activación del proceso de desorción. Hay que notar que:

$$\Delta H_a = E_a - E_d \quad (24)$$

La ecuación 19 expresa la rapidez global de adsorción-desorción como un balance entre dos procesos competitivos: el proceso de adsorción que se supone es proporcional al número de sitios vacantes ($N^* - N$) (adsorción de

primer orden), y el proceso de desorción es proporcional al número de moléculas adsorbidas n (desorción de primer orden).

Hasta este punto la difusión del adsorbato en los poros del sólido adsorbente ha sido despreciada. Sin embargo, la difusión lenta en los poros puede algunas veces controlar la rapidez de desorción en materiales altamente porosos. Desgraciadamente un tratamiento matemático general de la difusión en los poros de un sólido es extremadamente difícil. Cvetanovic y Amenomiya [36] han desarrollado una ecuación para curvas de TPD controladas por difusión en las bases de un modelo simplificado (poros rectos de longitud y radio uniforme). Aparentemente las formas de las curvas de TPD obtenidas bajo control difusional o control cinético puro en el modelo de desorción de primer orden son prácticamente idénticas.

Cuando la temperatura de desorción se incrementa linealmente, la rapidez de desorción muestra un máximo con la temperatura y/o el tiempo. En condiciones ideales (cuando no existe re-adsorción del gas durante el proceso de desorción y cuando las moléculas son adsorbidas en una superficie homogénea sin interacciones mutuas) la temperatura a la cual aparece el máximo del pico (T_M) está relacionada con la energía de activación de desorción (E_d):

$$2 * \log T_M - \log \beta = \frac{E_d}{2.303 * R * T_M} - \log \left(\frac{E_d * a_m}{R * K_0} \right) \quad (25)$$

En la cual β es la razón del incremento lineal de temperatura, a_m la cantidad adsorbida a saturación y K_0 el factor pre-exponencial en la expresión de rapidez de desorción. Cuando varía β , T_m cambiará y una gráfica de

DESARROLLO EXPERIMENTAL

$2\log T_M - \log \beta$ frente a $1/T$ permite la determinación de E_d , si la cinética de desorción es de primer orden. Aunque la heterogeneidad de la superficie, alta área específica y microporosidad presente en los catalizadores reales causan desviaciones de este comportamiento ideal, cada pico de TPD representa un grupo de sitios cuya distribución de energía es continua en un intervalo finito.

En este trabajo se realizó la caracterización por TPD utilizando amoníaco como adsorbato (TPDA), el intervalo de temperaturas estudiado fue de temperatura ambiente a 500°C . Se empleó un equipo ISR modelo RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica.

El amoníaco se adsorbe en ambos tipos de sitios ácidos (de Bronsted y de Lewis). Sitio Bronsted (un protón ácido): $-\text{Si}-\text{OH} + \text{NH}_3 \longrightarrow -\text{Si}-\text{O}^-\text{NH}_4^+$, sitio Lewis (sitio que puede aceptar un par de electrones): $-\text{Si}- + :\text{NH}_3 \longrightarrow -\text{Si}-\leftarrow\text{NH}_3$ (enlace coordinado) en la superficie del soporte.

La temperatura de desorción de NH_3 está relacionada con la fuerza del sitio ácido (sitio fuerte temperatura de desorción más alta, sitio débil temperatura de desorción más baja).

El área bajo la curva de TPDA es proporcional a la cantidad de NH_3 desorbido a esta temperatura, así que se pueden cuantificar los sitios ácidos midiendo áreas de picos en TPDA

IV.5.7 Espectroscopía FT-Raman

Cuando la radiación electromagnética $h\nu$ irradia a una molécula, la energía puede ser transmitida, absorbida o dispersada. En 1928 se describió un tipo de dispersión conocida como efecto Raman. En un espectrómetro de Raman, la muestra se irradia con una fuente intensa de radiación monocromática, usualmente en la parte visible del espectro. Generalmente, la frecuencia de la radiación es mas alta que las frecuencias vibracionales, pero menor a las frecuencias electrónicas. La radiación dispersada por la muestra es analizada en el espectrómetro.

El efecto Raman puede ser visto como un choque inelastico entre el fotón incidente y la molécula, dando como resultado de este choque un cambio en la energía vibracional o rotacional por una cantidad ΔE_m .

El láser ha demostrado ser la fuente de luz ideal para la espectroscopia Raman. La intensidad del rayo puede enfocarse a volúmenes pequeños de muestra y se encuentra en longitudes de onda disponibles, haciendo que la fluorescencia se minimice.

En este trabajo se utilizó un espectrómetro Nicolet Raman 950 FT.

V. RESULTADOS Y DISCUSION

V.1 Soportes preparados por impregnación incipiente

V.1.1 Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales (área superficial, volumen de poros y diámetros de poro) de los soportes preparados por impregnación incipiente, obtenidas a partir de fisisorción de N₂ se muestran en las tablas V.1 y V.2:

El diámetro de poro presentado, es el diámetro de poro que corresponde al máximo del pico de mayor área en la gráfica de distribución de tamaños de poros.

Soporte	Area especifica (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
MCMc	1025	0.89	28
C5-im	930	0.79	27
C10-im	879	0.72	25
C15-im	875	0.7	25
C20-im	817	0.63	25
C25-im	762	0.57	25
C30-im	747	0.57	25

Tabla V.1 Propiedades texturales de soportes preparados por impregnación incipiente sobre precursores de Si-MCM-41 calcinada.

Soporte	Área específica (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
MCMs/c	954	0.96	26
SC5-im	977	0.86	29
SC10-im	931	0.82	29
SC15-im	862	0.73	29
SC20-im	833	0.66	26
SC25-im	788	0.6	25
SC30-im	710	0.53	25

Tabla V.2 Propiedades texturales de soportes preparados por impregnación incipiente sobre precursores de Si-MCM-41 sin calcinar.

De las tablas V.1 y V.2 podemos observar que el área específica disminuye gradualmente a medida que se impregna una mayor cantidad de TiO₂ al precursor.

Al depositar TiO₂ por el método de impregnación incipiente pueden suceder dos cosas; se presenta una disminución del área específica debida al aumento de densidad del material por la depositación de titania bien dispersa, pero a cargas altas pueden formarse clusters de titania y/o cristales de anatasa, que a su vez pueden contribuir a disminuir este efecto al aumentar el área específica con su propia área (superficie de los cristales o de los clusters) (figura V.1).

El área específica también puede estar perdiendo por el taponamiento de los poros del material MCM-41 con agregados de titanía o cristales de anatasa o bien por la destrucción de la estructura del precursor Si-MCM-41, pero esto debe ser comprobado por difracción de rayos X a ángulos bajos.

El aumento del área específica del soporte SC5-im respecto a su precursor (MCMs/c), se debe a que el precursor al no ser calcinado puede contener un porcentaje (menor de 5% en peso) de surfactante que es eliminado al calcinar el soporte, lo que aumenta el área específica a pesar del aumento de densidad de la muestra por la impregnación del 5% en peso de titanía.

El volumen de poro al igual que el diámetro de poro, siguen el mismo comportamiento, disminuyen gradualmente a medida que se impregna una mayor cantidad de TiO_2 , lo que nos indica que tenemos TiO_2 depositado en las paredes de los poros y que quizás a cargas altas existen cristales de anatasa que pudieran estar tapando algunos poros.

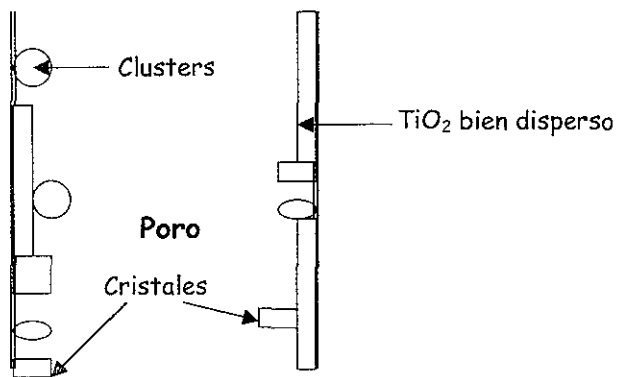


Figura V.1 TiO_2 depositado en Si-MCM-41 por el método de impregnación incipiente

Las isothermas de adsorción y desorción de N_2 presentadas por todos los precursores y soportes son características de los materiales mesoporosos; son isothermas del tipo IV con un paso de capilaridad a P/P_0 de entre 0.25 y 0.35 debido a poros muy largos [13]. No presentan histéresis, con una isoterma de adsorción completamente reversible, debido a la forma regular y distribución uniforme de los poros en estos materiales, lo que resulta en una condensación - evaporación capilar reversible en esas regiones de presión (figura V.2).

La histéresis observada en el intervalo de entre 0.8-1.0 P/P_0 se debe a la presencia de poros de tamaño y forma irregular entre partículas de Si-MCM-41.

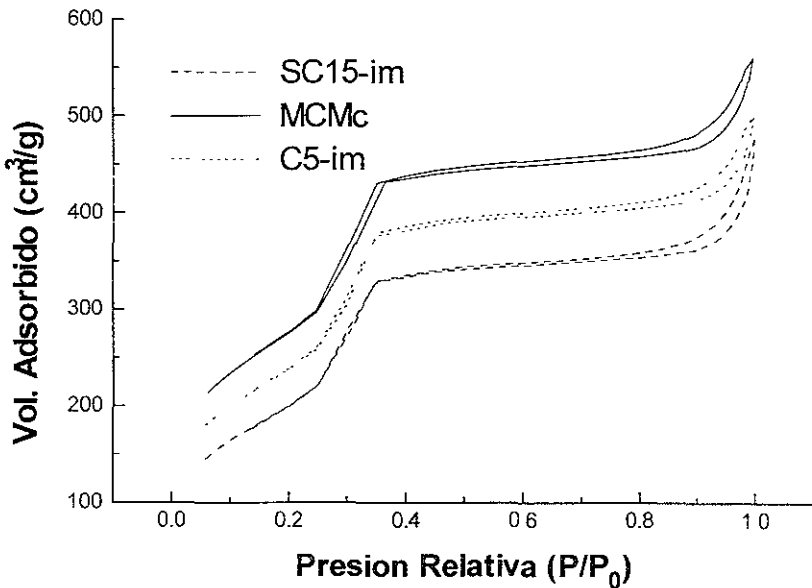


Figura V.2 Isothermas de adsorción/desorción de N_2

En la figura V.2 se presentan solo tres isothermas de adsorción - desorción de N_2 , pero no se debe olvidar que todas las isothermas obtenidas con los soportes impregnados presentan las mismas características y que a medida que se impregna una mayor cantidad de TiO_2 en el precursor el volumen adsorbido disminuye debido a la depositación del material en los poros, al taponamiento de algunos de ellos y a la posible destrucción del arreglo de los materiales Si-MCM-41.

V.1.2 Difracción de rayos X en ángulos bajos

En los difractogramas de rayos X en ángulos bajos es posible observar cuatro picos en la región 2θ de ángulos bajos, que se presentan por el arreglo regular de los poros en los materiales Si-MCM-41.

Los picos observados corresponden a una celda unitaria hexagonal, en la que la reflexión del plano 100 se atribuye al arreglo hexagonal periódico de los poros uniformes del precursor. Dado que los materiales Si-MCM-41 no son estructuras cristalinas perfectamente ordenadas sino solamente tienen un pseudo orden debido a su arreglo hexagonal de canales de poros, no presentan todos los picos de una celda unitaria hexagonal, solo los cuatro picos que corresponden a las reflexiones de los planos $hk0$ (100, 110, 200, 210).

Podemos observar que a medida que se impregna una mayor cantidad de TiO_2 a los precursores (MCMc y MCMs/c), se pierde progresivamente el orden

de estos materiales (Si-MCM-41) lo que observamos como una disminución en la intensidad de los picos (figuras V.3 y V.4). La disminución del grado de ordenamiento de los canales de poros contribuye a la disminución del área superficial de los soportes, así como del volumen y diámetro de poros, y puede deberse a la destrucción de la estructura del material o al taponamiento de poros, los posibles efectos mencionados anteriormente por los que se observaba una disminución en el área específica de los soportes.

