

00579

10



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

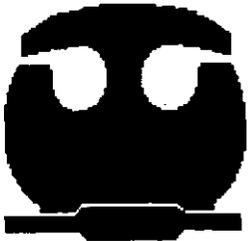
FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
ÓXIDOS MIXTOS $ZrO_2-Al_2O_3$ COMO
SOPORTES DE CATALIZADORES DE
HDS”

295479

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA
(P R O C E S O S)
P R E S E N T A
LEÓN PABLO TORRES MANCERA



MÉXICO, D.F.

AGOSTO DE 2001



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente:	Dr. Jorge Ramírez Solís
Primer Vocal:	Dra. Ana M. Maubert Franco (UAM-A)
Secretario	Dr. Rafael Herrera Nájera
Primer suplente	Dr. Marcos Martínez García (IQ)
Segundo Suplente	Dra. Julia Aguilar Pliego (UAM-A)

Lugar donde se desarrollo la tesis:



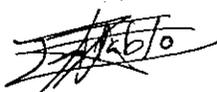
UNICAT, Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química, UNAM

Director de Tesis:



Dra. Tatiana Klimova Berestneva

Sustentante:



Léon Pablo Torres Mancera

Agradecimientos:

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme formado.

A la Dra. Tatiana Klimova por su amistad, orientación, apoyo y paciencia

Al Dr. Jorge Ramírez por su apoyo y orientación

A I. Q. Perla Castillo por su colaboración y orientación en las técnicas de desorción y reducción a temperatura programada

A Q. I. María Cecilia Salcedo Luna por su colaboración con los experimentos de Difracción de Rayos X de polvos

Al proyecto DGAPA IN103599 por el apoyo económico otorgado.

A todas las personas que forman parte de la UNICAT por su apoyo y amistad.

ÍNDICE

Introducción.....	1
Capítulo I. Antecedentes.....	3
1.1 Hidrodesulfuración	3
1.2 Óxidos metálicos soportados.....	10
1.2.1 Métodos de preparación.....	11
1.3 Soportes de HDS.....	12
1.4 Aspectos cinéticos	16
1.5 Objetivo	18
Capítulo II. Desarrollo Experimental.....	19
2.1 Síntesis de soportes y catalizadores	19
2.1.1 Preparación de soportes por sol-gel.....	20
2.1.2 Preparación de soportes por recubrimiento	21
2.1.3 Preparación de los catalizadores	22
2.2 Caracterización	23
2.2.1 Propiedades Texturales	23
2.2.1.1 Procedimiento Experimental	25
2.2.1.2 Determinación de área específica	26
2.2.1.3 Distribución de Tamaño de Poro	28
2.2.2 Difracción de Rayos X	31
2.2.2.1 La celda Unidad	32
2.2.2.2 Índices de Miller	33
2.2.2.3 Ley de Bragg	33
2.2.2.4 Identificación de compuestos	35
2.2.3 Técnicas de Desorción y Reducción	35
a Temperatura programada.....	35
2.2.3.1 Detector de conductividad térmica (TCD).....	38
2.2.3.2 Teoría de TPD: Modelo de Langmuir	40
2.2.3.3 Teoría de TPR	44
2.2.3.3.1 Reacción controlada por fronteras de fase	45
2.2.3.3.2 Reacción controlada por nucleación	46
2.2.3.3.3 Especies reactivas en una solución sólida en una matriz inerte.....	48
2.2.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (UV-VIS DRS)	49
2.2.4.1 Teoría	50
2.2.5 Espectroscopía Raman	52
2.3 Evaluación de la actividad catalítica	56
2.3.1 Activación de los catalizadores	56
2.3.2 Reacción de HDS de DBT	57