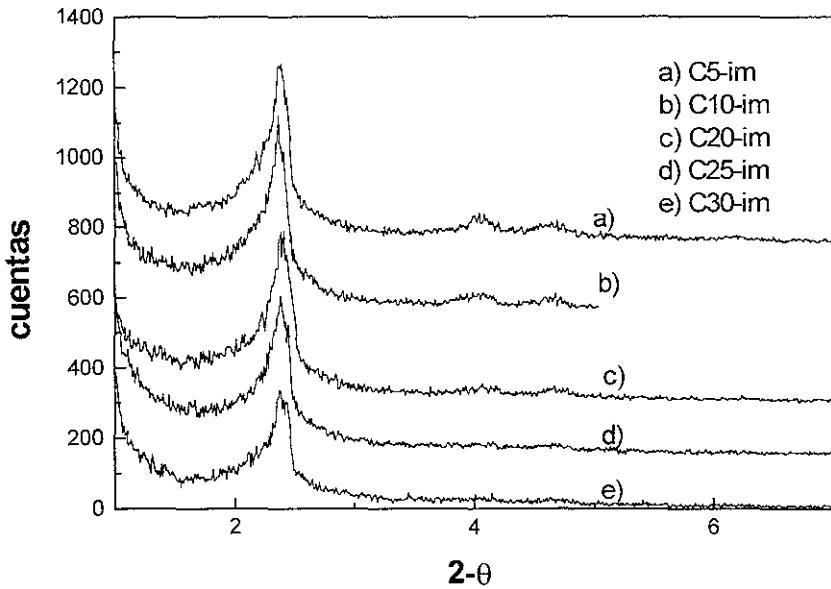


Figura V.3 Difracción de Rayos X en ángulos bajos. Soportes de TiO₂/MCMc preparados por impregnación incipiente

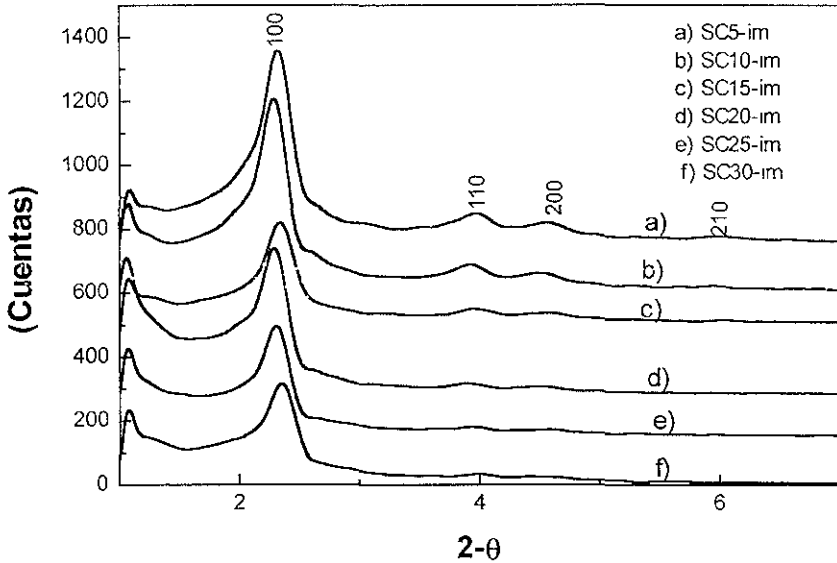


Figura V.4 Difracción de Rayos X en ángulos bajos. Soportes de $\text{TiO}_2/\text{MCMs}/c$ preparados por impregnación incipiente

V.1.3 FT Raman

En los espectros de Raman se presentan las señales características de los cristales de anatasa que es la fase cristalina tetragonal del TiO_2 . Su cristalografía es la de una celda unitaria centrada en el cuerpo que contiene dos celdas unitarias primitivas cada una con dos moléculas de TiO_2 [37]. Se presentan bandas en las frecuencias de 147, 198, 320, 398, 448, 515, 640 y 796 cm^{-1} de las cuales la más intensa es la observada a 147 cm^{-1} .

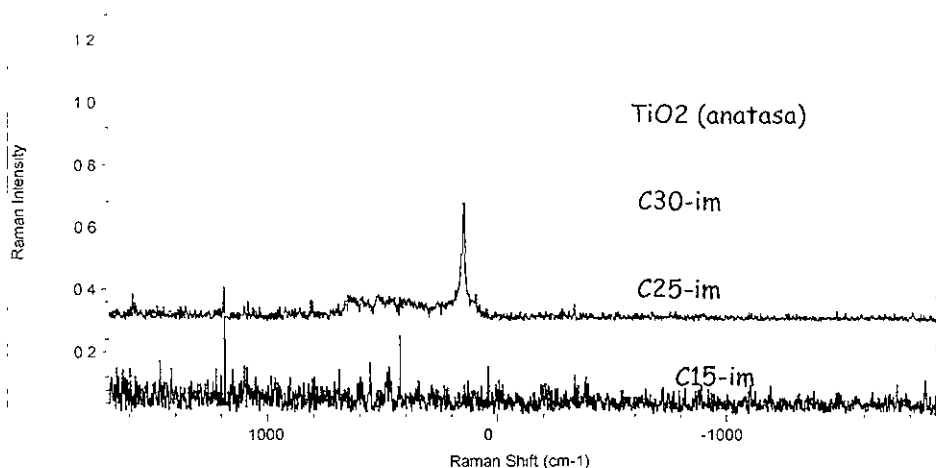


Figura V.5 FT-IR Raman de soportes $TiO_2/MCMc$ preparados por impregnación incipiente

En la figura V.5 podemos ver que comienzan a aparecer señales de anatasa al impregnar 20% en peso de TiO_2 al precursor $MCMc$, señales que comienzan a crecer a medida que se impregna una mayor cantidad de titanía, indicándonos que el precursor $MCMc$ no es capaz de dispersar más titanía que el 15% en peso, por lo que al depositar una mayor cantidad comienza a aglomerarse dando paso a la formación de clusters y posteriormente a la formación de cristales de anatasa. Es posible que al impregnar 15% en peso de TiO_2 al precursor $MCMc$ ya existan pequeños aglomerados de titanía pero que todavía sean demasiado pequeños para formar cristales detectables.

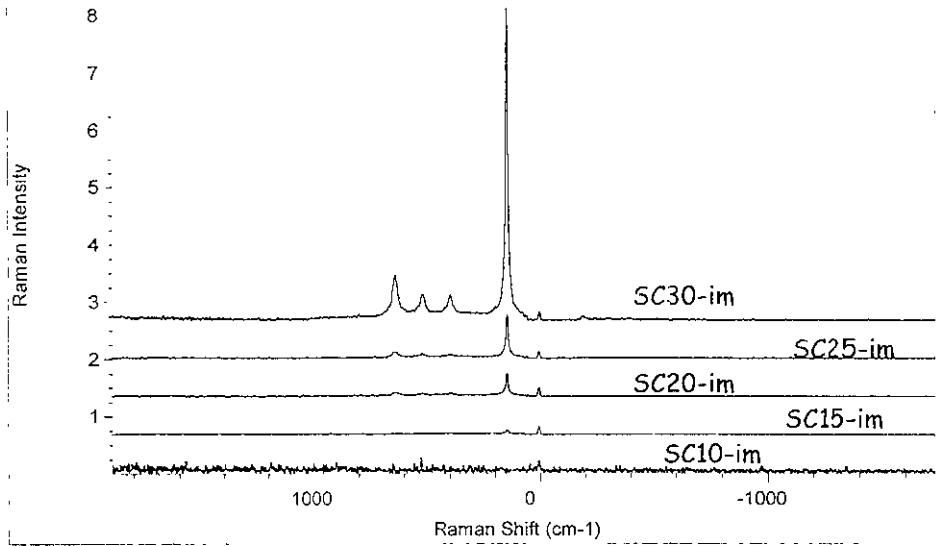


Figura V.6 FT-IR Raman de soporte $\text{TiO}_2/\text{MCMs}/c$ preparados por impregnación incipiente

En los espectros de Raman para los soportes impregnados en *MCMs/c* (figura V.6) podemos observar que se comienzan a detectar cristales a partir del 15% de TiO_2 en peso. Aunque esperaríamos que este precursor tuviera una mayor capacidad para dispersar el TiO_2 y que los cristales comenzaran a formarse a cargas mayores que el 20% (carga a la que se forman cristales en precursores de *MCMc*), la formación de cristales a cargas menores puede deberse a que el precursor al no ser calcinado tiene agua fisisorbida la cual reacciona dando una mayor cantidad de moléculas de butóxido de Ti que se hidrolizan formando cristales a cargas menores.

V.1.4 Difracción de rayos X de polvos

En los difractogramas de rayos X de polvos detectamos las señales características que presentan los cristales de anatasa, pero debemos recordar que la difracción de rayos X de polvos al tener una menor sensibilidad que Raman únicamente nos permite detectar cristales con tamaños mayores a 4 o 5 nm, es por esta razón que solo distinguimos para ambos precursores la presencia de cristales de anatasa en los soportes que tienen cargas de TiO_2 de 20% en peso o mayores (figura V.7 y V.8).

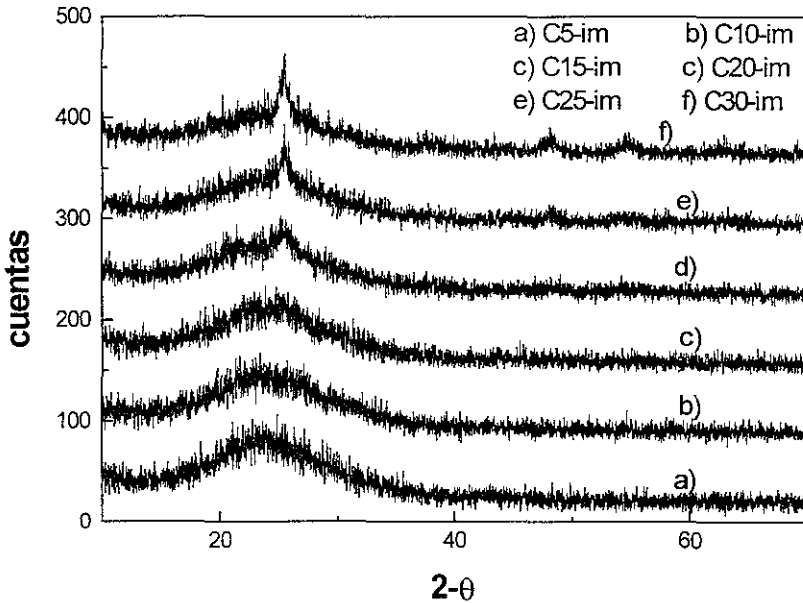


Figura V.7 Difracción de rayos X de polvos para soportes TiO_2/MCMc preparados por impregnación incipiente

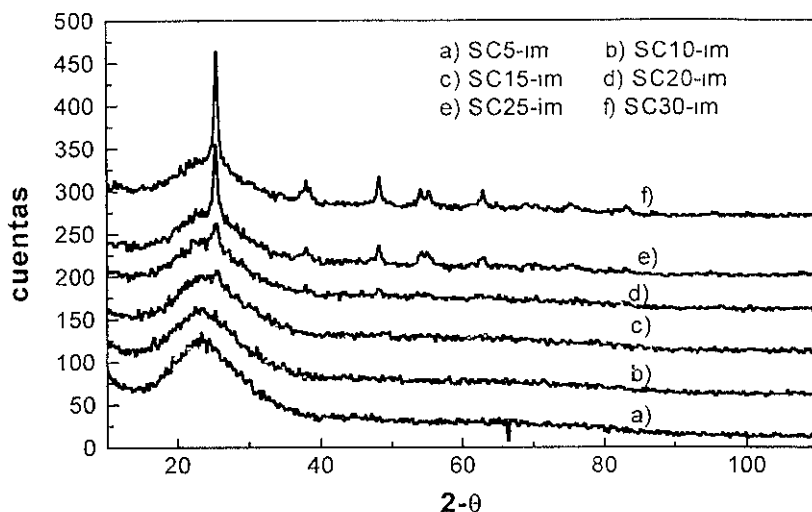


Figura V.8 Difracción de rayos X para soportes $TiO_2/MCMs/c$ preparados por impregnación incipiente

A pesar de que la difracción de rayos X tiene una sensibilidad menor que los análisis por Raman nos proporciona una ventaja adicional, permitiéndonos determinar características de los cristales como su tamaño, sus índices de Miller, etc. Por medio de refinamientos por el método de Rietveld obtuvimos el tamaño de cristal promedio de aquellos soportes que presentan señales de cristales de anatasa. Los tamaños obtenidos se muestran en la tabla V.3.

Soportes impregnados en MCMc		Soportes impregnados en MCMs/c	
Soporte	Tamaño de cristal (Å)	Soporte	Tamaño de cristal (Å)
C20-im	60	SC20-im	150
C25-im	92	SC25-im	190
C30-im	120	SC30-im	196

Tabla V.3 Tamaños de cristal para soportes preparados por impregnación

Los soportes preparados sobre el precursor de MCMs/c (SC20-im, SC25-im, SC30-im) presentan cristales de mayor tamaño ya que el agua fisiorbida en el precursor, como se mencionó anteriormente, provoca que una mayor cantidad de butóxido de Ti se hiarolice durante la impregnación de la muestra formando cristales de tamaños mayores que los que se forman a las mismas cargas de TiO_2 en los soportes preparados sobre el precursor calcinado MCMc.

Al realizar refinamientos por el metodo de Rietveld se obtienen difractogramas como el que se presenta a continuación. Los difractogramas usados para el refinamiento deben correrse a una velocidad 10 veces mas lenta que lo normal, lo que mejora la estadística.

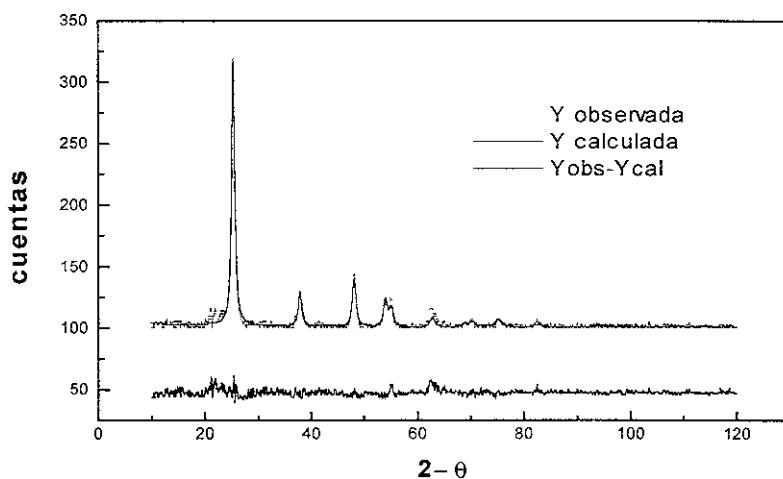


Figura V.9 Refinamiento por Rietveld (soporte C30-im)

En la figura V.9 el difractograma calculado (refinamiento o Y calculada) se ajusta casi en su totalidad al difractograma experimental (Y observada) lo que nos indica que el refinamiento es muy confiable.

El tamaño de los cristales (para los 6 soportes presentados en la tabla V.3) nos indica que estos cristales se encuentran fuera de los poros del soporte en la superficie externa del material y que si están en algún poro, lo están tapando. Pero debemos recordar que los tamaños de cristal presentados son tamaños de cristal promedio, es decir, al mismo tiempo pueden existir cristales más pequeños o más grandes.

V.1.5 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa (DRS)

Por espectroscopia DRS podemos observar la existencia de diversas especies de TiO_2

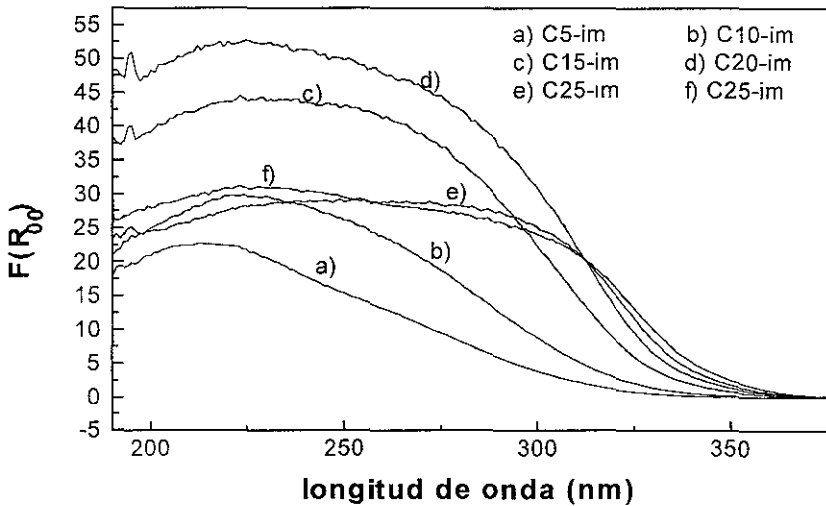


Figura V.10 Espectros DRS para soportes de $TiO_2/MCMc$ preparados por impregnación incipiente

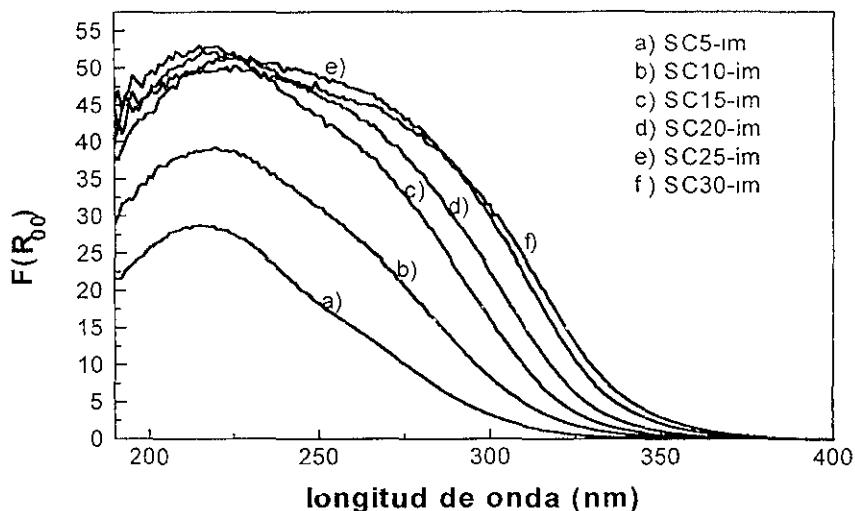


Figura V.11 Espectros DRS de soportes $TiO_2/MCMs/c$. Preparados por impregnación incipiente

A medida que se tienen en los soportes especies de TiO_2 mas aglomeradas estas van presentandose como señales a longitudes de onda mayores. El TiO_2 aislado presenta una banda de absorción a 220 nm, el TiO_2 polimérico presenta el maxmimo de absorción a 250 nm y el TiO_2 cristalino (anatasa) presenta la absorción a 330 nm [38]

Para los dos precursores a medida que impregnamos una mayor cantidad de titania se observa un desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda mayores; se van presentando en sus espectros dos picos mejor definidos, por ejemplo, en la figura V.10 se ve claramente que el espectro del soporte C30-im presenta dos máximos bien definidos. Si hiciéramos desconvolución de curvas veríamos que a cargas altas no existe solo

una sola señal en cada espectro, sino que son dos o tres señales que se observan como una sola curva. A medida que impregnamos una mayor carga de TiO_2 , dichas señales se van definiendo mejor, presentándose más claramente la existencia de nuevas especies cristalinas y/o poliméricas aparte de las especies aisladas.

En la figura V.10 los espectros de los soportes C30-im, C25-im, C20-im y C15-im presentan dos máximos, confirmando que aparte de las especies de titania dispersa a partir del 15% de TiO_2 en peso existen especies aglomeradas de titania y a cargas mayores existen especies cristalinas de anatasa.

En la Figura V.11 Se observan dos máximos para los soportes SC30-im, SC25-im, SC20-im SC15-im lo que también nos indica para estos soportes, la existencia de especies poliméricas o cristalinas y de especies aisladas o bien dispersas.

También podemos observar que los máximos para las especies cristalinas son de mayor intensidad en los soportes impregnados en MCMs/c, esto se debe a que sus cristales son de mayor tamaño como ya lo habíamos observado al calcular el tamaño de cristal.

Existe otra forma de saber que especies de titania están presentes, pero solo nos permite conocer la especie de menor energía es decir la especie que se encuentra a longitudes de onda mayores y no nos permite ver si existen otras especies de titania, este método es el calculo de la energía de borde.

Las energías de borde presentadas a continuación se calcularon según la función de Kubelka-Munk [39].

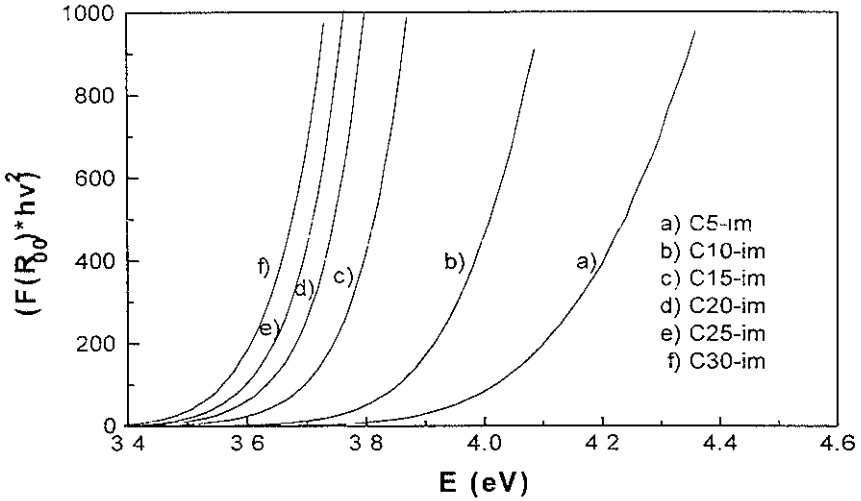


Figura V.12 Energía de borde para soportes de $TiO_2/MCMc$ preparados por impregnación incipiente.

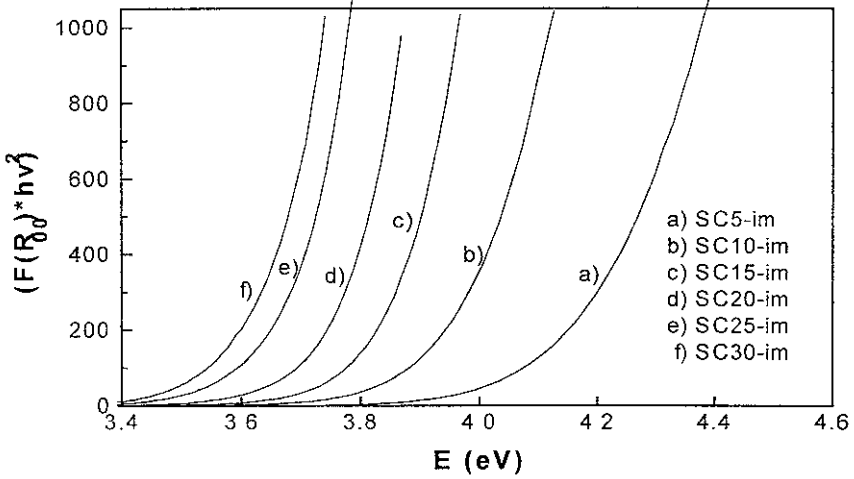


Figura V.13 Energía de borde para soportes $TiO_2/MCMs/c$ preparados por impregnación incipiente.