Capítulo III Resultados	58
3.1 Fisisorción de Nitrógeno	58
3.1.1 Soportes preparados por sol-gel	58
3.1.2 Soportes preparados por impregnación.....	63
3.1.3 Catalizadores en soportes preparados por sol-gel.....	67
3.1.4 Catalizadores promovidos en soportes preparados por sol-gel...69	
3.1.5 Catalizadores en soportes de alúmina recubierta con ZrO ₂72	
3.2 Difracción de Rayos X	75
3.2.1 Soportes preparados por sol-gel	75
3.2.2 Soportes de Al ₂ O ₃ recubierta con ZrO ₂	77
3.2.3 Catalizadores de Mo soportado en óxidos sol-gel.....	79
3.2.4 Catalizadores de Mo promovidos soportados en óxidos sol-gel..80	
3.2.5 Catalizadores de Mo soportados en Al ₂ O ₃ recubierta con ZrO ₂ ..82	
3.2.6 Catalizadores promovidos soportados en alúmina recubierta con ZrO ₂	83
3.3 Reducción a Temperatura programada	84
3.3.1 Reducción de Catalizadores de Molibdeno.....	87
3.3.2 Experimentos adicionales.....	91
3.3.3 Reducción de Catalizadores promovidos con Níquel	94
3.3.4 Reducción de Catalizadores promovidos con Cobalto	99
3.4 Desorción de amoniaco a temperatura programada	101
3.5 FT-RAMAN	104
3.5.1 Soportes	104
3.6 UV-VIS DRS	106
3.6.1 Espectros DRS de Soportes.....	107
3.6.2 Espectros DRS de Catalizadores.....	109
3.6.3 Espectros DRS de Catalizadores promovidos.....	111
3.7 Actividad catalítica en HDS de DBT	114
3.7.1 Catalizadores de Mo no promovidos	115
3.7.2 Catalizadores de Mo promovidos con Níquel.....	118
3.7.3 Catalizadores de Mo promovidos con Cobalto.....	120
Capítulo IV. Discusión	123
Conclusiones	132
Bibliografía	134
Apéndices	138

INTRODUCCIÓN

La hidrodesulfuración ha sido por muchos años una de las áreas más importantes de la catálisis. En los últimos años se incrementó el interés en este campo debido a la introducción de nuevas legislaciones ambientales que demandan mayor reducción en los contenidos de azufre de los productos del petróleo. Estos nuevos requerimientos tendrán grandes consecuencias para las refinerías y tendrán que realizarse mayores esfuerzos para mejorar los procesos y emplear catalizadores nuevos y más activos, los cuales deberán estar diseñados para tratar los tipos de moléculas predominantes bajo condiciones de hidrodesulfuración profunda.

Con el objeto de mejorar la síntesis de catalizadores de hidrodesulfuración, en años recientes se ha intentado establecer relaciones fundamentales entre la estructura de los catalizadores y la actividad en el proceso de hidrodesulfuración, esto se ha logrado a través del uso de moléculas modelo. Para catalizadores no promovidos la actividad se ha relacionado con sitios de borde de MoS_2 , mientras que para catalizadores promovidos con Níquel y Cobalto, se sabe que la presencia de átomos del promotor en el borde de estructuras Co-Mo-S ó Ni-Mo-S juega un papel muy importante. A la fecha se ha encontrado que el soporte también es un componente importante del catalizador sólido, ya que este puede modificar sustancialmente el comportamiento catalítico (actividad y selectividad). Sin embargo, estudios detallados sobre la influencia del soporte al proceso se han iniciado recientemente.

Las estructuras moleculares de las especies de Molibdeno superficial se han investigado por diversas técnicas espectroscópicas. Una de las conclusiones es que las estructuras de las especies de óxido de Molibdeno soportado están relacionadas con la naturaleza del soporte (en particular con la estructura superficial), con el grado de hidratación superficial, con la carga metálica y con la temperatura de calcinación. Se han estudiado ampliamente las estructuras oxidadas de Molibdeno soportadas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, principalmente a condiciones ambiente. Se ha demostrado la existencia de al menos tres diferentes especies, estas son; especies superficiales en coordinación tetraédrica y octaédrica, así

como una fase cristalina de MoO_3 . Estas especies pueden presentarse en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sus cantidades relativas dependen del método de preparación (principalmente de la proporción de Molibdeno).

Las posibles soluciones al problema actual de hidrodesulfuración involucran tanto la optimización del proceso como la del catalizador. En cuanto al catalizador, su estudio se ha dividido en tres rubros; la fase activa, el promotor y el soporte. En el presente trabajo se estudió la modificación del soporte tradicional de Al_2O_3 con ZrO_2 . Considerando que el comportamiento de ZrO_2 sea similar al de TiO_2 anatasa, ya que es un buen soporte para catalizadores de Molibdeno, al grado que se ha llegado a considerar como un promotor comparable con Níquel o Cobalto. Sin embargo, tanto la Tiitania como la Zirconia presentan algunas desventajas como soporte (baja área específica y poca estabilidad térmica), por lo que el uso de óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una buena opción para aprovechar tanto las propiedades físicas de la alúmina relacionadas con la superficie disponible como las propiedades químicas de la ZrO_2 relacionadas con la dispersión y con efectos electrónicos.