En la figura V.12 las energías de borde de los soportes C5-im, C10-im y C15-im se desplazan mucho una respecto a la otra pero a partir del soporte C20-im en adelante se desplazan muy poco, esto se debe a que las especies de TiO_2 se van aglomerando cada vez mas conforme se adiciona una mayor carga de titania, moviéndose hacia energías menores debido a la formación de nuevas especies. A partir de cierto punto (alrededor de 20% en peso de TiO_2), cuando ya han llegado a formarse especies cristalinas la energía de borde solo se desplaza debido al crecimiento de los cristales lo que implica desplazamientos de menor magnitud. Por esto el soporte C15-im está bastante alejado del soporte C10-im por que en el primero ya existen especies polimericas o clusters, el soporte C20-im presenta especies cristalinas alejándose del soporte anterior pero en menor medida, los soportes C20-im, C25-im y C30-im solo se desplazan muy poco uno de otro porque ya no se forman nuevas especies solo se desplazan debido al crecimiento de los cristales.

En la figura V.13 observamos el mismo fenómeno que en los soportes impregnados sobre MCMc, solo que los soportes SC25-im y SC30-im se encuentran mucho mas alejados del soporte SC20-im (en comparación con los soportes C25-im y C30-im respecto al soporte C20-im), esto se debe a que el tamaño de cristal aumenta 40 Å al pasar del soporte SC20-im al soporte SC25-im (Tabla V.3) pero solo aumenta 6 Å entre el soporte SC25-im y el soporte SC30-im.

Si observamos la tabla V.4 se ve mas claramente que las energías de borde para los soportes SC5-im, SC10-im, SC15-im y SC20-im son mayores que para sus respectivos soportes (mismas cargas de TiO_2) impregnados en MCMc,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

lo que indica una mejor dispersión de TiO_2 en los soportes impregnados en *MCMs/c* que en los soportes impregnados en *MCMc*.

Soporte	Energía de borde (eV)	Soporte	Energía de borde (eV)
<i>C5-im</i>	4.0	<i>SC5-im</i>	4.1
<i>C10-im</i>	3.83	<i>SC10-im</i>	3.9
<i>C15-im</i>	3.70	<i>SC15-im</i>	3.74
<i>C20-im</i>	3.63	<i>SC20-im</i>	3.64
<i>C25-im</i>	3.59	<i>SC25-im</i>	3.57
<i>C30-im</i>	3.55	<i>SC30-im</i>	3.53

Tabla V.4 Energías de borde para soportes preparados por impregnación.

La energía de borde del soporte *SC15-im* es un poco mayor que la energía de borde en el soporte *C15-im*. De acuerdo con los resultados de Raman esto debería suceder en forma contraria, menor energía de borde para el soporte *SC15-im*, debido a la presencia de cristales de anatasa. Lo que sucede es que el soporte *C15-im* tiene una mayor cantidad de especies aglomeradas respecto al soporte *SC15-im*, y que los cristales detectados por Raman en *SC15-im* son muy pocos para ser detectados por DRS.

Todo lo anterior confirma que el precursor *MCMs/c* tiene una mayor capacidad para dispersar TiO_2 y que el hecho de que en este precursor se hayan formado cristales a menores cargas y de mayor tamaño que en los soportes impregnados en *MCMc*, solo se debe al agua fisisorbida en la *Si-MCM-41* sin calcinar.

V.2 Soportes preparados por injertado químico

V.2.1 Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales de los soportes preparados por injertado químico se muestran en las tablas V.5 y V.6.

El área específica teórica se calcula sobre la base de un área inicial de 1025 m²/g (área específica de MCMc) para todos los soportes, dado que al calcinar los soporte se destruye el surfactante (alrededor del 5% en peso) que puede tener el precursor MCMs/c, quedando un área específica base como la del precursor MCMc.

Soporte	Área específica (m ² /g)		Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
	teórica	experimental		
MCMc		1025	0.89	28
C5-inj	977	977	0.84	25
C8-inj	943	965	0.81	25
C11-inj	915	960	0.76	25
C12-inj(a)	904	930	0.70	25
C12-inj(b)	899	880	0.67	26
C12-inj(c)	871	871	0.7	25

Tabla V.5 Propiedades texturales de soportes TiO₂/MCMc preparados por injertado químico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Soporte	Área específica (m ² /g)		Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
	teórica	experimental		
MCMs/c		954	0.90	26
SC4-inj	980	932	0.83	29
SC10-inj	925	922	0.8	29
SC14-inj	881	900	0.77	28
SC17-inj(a)	856	887	0.75	28
SC17-inj(b)	851	838	0.69	28
SC17-inj(c)	845	832	0.69	27

Tabla V.6 Propiedades texturales de soportes TiO₂/MCMs/c preparados por injertado químico

Al preparar los soportes por el método de injertado químico solo se presenta un efecto, el butóxido de Ti reacciona con los grupos OH de la superficie del precursor pegándose un titanio por cada grupo OH o por cada dos grupos OH en la superficie del precursor, presentándose en los soportes solo TiO₂ bien disperso, sin aglomerados o cristales de anatasa. El área específica del soporte debe disminuir únicamente por causa del aumento de densidad del material, por lo que es posible calcular el área específica teórica (ver apéndice 4), conociendo el porcentaje de TiO₂ depositado en el precursor.

En las tablas V.5 y V.6 podemos observar que el área específica experimental disminuye a medida que depositamos una mayor carga de TiO₂ en el precursor (tanto en MCMc como en MCMs/c). Así mismo el área específica experimental corresponde al área específica teórica lo que nos indica que el área específica está disminuyendo de acuerdo a lo esperado y que por tanto

solo tenemos titania bien dispersa en los soportes, esto se confirmo al realizar análisis de Raman para los soportes preparados por injertado químico y no observar ninguna señal para ningún soporte. Debemos recordar que para realizar una comparación adecuada entre las áreas específicas teóricas y las experimentales se debe tomar en cuenta que el equipo de fisisorción de N_2 utilizado tiene un error experimental del 5% lo que implica un error experimental de mas o menos $40m^2$ en el área de los soportes.

Las isothermas de adsorción/desorción de N_2 que presentan los soportes preparados por injertado químico al igual que las isothermas de los soportes preparados por impregnación, son isothermas completamente reversibles, del tipo IV con un paso de capilaridad a P/P_0 de entre 0.25 y 0.35 debido a poros muy largos [13] y no presentan histéresis debido a la forma regular cilindrica y distribución uniforme de los poros en los materiales mesoporosos,. (figura V.14).

El volumen adsorbido de N_2 disminuye a medida que se deposita una mayor cantidad de TiO_2 en el precursor, debido a la depositacion de titania en las paredes de los poros del precursor y a la posible disminución en el ordenamiento del material Si-MCM-41 causada por la titania.

La histéresis observada en el intervalo 0.8-1.0 P/P_0 se debe a la presencia de poros de tamaño y forma irregular entre partículas de Si-MCM-41.

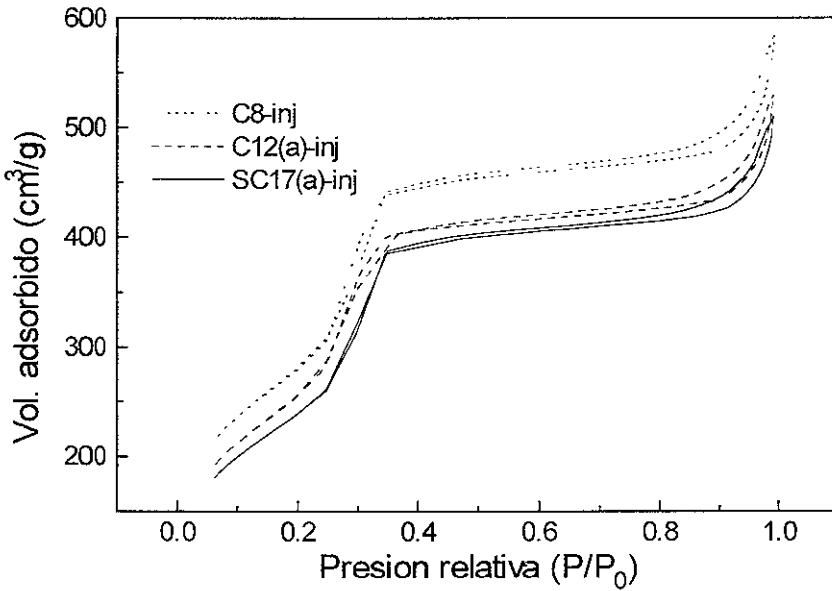


Figura V.14 Isotermas de adsorción de N₂, soportes preparados por injertado químico

El volumen de poros y el diámetro de poros (tabal V.5 y V.6) de todos los soportes preparados por injertado químico disminuye a medida que se deposita una mayor cantidad de TiO₂ en los soportes, debido a la titania depositada en las paredes de los poros.

V.2.2 Difracción de rayos X en ángulos bajos (DRX).

La titania depositada en los poros del material aunque bien dispersa puede estar causando una disminución del ordenamiento regular de los canales

de poros en el precursor, presentándose este efecto como una disminución en la intensidad de las señales de difracción. Es posible detectar Esta disminución por análisis de difracción de rayos X en ángulos bajos (figuras V.15 y V.16).

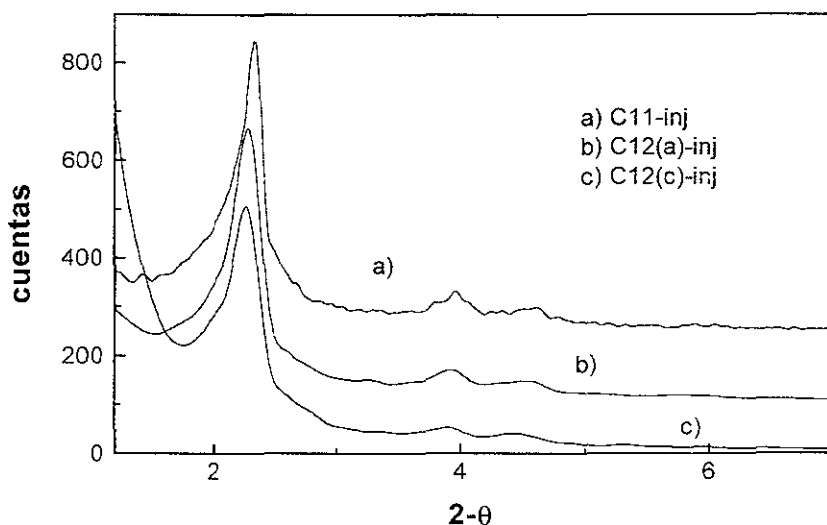


Figura V.15 DRX en ángulos bajos de soportes TiO_2/MCMc preparados por injertado químico

Los picos presentados en los difractogramas (figuras V.15 y V.16) corresponden a las mismas reflexiones que se mencionaron en el capítulo V.1.2. Las señales corresponden a las reflexiones causadas por los planos 100, 110, 200 y 210 en una celda unitaria hexagonal, en la que la reflexión del plano 100 se atribuye a la distribución en el tamaño de poros del precursor

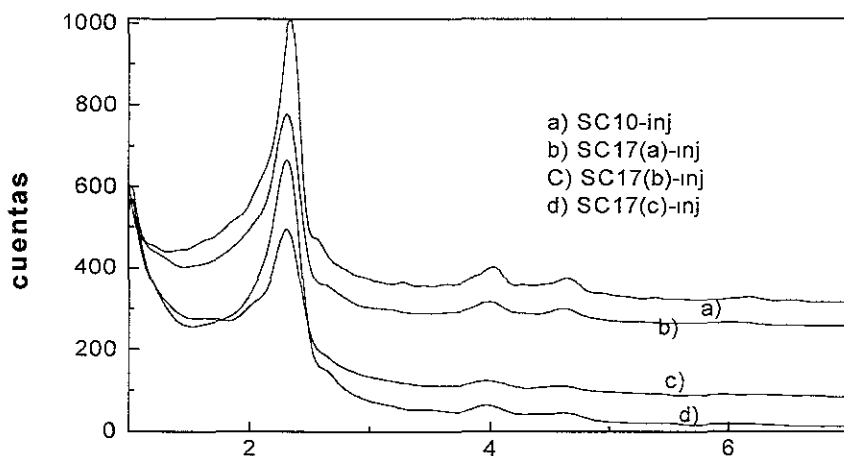


Figura V.16 DRX en ángulos bajos de soportes $\text{TiO}_2/\text{MCMs}/c$ preparados por injertado químico.