El presente trabajo de investigación se estudiaron los efectos resultantes de utilizar óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soportes de catalizadores de Molibdeno, sin promover y promovidos con Níquel o Cobalto, en las propiedades físicas y químicas de los catalizadores, en la distribución de las especies soportadas de Molibdeno y un promotor (Ni o Co) y en la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Lo anterior se logró empleando dos métodos de preparación de soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, con diferentes proporciones de ZrO_2 (sol-gel y recubrimiento de Al_2O_3 con ZrO_2), que después se impregnaron para obtener catalizadores promovidos (NiMo y CoMo) y sin promover (Mo). La caracterización se realizó por fisiorción de Nitrógeno, Difracción de Rayos X de polvos (DRX), desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopías Raman y de Reflectancia difusa de UV-Visible (DRS) y finalmente, los catalizadores se evaluaron en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 HIDRODESULFURACIÓN

La industria del petróleo está bajo constante presión por parte de los legisladores para mejorar la calidad de los combustibles para que, al ser quemados generen menos emisiones contaminantes. Los legisladores europeos introdujeron nuevas especificaciones para las emisiones de combustibles diesel y se espera que Estados Unidos y muchos otros países sigan esta disposición.

En 1998, la comunidad Europea acordó especificaciones para la calidad del combustible de transporte diesel para años futuros¹. De acuerdo a estas especificaciones el contenido máximo permisible de azufre en el diesel es de 350 ppm para el año 2000 y 50 ppm para el año 2005. Las especificaciones completas para el diesel en el año 2005 están por terminarse, pero se espera que dichas especificaciones contemplarán también menor densidad, menos hidrocarburos poliaromáticos, punto de ebullición 95% menor y mayor número de Cetano.

En el Reino Unido se usan incentivos fiscales para promover el uso de diesel de contenido de azufre ultra bajo (ULSD, por sus siglas en Inglés, Ultra Low Sulfur Diesel)¹, el resultado es que actualmente la mayoría de las refinerías están distribuyendo diesel de azufre ultra bajo. En Alemania y Dinamarca, se prevé la introducción de un incentivo fiscal para el uso de diesel de azufre ultra bajo.

En los Estados Unidos, la EPA (Environmental Protection Agency) propone reducir aún más el contenido de azufre en el diesel¹⁰⁹. En opinión de la EPA se requieren niveles de azufre extremadamente bajos para el buen funcionamiento de los futuros tubos de escape de NO_x, particularmente para los que funcionan con sistemas de filtrado.

La agencia ambiental Japonesa estudia planes para limitar el contenido de azufre en el diesel a 50 ppm, bajándolo del actual de 500 ppm^{23,25}. La agencia ambiental considera estas regulaciones tan estrictas, debido a que se encontraron limitaciones en la cantidad de óxidos de nitrógeno que se puede reducir a través de modificaciones en el equipo destinado a reducir los óxidos de nitrógeno.

También India tiene planes para reducir el azufre del diesel por debajo de 350 ppm para el año 2005¹.

La reducción requerida en los contenidos de azufre tendrá grandes consecuencias para las refinerías, ya que se tendrá que destinar mayores recursos para mejorar los procesos, así como introducir nuevos catalizadores más activos. En la tabla 1.1 se presentan datos sobre la dependencia entre la alimentación y el catalizador empleado, se puede ver que se requieren enormes mejoramientos en actividad catalítica

Tabla 1.1

Incrementos requeridos en actividad catalítica o temperatura de reacción, para conseguir las reducciones correspondientes en el contenido de azufre en los productos diesel^a.

Contenido de Azufre en el producto (ppm)	Actividad catalítica relativa requerida	Incremento requerido en la temperatura (°C)
500	1.0 ^b	0
350	1.3	+7
200	1.9	+17
100	3.0	+29
50	4.2	+38

^a Se escogió 500 ppm como base y LHSV constante.