Para los soportes preparados por injertado químico sobre el precursor de MCMc el ordenamiento de los canales de poros (intensidad de las señales) disminuye muy poco entre los soportes C11-inj, C12(a)-inj y C12(c)-inj, para los soportes preparados sobre el precursor MCMs/c la intensidad de las señales disminuye muy poco entre los soportes SC17(a)-inj, SC17(b)-inj y SC17(c)-inj. La señal del plano 100 con intensidad mas baja la presenta el soporte SC17(c)-inj (500 cuentas), pero esta señal es aun mayor que la presentada en ese mismo plano por los soportes preparados vía impregnación SC5-im y es del mismo tamaño que la presentada por el soporte C5-im, siendo que ambos soportes poseen cargas mas bajas de TiO_2 .

Lo anterior nos indica dos cosas: 1) la disminución en el grado de ordenamiento de los canales de poros en el precursor es siempre menor en los soportes preparados por injertado químico, debido a que la titania solo se

deposita bien dispersa como recubriendo las paredes de los poros, lo que mantiene la estructura del precursor. 2) Mientras que para los soportes preparados por impregnación el orden siempre disminuye en cantidades significativas a medida que se deposita una mayor carga de TiO_2 , en los soportes preparados por injertado químico el ordenamiento de los canales de poros ya no disminuye en una cantidad significativa a partir de cierta carga de TiO_2 depositado en la mezcla de reacción, este último efecto se debe a que al usar el método de injertado químico solo podemos depositar una cantidad máxima de TiO_2 dependiendo del número de grupos OH superficiales en el precursor, por lo que después de cierta carga de titanía depositada ya no es posible depositar más, aunque se coloque una carga mayor en la mezcla de reacción.

V.2.3 Isotermas de adsorción de TiO_2

Al preparar los soportes por injertado químico lo que sucede es que se adsorbe químicamente un Ti por cada uno o dos grupos OH superficiales del precursor, provocando un equilibrio entre los átomos de Ti que se adsorben en el precursor y los que permanecen en la solución de etanol, pero llega un momento después de que agotamos totalmente los OH's del precursor en que ya no podemos adsorber más Ti, aun colocando una mayor carga de butóxido de Ti en la solución de etanol, así que decimos que hemos llegado al punto de monocapa. Para los soportes en MCM calcinada la monocapa se alcanza aproximadamente al depositar el 12% en peso de TiO_2 y para los soportes preparados en MCM sin calcinar se alcanza al depositar el 17% en peso de TiO_2 ,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

esto se debe a que el grado de hidroxilación (numero de OH's/g) es mayor en la Si-MCM-41 sin calcinar (figura V.17). Con lo anterior confirmamos lo que habíamos dicho en los soportes preparados por impregnación, el precursor MCMs/c dispersa mejor el TiO_2 , esto es debido a que tiene una capacidad mayor de monocapa.

La cantidad de TiO_2 depositada en cada soporte preparado por injertado químico se determinó por análisis elemental por microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX).

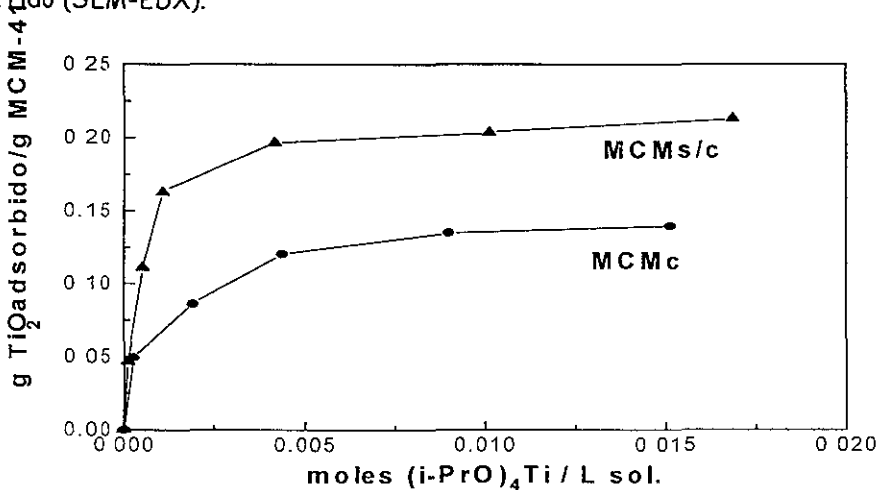


Figura V.17 Isotermas de adsorción de TiO_2

Para saber si cada Ti se une a uno o dos grupos OH en la superficie del precursor de Si-MCM-41 (calcinaada o no) y confirmar que el precursor MCMs/c tien un mayor grado de hidroxilacion, es necesario conocer la cantidad de grupos OH que se encuentran en la superficie de cada precursor, para esto se utilizo el método de intercambio de los grupos OH superficiales con los aniones de F- de la solución, determinando posteriormente la cantidad de aniones de F-

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

que se quedan en la superficie del soporte usando el método potenciométrico. Se supone que todos los grupos OH superficiales se intercambian por F⁻ sin depender de su carácter ácido o básico permitiendo así determinar el número total de grupos OH superficiales. Se mezclan 0.5 g del precursor y 60 mL de una solución 0.0572M de F⁻, las soluciones se dejan reposando y se agitan esporádicamente, después de tres días se determina la concentración de F⁻ para la solución de cada precursor. Sabiendo que un F⁻ es intercambiado por un grupo OH en la superficie del precursor es posible conocer la cantidad de grupos OH superficiales por m² o por 1 g de cada precursor, los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Precursor	C inicial de F ⁻	C final de F ⁻	OH's/nm ²	Ti/nm ²
MCMs/c	0.0572	0.036	1.55	1.6
MCMc	0.0572	0.031	0.92	0.96

El número de OH⁻ y de Ti está expresado en átomos /nm²; la concentración superficial de Ti corresponde a la monocapa.

Tabla V.7 Cantidad de grupos OH superficiales en Si-MCM-41

De la tabla V.7 podemos ver que el número de grupos OH en cada precursor y el número máximo de átomos de Ti depositado en cada precursor (capacidad de monocapa) corresponden uno a uno, es decir, cada Ti se encuentra unido únicamente a un grupo OH en la superficie de precursor (ver apéndice 5):



Así también confirmamos una de las teorías sobre las que se llevó a cabo este trabajo, el número de OH superficiales en los dos precursores usados es distinto, siendo mayor en el precursor MCMs/c

V.2.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

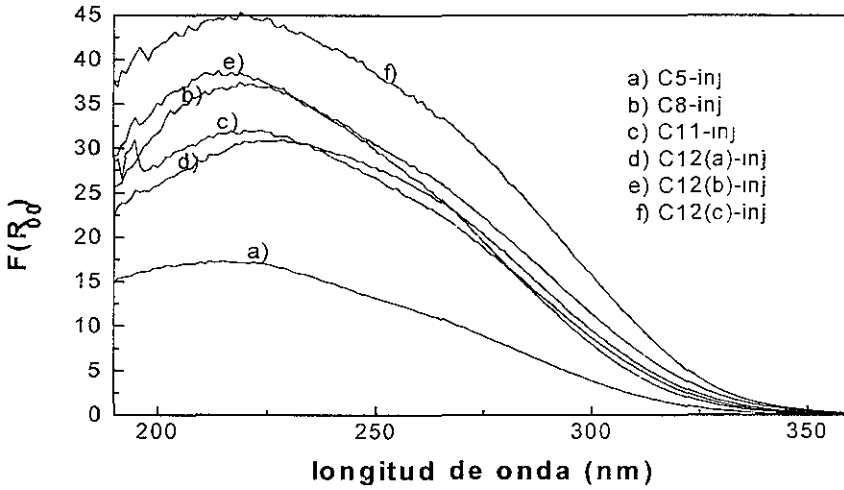


Figura V.18 Espectros DRS de soportes TiO_2/MCMc preparados por injertado químico.

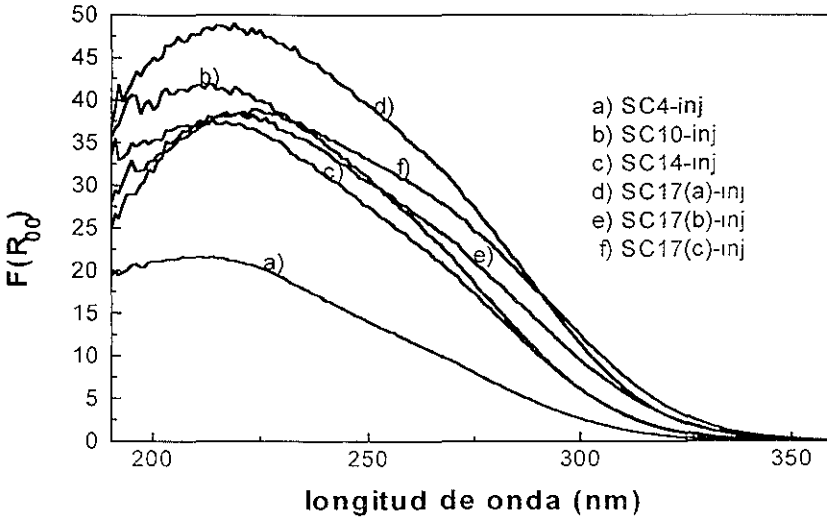


Figura V.19 Espectros de DRS de soportes $\text{TiO}_2/\text{MCMs}/c$ preparados por injertado químico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por medio de los espectros de DRS podemos confirmar que no existen especies de TiO_2 aglomeradas ni cristales de anatasa en los soportes preparados por el método de injertado químico.

Tanto en la figura V.18 como V.19 observamos que todos los espectros solo presentan un máximo alrededor de 220-230 nm. A diferencia de los espectros de DRS de soportes preparados por impregnación, aquí no existen dos o tres máximos en cada espectro. En los soportes preparados por injertado químico el único máximo observado (220-230 nm) corresponde a especies de Ti bien dispersas o aisladas.

Al obtener las energías de borde por medio de la función de Kubelka Munk obtenemos las siguientes curvas:

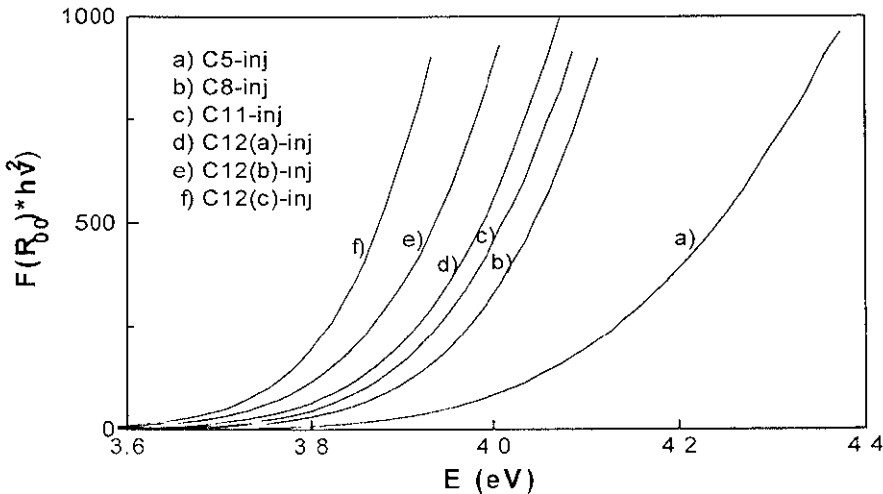


Figura V.20 Energías de borde de soportes TiO_2/MCMc preparado por injertado químico

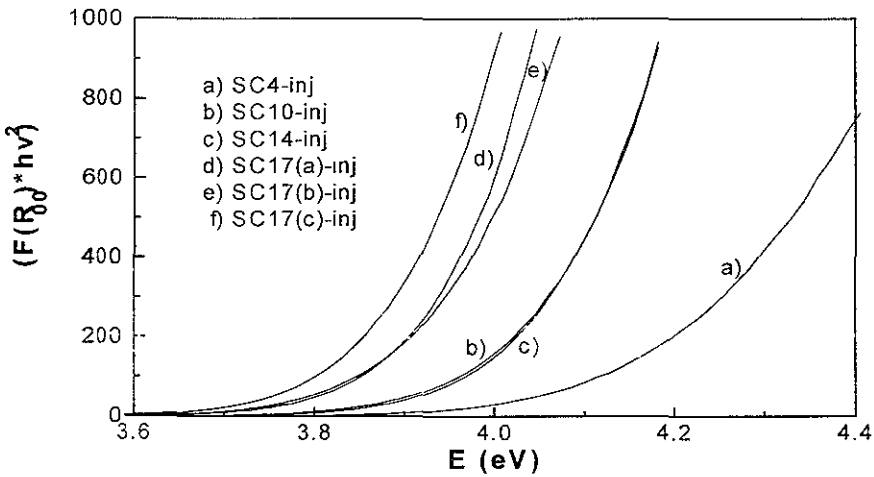


Figura V.21 Energías de borde de soportes $\text{TiO}_2/\text{MCMs}/c$ preparado por injertado químico

En las figuras V.20 y V.21 las energías de borde de los soportes varían entre 3.7 y 3.9 eV para los soportes con el precursor MCMc y 3.75 y 4.0 para los soportes en MCMs/c , lo que nos indica que en ambos soportes (sobre MCMc y sobre MCMs/c) no tenemos varias especies de TiO_2 sino únicamente especies dispersas. La disminución en las energías de borde a medida que depositamos una mayor cantidad de TiO_2 en los soportes se debe al aumento de la carga de TiO_2 pero no a la aparición de especies más aglomeradas. Las energías de borde para los soportes SC17(a)-inj, SC17(b)-inj y SC17(c)-inj son mayores que para los soportes C12(a)-inj, C12(b)-inj C12(c)-inj a pesar de que los primeros tienen una carga mayor de TiO_2 lo que nos indica una mejor dispersión en los soportes preparados en MCMs/c .

V.2.4 Desorción de NH₃ a temperatura programada (TPDA).

Solo se realizó TPDA de una serie de los soportes impregnados sobre el precursor MCMc, los resultados obtenidos fueron los presentados en la tabla V.8.

La acidez se puede medir de dos formas, se consideran sitios ácidos totales (acidez total) a todos los sitios que desorben amoniaco entre temperatura ambiente y 500°C (manteniendo la muestra a 500°C hasta desorber todo el amoniaco), pero los primeros sitios ácidos, los que desorben amoniaco a temperaturas de entre T ambiente y 200°C se consideran sitios ácidos débiles o de adsorción física, así que resulta mas conveniente reportar la acidez con los sitios ácidos fuertes, es decir, los sitios que desorben amoniaco a temperaturas entre 200 y 500°C, incluyendo aquí también todo el amoniaco que se desorbe cuando la muestra se mantiene a 500°C.

Soporte	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3$)		Sitios ácidos fuertes, ($\mu\text{mol NH}_3$)	
	por 50 mg	por m ²	por 50 mg	por m ²
MCMc	126	2.3	57	1.03
C5-im	194	3.96	60.45	1.20
C10-im	258	5.35	63.7	1.32
C15-im	270	5.6	66.5	1.38
C20-im	279	6.0	83.5	1.8
C30-im	290	6.3	89.2	1.94

Tabla V.8 Acidez de soportes TiO₂/MCMc, preparados por injertado químico

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la grafica V.22 se observa mas claramente que tanto la acidez total como los sitios ácidos fuertes siguen el mismo comportamiento, aumentan a medida que se aumenta la carga de titania en el soporte y llega un momento en que se mantienen casi constantes, esto sucede a partir del punto de monocapa, cuando se ha alcanzado la capacidad máxima de dispersión de Ti del precursor MCMc.

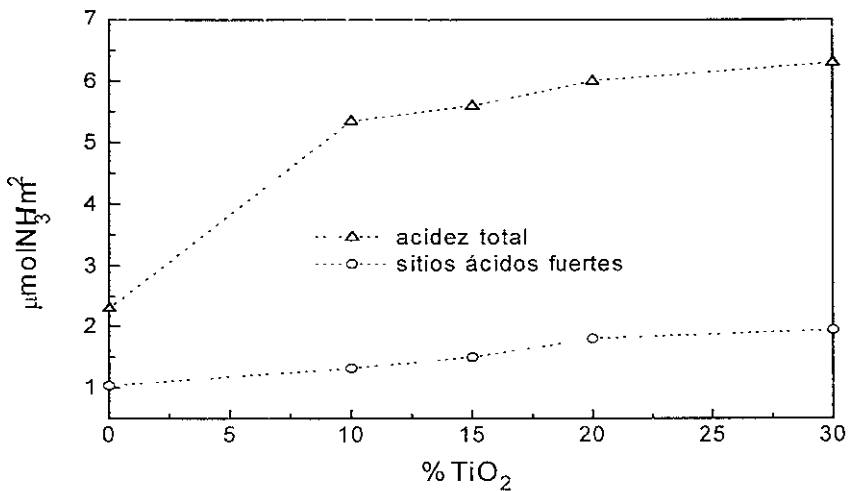


Figura V.23 Densidad superficial de sitios ácidos en soportes TiO₂/MCMc preparados por injertado químico.

En la figura V.23 el % TiO₂ corresponde al porcentaje de titania en peso colocado en la solución de etanol que se utilizó al preparar cada soporte por injertado químico.

V.3 Catalizadores

V.3.1 Fisorción de N₂

Los catalizadores se prepararon por impregnaciones sucesivas (primero Mo), así que las caracterizaciones por fisorción de N₂ se realizaron cuando solo se había impregnado el Mo y se volvieron a caracterizar cuando ya se tenían impregnados el Mo y el Ni.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores repiten el mismo patrón y las mismas características que las isothermas de los soportes y precursores, tanto en los catalizadores solo con Mo como en los catalizadores con Ni y Mo.

A continuación en la figura V.24 se presentan tres ejemplos de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ que presentan los catalizadores con solo Mo y con NiMo, pero recordemos que todas las isothermas presentan las mismas características y que el volumen de adsorción disminuye a medida que se impregna una mayor cantidad de metales.

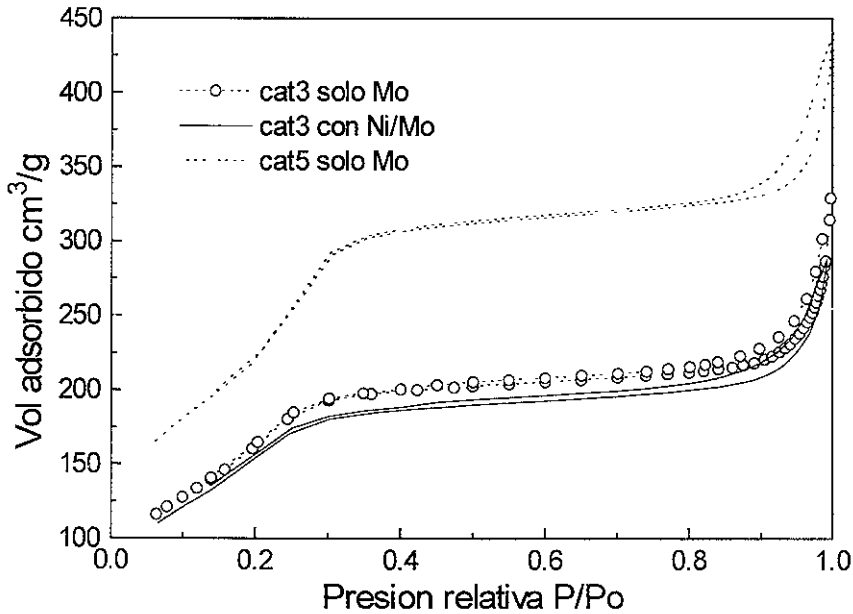


Figura V.24 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para catalizadores.

	Catalizador de Mo			Catalizador de NiMo		
	Area (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)	Area (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro de poros (Å)
Cat1	554	0.39	23	462	0.32	22.5
Cat2	515	0.36	23	461	0.3	23
Cat3	600	0.42	23	575	0.4	23
Cat4	576	0.4	23	519	0.34	23
Cat5	683	0.6	28	615	0.46	24.5

Tabla V.9 propiedades texturales de catalizadores

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Soportes	Area (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro de poros (Å)
Soporte del cat1	880	0.63	26
Soporte del cat2	875	0.64	25
Soporte del cat3	838	0.64	25
Soporte del cat4	840	0.64	24.5
Soporte del cat5	1025	0.82	28

Tabla V.10 Propiedades texturales de los soportes utilizados para la preparación de catalizadores

Al comparar la tabla V.9 y V.10 podemos ver que el porcentaje de disminución del área entre el catalizador cat1 con solo Mo y su soporte es del 37%, entre el catalizador cat2 con solo Mo y su soporte es del 41%, entre el catalizador cat3 con solo Mo y su soporte es del 28%, entre el catalizador cat4 con solo Mo y su soporte es del 31% y entre el catalizador cat5 con solo Mo y su soporte es del 33%.

La disminución en el área específica al impregnar Mo es siempre menor cuando el soporte posee un mayor porcentaje de TiO₂ (17% en peso, cat3 y cat4) pero es menor aun cuando dicho porcentaje de TiO₂ esta depositado en el soporte en forma bien dispersa (por el método de injertado químico), como sucede con el catalizador cat3. También podemos notar que la mayor perdida de área (41%) se da en el catalizador cat2 que es uno de los dos catalizadores que poseen la menor carga de TiO₂ en el soporte (12% en peso) pero en este el TiO₂ se deposito por el método de impregnación incipiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El mismo comportamiento mencionado anteriormente siguen los catalizadores con NiMo, el menor porcentaje de disminución en el área (31%) respecto a su soporte lo presenta el catalizador cat3 y el mayor porcentaje de disminución en el área (47%) lo presenta el catalizador cat2.

Esto puede darnos una idea de la dispersión del Mo, en los catalizadores donde el porcentaje de disminución del área es menor estaría mejor disperso el Mo, pero un solo método no resulta suficiente para determinar si en realidad está mejor disperso el Mo en un catalizador que en otro y el error experimental en la medición del área (5%) implica que todos los porcentajes anteriormente mencionados podrían no ser muy válidos.

Otro efecto que podríamos estar olvidando es la existencia de cristales de MoO_3 los cuales contribuirían a aumentar el área (por la superficie de los cristales), amortiguando el efecto de disminución del área específica que se presenta por el aumento de densidad en el material, pero la existencia de cristales de MoO_3 indica en realidad una menor dispersión de Mo. Así, los catalizadores con cristales de MoO_3 pueden tener menores porcentajes de disminución del área cuando en realidad tienen una dispersión menor del Mo.