^b Los datos son de un catalizador típico Co-Mo

El incremento en la actividad catalítica necesario para alcanzar las especificaciones europeas del año 2000 es de alrededor del 30% y se puede alcanzar mediante el uso de catalizadores de HDS recientemente desarrollados¹⁻⁴. Sin embargo, se puede ver que se requiere un catalizador cuatro veces más activo para reducir el contenido de azufre de 500 a 50 ppm. Si se introducen las nuevas especificaciones de densidad, contenido de poliaromáticos, punto de ebullición y número de Cetano, alguna de éstas puede ser más difícil de alcanzar que la especificación de 50 ppm de azufre. En general, para alcanzar las nuevas especificaciones de los combustibles es necesario considerar optimizar tanto el proceso como el catalizador¹⁻⁴.

En general, existen dos trayectorias de reacción posibles para la remoción de azufre del dibenzotiofeno (figura 1.1). La primera trayectoria es la pre-hidrogenación de un anillo aromático seguido de la extracción del átomo de azufre. La segunda trayectoria es la extracción directa (hidrogenólisis) del átomo de azufre de la molécula.

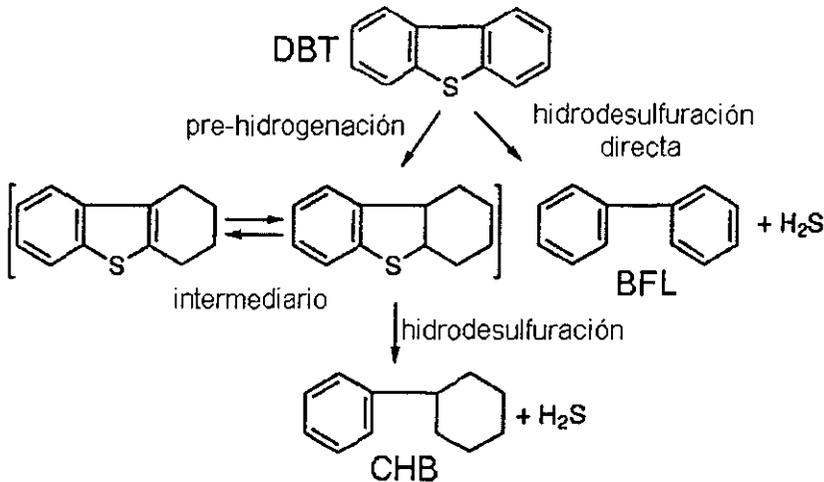


Figura 1.1 Esquema de reacción de HDS de DBT.

Los catalizadores preparados a partir de Cobalto-Molibdenu eliminan el azufre principalmente mediante la desulfuración directa, mientras que los formulados con Niquel-Molibdenu, que tienen mayor actividad hidrogenante, presentan una selectividad relativamente mayor por la desulfuración vía la ruta de hidrogenación. El grado de eliminación de azufre por un catalizador dado por una ruta u otra está determinado por los efectos en la actividad catalítica de la presión parcial de hidrógeno, por la presión parcial de sulfuro de hidrógeno y las propiedades de la alimentación.

Los efectos en la actividad catalítica de las variables de proceso tales como LHSV, temperatura, presión parcial de hidrógeno, presión parcial de sulfuro de hidrógeno y la alimentación se pueden predecir por una expresión cinética. En el caso de la desulfuración profunda de diesel se encontró que la expresión

mostrada en la ecuación 1.1 se puede utilizar para describir la cinética de catalizadores de Cobalto-Molibdeno y Níquel-Molibdeno¹.

$$\frac{-dC_s}{dt} = \frac{k \cdot C_s^n \cdot P_{H_2}^\alpha}{(1 + K_{H_2S} \cdot P_{H_2S})} + \frac{k \cdot C_S^m \cdot P_{H_2}^\beta}{(1 + K_F \cdot C_F)} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

En la ecuación para la rapidez de desulfurización (-dCs/dt), el primer término representa la ruta de extracción directa, que se ve favorecida por un incremento en la presión parcial de Hidrógeno e inhibida por la presencia de sulfuro de hidrógeno. El segundo término representa la ruta de hidrogenación, que también se ve favorecida por un incremento en la presión parcial de hidrógeno e inhibida por la presencia de compuestos aromáticos, y particularmente de compuestos heterocíclicos (designados por F en la ecuación).