V.3.2 Difracción de Rayos X de polvos

En la figura V.25 observamos que los soportes que presentan señales de cristales de MoO_3 son los catalizadores cat1, cat3, cat4 y cat5

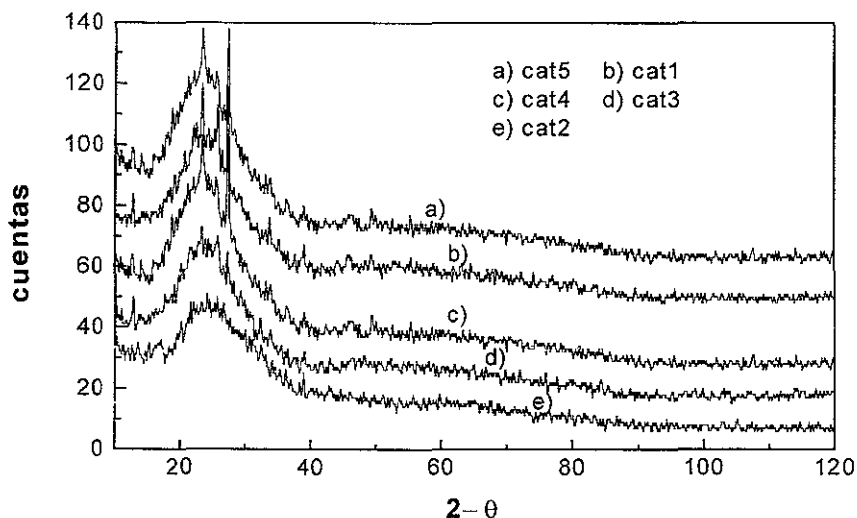


Figura V.25 Difracción de rayos X en catalizadores con solo Mo.

El catalizador con las señales más intensas de cristales de MoO_3 es el cat5, le sigue el cat1, posteriormente el cat4 y por último el cat3, en orden decreciente en intensidad de las señales de cristal de MoO_3 . Debemos recordar que la formación de cristales de MoO_3 nos indica una menor dispersión del Mo.

Cuando los soportes son Si-MCM-41 modificados con TiO_2 , los átomos de Mo se pueden pegar en tres sitios diferentes, en grupos OH sobre Si, en grupos OH sobre Ti disperso y en grupos OH sobre cristales de anatasa (figura V.26).

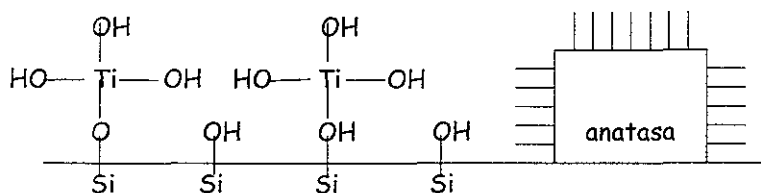


Figura V.26 Sitios de dispersión del Mo en catalizadores

La cantidad de átomos de Mo pegados en cada uno de los tres sitios puede ser distinta en cada catalizador, pero como se observa en la figura V.26 y como se había mencionado en los antecedentes la capacidad de la Si-MCM-41 (1 sitio por Si superficial) para dispersar Mo es menor que la capacidad de los Ti aislados (3 sitios por Ti) y aún menor que la de los cristales de anatasa (varios sitios por cristal). Es por esto que el catalizador cat5 cuyo soporte solo es MCMc presenta las intensidades más altas en los picos que indican la existencia de cristales de MoO₃, presentando la menor capacidad de dispersión de Mo.

A cargas bajas de TiO₂ cuando la cantidad de átomos de Mo depositados es todavía cercana a la cantidad de átomos de Ti en el soporte, lo más importante es crear con la depositación de la titania en el precursor la mayor cantidad de sitios posibles donde dispersar Mo, para poder dispersar el mayor porcentaje de Mo posible sobre estos sitios y solo tener que dispersar un menor porcentaje de Mo sobre la superficie de la Si-MCM-41, obteniendo así una mejor dispersión del Mo ya que como vimos el soporte de pura silica (cat5, soporte solo de MCMc) no es capaz de dispersar el 12% en peso de Mo. La forma en la que podemos crear más sitios donde dispersar Mo depositando una

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

cantidad fija de titanio es formando una combinación entre aglomerados de titanio y Ti dispersos.

En el catalizador cat1 el TiO_2 está completamente disperso cubriendo una mayor área de la Si-MCM-41, con una capacidad de dispersión de Mo menor que si existieran algunos aglomerados de titanio y en el catalizador cat2 el mismo porcentaje de TiO_2 (12% en peso respecto al precursor) forma aglomerados de titanio lo que provoca una menor cobertura de la superficie de Si-MCM-41 y los aglomerados de TiO_2 formados en el catalizador cat2 (por haber depositado la titanio por impregnación incipiente) proporcionan una mayor cantidad de sitios de Ti donde pegar el Mo, logrando así tener un menor porcentaje de Mo que se deposita sobre la superficie del precursor o sobre otros Mo, logrando una mejor dispersión.

A cargas altas de TiO_2 cuando la cantidad de átomos de Ti es mucho mayor que el número de átomos de Mo que se quieren dispersar, ya existen suficientes sitios como para dispersar cantidades considerables de Mo independientemente de si los Ti están aglomerados o aislados, así que ya no es tan significativo el aumentar la cantidad de sitios donde dispersar Mo formando cristales de anatasa o aglomerados de titanio, lo más importante es tener una mayor superficie del precursor (Si-MCM-41) cubierta por Ti, para así tener más probabilidades de que el Mo al entrar en contacto con el soporte se pegue en sitios sobre Ti donde se puede dispersar mejor y no en la superficie de la Si-MCM-41 donde se aglomeraría más fácilmente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el catalizador cat4 un mayor porcentaje de Mo se está pegando sobre la Si-MCM-41 formando cristales de MoO_3 de mayor tamaño que en el catalizador cat3 (mayor cobertura de la superficie del precursor porque el TiO_2 esta totalmente disperso) donde las intensidades de las señales de cristales de MoO_3 son muy pequeñas.

Al realizar difracción de rayos X para los catalizadores con NiMo (figura V.27) se observa que se conservan las mismas tendencias en la existencia de cristales de MoO_3 que cuando solo se tenia Mo. Menor dispersión del Mo en el catalizador cat5, siguiéndole el catalizador cat1, posteriormente el catalizador cat4, después el catalizador cat3 y por ultimo el catalizador cat2 en orden creciente de dispersión de Mo, pero la dispersión de Mo mejoró al poner Ni porque las intensidades de los picos en todos los catalizadores disminuyeron en todos los casos respecto al mismo catalizador con solo Mo.

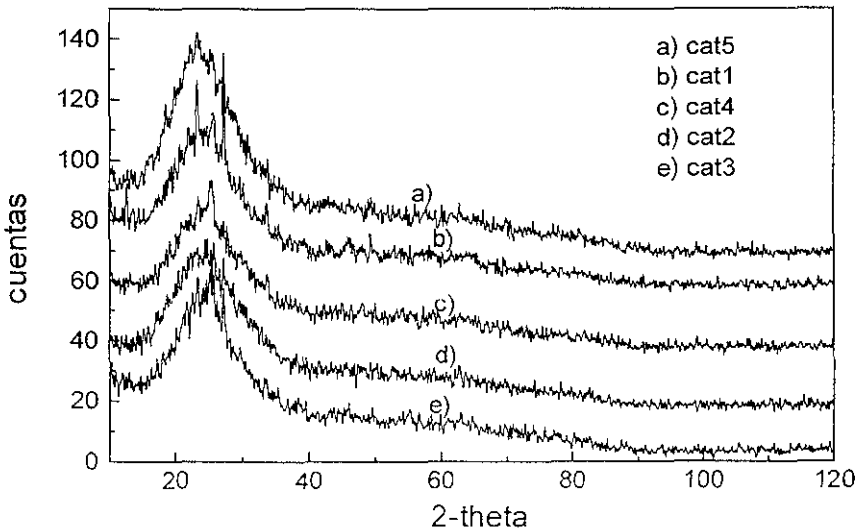


Figura V.27 Difracción de rayos X de polvos para catalizadores con NiMo

V.3.3 Actividad catalítica

Como se mencionó anteriormente la actividad catalítica se probó en una reacción de HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

A continuación (figura V.28) se presentan las conversiones de 4,6-DMDBT que se obtuvieron en la reacción para cada catalizador.

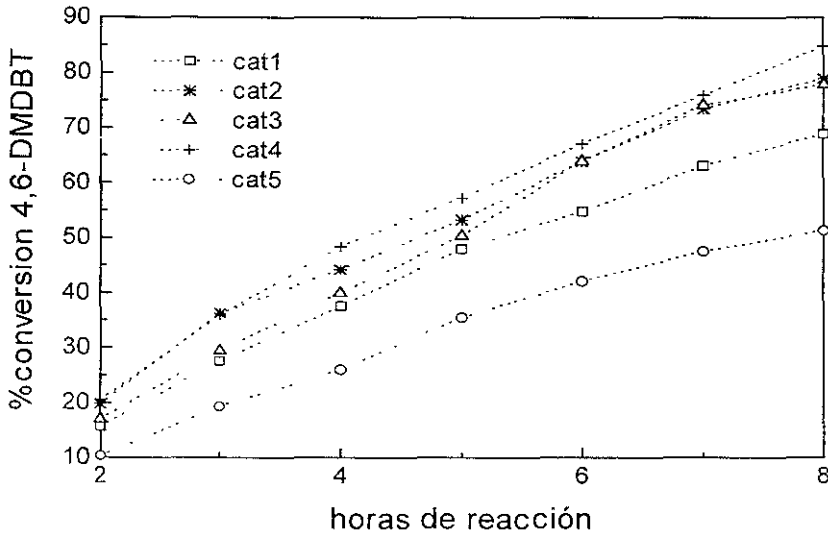


Figura V.28 % de conversión de 4,6-DMDBT respecto al tiempo de reacción

Como podemos observar en la figura V.28 el catalizador que da la mayor conversión a 8 horas es el cat4 es decir el catalizador que tiene la mayor carga de TiO_2 en el soporte pero que tiene especies aglomeradas y cristalinas de TiO_2 , el catalizador con el Mo mejor disperso cat2 da conversiones mas bajas que el catalizador cat4 lo que indica que es muy

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

importante tener el Mo bien disperso porque como observamos en la figura V.28 las conversiones de 4,6-DMDBT disminuyen mucho cuando se tienen intensidades muy altas en los picos que indican cristales de MoO_3 en los difractogramas de rayos X (cat5 y cat1). Pero también es muy importante tener aglomerados o cristales de titanía, lo que se confirma puesto que los catalizadores con los soportes preparados por impregnación incipiente (cat2 y cat4) tienen mejores conversiones respecto a los catalizadores con sus mismas cargas de TiO_2 pero preparados por injertado químico (cat1 y cat3).

Todos los catalizadores excepto el catalizador cat5 presentan conversiones mas altas a 8 horas que la conversión de 4,6-DMDBT que presenta bajo estas mismas condiciones el catalizador convencional de NiMo/alumina (presenta conversiones a 8 horas del 50%).

Los productos obtenidos en las reacciones son los mismos para cada catalizador y son:

- 2 isómeros de dimetilfenilciclohexano, como el producto mas abundante
- 3,3,-dimetildifenilo como el segundo producto en abundancia
- 3,3-dimetildiciclohexano como el producto menos abundante y
- tetrahidro 4,6-dimetildibenzotiofeno. como un intermediario.

Todos estos productos fueron detectado por cromatografía de gases y confirmados por espectrometría de masas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estos productos confirman lo que se había presentado en los antecedentes, la reacción de HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores de $\text{TiO}_2/\text{Si-MCM-41}$ ocurre principalmente por la ruta de hidrogenación.

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos experimentalmente se pueden hacer las siguientes conclusiones:

1.- La preparación de los soportes por el método de injertado químico solo permite la depositación de cantidades determinadas de TiO_2 que dependerán de la cantidad de titania que se coloque en la solución inicial de etanol. La cantidad máxima de átomos de Ti que es posible depositar esta en relación 1:1 con la cantidad de grupos OH superficiales del precursor. En el caso de la Si-MCM-41 calcinada solo se puede incorporar al precursor como máximo el 12% en peso de TiO_2 y en el caso de la Si-MCM-41 sin calcinar se puede incorporar como máximo el 17% en peso de TiO_2 .

2.- En el método de injertado químico solo se pega un átomo de Ti por cada OH superficial en el precursor, por lo que solo obtenemos una fase de TiO_2 muy bien disperso en el soporte.

3.- Por el método de impregnación incipiente es posible depositar una cantidad de TiO_2 mayor que la capacidad de monocapa del precursor, pero a cargas mayores de TiO_2 (mas del 15% en peso) obtenemos soportes con especies de TiO_2 , aisladas, aglomeradas y cristales de anatasa.

4.- Depositando las mismas cargas (a partir del 15% en peso) de TiO_2 se forman cristales de anatasa de mayor tamaño (solo algunos pocos) al usar el precursor Si-MCM-41 sin calcinar que al usar el precursor Si-MCM-41 calcinada, probablemente debido al agua fisisorbida en el primer precursor,

pero en general la dispersión de la titania es mejor en el precursor Si-MCM-41 sin calcinar (mayor grado de hidroxilación).

5.- Un mayor grado de hidroxilación en el precursor provoca una mejor dispersión de la titania depositada al usar el método de impregnación incipiente y nos proporciona una capacidad mayor de monocapa al usar el método de injertado químico.

6.- Al depositar titania en el soporte por el método de injertado químico se obtiene una mejor dispersión de Mo al usar cargas mayores de titania en el soporte catalítico.

7.- El uso de soportes de Si-MCM-41 modificados con TiO_2 nos da catalizadores con Mo mejor disperso que al usar solo Si-MCM-41. A cargas altas de TiO_2 en el soporte (mucho más átomos de Ti que los átomos de Mo a depositar) se consigue una mejor dispersión del Mo si el TiO_2 está depositado en el soporte de manera bien dispersa. A cargas pequeñas de TiO_2 en el soporte (menor o igual número de átomos de Ti que de Mo) se obtiene una mejor dispersión de Mo si el TiO_2 está depositado en el soporte por impregnación incipiente.

8.- Una buena dispersión del Mo en el catalizador mejora la actividad catalítica, pero es posible mejorarla aun más si el Mo está bien disperso sobre especies aglomeradas de titania y/o cristales de anatasa debido a la capacidad de estas especies de promover la reducción y sulfuración del Mo.

VII. APENDICES

Apéndice 1

Calculo de la cantidad de butoxido de Ti que se usa en la preparación de los soportes. Para todos los soportes se usa el mismo procedimiento solo se cambia la carga de TiO_2 a depositar.

Como ejemplo se usara la carga de 5% en peso de TiO_2 :

Se usan 0.5 g de precursor para cada uno de lo soportes.

$$0.5g \cdot (5\%/95\%) = 0.026 \text{ g de } TiO_2.$$

$$0.026g TiO_2 \cdot (1mol TiO_2 / 79.8989g TiO_2) = 3.29 \cdot 10^{-4} \text{ mol } TiO_2,$$

Cada mol de butoxido de Ti (BT) proporciona un mol de TiO_2 :

$$3.29 \cdot 10^{-4} \text{ mol de BT} \cdot (340.36g \text{ de BT} / 1\text{mol de BT}) \cdot (1\text{mL de BT} / 0.9345g \text{ BT}) \cdot (1/.97) = 0.123\text{mL de BT}$$

El volumen obtenido, en este caso 0.123 mL de butoxido de Ti, se mezclara con alcohol etílico absoluto hasta alcanzar el volumen de impregnación y se añadirán al precursor, esto en el caso del método de impregnación incipiente.

En el caso del método de injertado químico el volumen obtenido de butoxido de Ti se mezclara con 80 mL de alcohol etílico absoluto y se dejara reaccionando con el precursor

Apéndice 2

1.- Calculo de la cantidad necesaria de heptamolibdato de amonio para preparar los catalizadores.

Se usan 0.5 g de soporte para preparar cada catalizador y en todos los catalizadores la cantidad de MoO_3 depositado es el 12% en peso.

$$0.5 \text{ g} * (12\%/88\%) = 0.0682 \text{ g de MoO}_3$$

$$0.0682 \text{ g de MoO}_3 * (1 \text{ mol MoO}_3 / 143.94 \text{ g de MoO}_3) = 4.74 * 10^{-4} \text{ mol de MoO}_3$$

Cada mol de heptamolibdato de amonio (HMA) proporciona 7 moles de MoO_3 al catalizador

$$4.74 * 10^{-4} \text{ mol de MoO}_3 * (1 \text{ mol de HMA} / 7 \text{ mol de MoO}_3) * (1235.86 \text{ g de HMA} / 1 \text{ mol de HMA}) = 0.0836 \text{ g de HMA.}$$

Los 0.0836g de HMA son disueltos en agua desionizada (volumen de impregnación del soporte) y son agregados al soporte.

2.- Calculo de la cantidad de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NN) que debe usarse para obtener el 3% en peso de NiO en el catalizador.

Se usan siempre como base 0.5 g del catalizador con Mo.

$$0.5\text{g} * (3\%/97\%) = 0.0154\text{g de NiO}$$

$$0.0154\text{g de NiO} * (1\text{mol de NiO}/74.6994\text{g de NiO}) = 2.07*10^{-4}\text{ mol de NiO}$$

1 mol de NN proporciona un mol de NiO

$$2.07*10^{-4}\text{ mol de NN} (298\text{g de NN}/1\text{ mol de NN}) = 0.06\text{ g de NN}$$

0.06g de NN son disueltos en agua desionizada (volumen de impregnación del catalizador con Mo) y la solución se agrega a los 0.5 g de catalizador con solo Mo.

Apéndice 3

Calculo del % de conversión de 4,6 DMDBT

Se usara como ejemplo la conversión obtenida para 8 horas de reacción usando el catalizador cat5:

Compuesto	Solución inicial (Area pA*s)	Muestra (8 horas) (Area pA*s)
Hexadecano	42584.6	41693.4
4,6 DMDBT	267.65015	127.43775

$$\frac{41693.4}{42584.6} = 0.9790$$

$$0.9790 * 127.43775 = 124.7707$$

$$\frac{124.7707}{267.65015} = 0.4661$$

$$(1 - 0.4661) * 100 = 53.38$$

53.38% de conversión de 4,6 DMDBT

Apéndice 4

Calculo del área específica teórica para soportes preparados por injertado químico

Ejemplo: soporte SC17(b)-inj

% de TiO_2 = 17% en peso (determinado por SEM-EDX)

área inicial del precursor = $1025\text{m}^2/\text{g}$

área específica teórica del soporte:

$$(1025\text{m}^2/\text{g}) * (100\% - 17\%) = 850.7\text{m}^2/\text{g}$$

Apéndice 5

Calculo de la cantidad de grupos OH superficiales del precursor

Ejemplo: precursor MCMc, se usan 0.5 g del precursor.

Concentración inicial de F^- = 0.0572M. Se usan 60 mL de solución

Cantidad inicial de moles de F^- en 60 mL de solución = $0.0572 \text{ mol/L} * (0.06 \text{ L}) = 0.003432 \text{ mol de } F^-$

Se determina la concentración final de la solución después de tres días:

Concentración final de F^- : 0.043M

Moles finales de F^- = $0.044 \text{ mol/L} (0.06 \text{ L}) = 0.00268$

Moles de F^- intercambiados por grupos OH del precursor =

$0.003432 - 0.00268 = 0.000752 \text{ mol de } F^- \text{ intercambiados}$

$0.000752 / 477 \text{ m}^2 * (6.022 * 10^{23} \text{ átomos de } F^- / \text{mol de } F^-) * (1 \text{ m}^2 / 1 * 10^{18} \text{ nm}^2) = 0.949 \text{ átomos de } F^- / \text{nm}^2$

Calculo de la cantidad de Ti por nm^2 en la capacidad de monocapa del precursor

Capacidad máxima (de monocapa) para el precursor MCMc = 12% en peso de TiO_2

Por gramo de precursor tengo 0.13g de TiO_2

$(0.13 \text{ g TiO}_2 / 1025 \text{ m}^2) * (1 \text{ mol TiO}_2 / 79.8989 \text{ g TiO}_2) * (6.022 * 10^{23} \text{ átomos de Ti/mol TiO}_2) * (1 \text{ m}^2 / 1 * 10^{18} \text{ nm}^2) = 0.96 \text{ átomos de Ti/nm}^2$

VIII. BIBLIOGRAFIA

- (1) Raheel Shafi, Graham J. Hutchings; *Catal. Today*, **59** (2000) 423-442.
- (2) M. Yumoto, K. Usui, K. Watanabe, K. Idei, H. Yamazaki; *Catal. Today*, **35** (1997) 45-50.
- (3) H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hirashi, A. Nishijima; *J. Catal.* **110** (1988) 275-284.
- (4) W. Swanson, B. Streusand, G. Tsigdinos; "Proceedings of 4th International Conference of the Chemistry and Uses of Molybdenum" Climax Molybdenum Co. Golden CO. 1979.
- (5) F. Massoth, G. MuraliDhar, J. Shabtai; *J. Catal.*, **85** (1984) 44.
- (6) K.Y.S. Ng, E. Gulari; *J. Catal.* **95** (1985) 33.
- (7) C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa; *Catal. Today*, **39** (1997) 21-23.
- (8) C. Houn Rhee, J. Sung Lee; *Catal. Letters*, **40** (1996) 261-264.
- (9) C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck; *Letter to nature*, **359** (1992) 710.
- (10) M. Landis et al; *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 3189-3190.
- (11) J. Beck, J. Vartuli, M. Leonowicz, W. Roth, C. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen; *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 108.
- (12) C. Kresge, M. Leonowicz, J. Vartuli, J.S. Beck, W. Roth; *Nature*, **359** (1992) 710-712
- (13) S. Beck, J.C. Vartuli; *Solid State and Materials Science*, **1** (1996) 76-78.
- (14) S. Srinivasan, A. Datye, M. Smith, C. Penden; *J. Catal.*, **145** (1994) 565-573
- (15) J. Weissman, Ko, E. I., Wynblatt; *J. Catal.*, **108** (1987) 383.
- (16) R. Castillo, B. Koch, P. Ruiz, B. Delmon; *J. Catal.*, **161** (1996) 524-529.

-
- (17) T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Kurai, I. Mochida; *Energy and Fuels*, **10** (1996) 1078-1082.
- (18) T. Isoda, X. Ma, I. Mochida, Sekiyu Gakaichi; *Chem. Intermediates*, **37** (1994) 368.
- (19) K. Pratt, J. Sanders, V. Chritov; *J. Catal.*, **124** (1990) 416-432.
- (20) A. Farragher, P. Cossee; "Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis Palm Beach" 1972 1301.
- (21) B. Delmon; "Proceedings of the 3rd International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum" 1979 73
- (22) B. Delmon; *React. Kinet. Catal. Lett.*, **13** (1980) 203.
- (23) H Topsoe, R. Candia, N-Y Topsoe, B. Clausen; *Bull. Soc. Chem.*, **93** (1984) 783.
- (24) H Topsoe, N-Y Topsoe, B. Clausen, E. Pedersen; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **25** (1986) 44.
- (25) G. Muralidhar, F. Massot, J. Shabtai; *J. Catal.*, **85** (1986) 243.
- (26) A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hirashi; *Polyhedron*, **5** (1986) 243.
- (27) A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hirashi; *J. Catal.*, **110** (1988) 275.
- (28) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309-319.
- (29) S. Brunauer, R. S. Mikhail, E. Bodor; *J. Colloid and Interface Sci.*, **25** (1967) 253-258.
- (30) L. V. Azaroff, R. Kaplow, N. Kato, A. J. Wilson, R. Young; *X-ray Diffraction*, Mc Graw Hill Book Co., Nueva York, E U.A., 1974.

- (31) B.E. Warren, X-ray Diffraction, Addison Wesley Pub. Co., Reading Mass, E.U.A., 1969.
- (32) Xim Bokhimi; Instituto de Física, Recopilación, 1996.
- (33) M. Rumeana, Edreva-Kardjieva; Bulgarian Chemical Communications, **25** (1992) 166-167.
- (34) Cm
- (35) Y. Amenomiya, R. J. Cvetanovic; J. Phys. Chem., **67** (1963) 144.
- (36) R. J. Cvetanovic, Y Amenomiya; Adv. Catal., **17** (1967) 67.
- (37) U. Balachandran, G. Eror; J. of Solid State Chem., **42** (1982) 276-282.
- (38) R. S. Weber; J. Catal. **151** (1995) 470-474.