Para los catalizadores de Cobalto-Molibdeno, el segundo término puede despreciarse, y la constante de velocidad, k, se puede determinar mediante integración. La presión parcial de sulfuro de hidrógeno, P_{H₂S}, se puede expresar en términos de la concentración de azufre, C_s, lo que significa que se puede obtener una expresión explícita para k. Esta constante de rapidez es una función del tipo de catalizador, la temperatura y la alimentación.

Para catalizadores de Níquel-Molibdeno, ambos términos son importantes, junto con la presencia de inhibidores, por lo que se tiene que resolver completamente la ecuación 1.1.

Con el objeto de ayudar al desarrollo de nuevos catalizadores de hidrodesulfuración se realizan grandes esfuerzos para establecer relaciones fundamentales entre las características del catalizador y la reactividad a través de diferentes moléculas¹. Para catalizadores de Molibdeno no promovidos la actividad se relaciona con los sitios de borde de sulfuro de Molibdeno, mientras que para catalizadores promovidos de Cobalto y Níquel la presencia de átomos de borde del promotor en las estructuras Co-Mo-S y Ni-Mo-S juega un papel muy importante. Para muchos sistemas catalíticos se han podido establecer relaciones

directas entre la actividad catalítica y el número de los átomos de borde. Este tipo de relaciones ha sido muy útil en el desarrollo de nuevos catalizadores.

A pesar de progresos significativos, muchas cuestiones fundamentales referentes a los detalles del ciclo catalítico y de la acción del promotor se siguen debatiendo¹⁻³. La mayoría piensa que catalizadores sulfurados completamente coordinados no son capaces de adsorber moléculas que contengan azufre y que los sitios activos catalíticamente deben de ser sitios no coordinados o vacantes de azufre. El número de vacantes de azufre por tanto puede ser un parámetro clave en la actividad catalítica de un catalizador. Es claro que otros factores pueden ser importantes, pero se ha visto que muchos resultados de actividad en HDS de sulfuros de metales de transición y estructuras tipo Co-Mo-S se pueden explicar tomando en cuenta la fuerza del enlace metal-azufre (o de la tendencia a formar vacantes). El modelo de energía de enlace⁵ (BEM, por sus siglas en inglés), se basa en tales consideraciones, además de que cálculos de funcionales de densidad, DFT (Density Functional), apoyan esta hipótesis⁶.

La concentración de vacantes dependerá de la energía de formación de vacantes en la superficie del sulfuro en cuestión. Pero dichos valores generalmente no están disponibles. Por tanto, para analizar las tendencias en actividad, se tiene que empezar usando la energía de enlace (o el calor de formación) para los sulfuros en el seno⁵. Los resultados de tales análisis confirman que los catalizadores con más bajo calor de formación son los más activos. También se encontró que el modelo de energía de enlace podía explicar el origen del enorme incremento en actividad observado en los catalizadores promovidos. Aunque los parámetros usados para medir la fuerza del enlace metal-azufre en la superficie son los del seno (bulk). Claramente esta aproximación tiene serias limitaciones, ya que por mucho tiempo se ha carecido de descripciones más reales y precisas de la estructura y energía de las superficies catalíticas. Aunque recientemente se han obtenido algunos resultados con cálculos DFT^{6,7}.

Los modelos usados en los cálculos DFT de las propiedades de los sistemas basados en MoS₂⁶ consisten en cadenas de MoS₂ de dos o tres átomos en

sección transversal. Estas cadenas tienen la ventaja de que exponen tanto los Molibdenos de borde (Mo-edge) como los azufres de borde (S-edge).

En todos los cálculos se permiten las relajaciones con el objeto de encontrar la configuración de menor energía. Esto debido a que se observó que estas relajaciones y reacomodos superficiales si se llevan a cabo (como se ilustra en la figura 1.2). En dicha figura se muestran las estructuras de equilibrio después de que se han removido átomos de azufre de borde del MoS_2 . Se puede ver que aún para los bordes totalmente cubiertos los átomos de azufre no ocupan los sitios en la red que se esperaría en una estructura cristalina de bulk de MoS_2 (figura 1.2a). Específicamente se observa una tendencia de los átomos de azufre a dimerizar. Los cálculos DFT también muestran que después de remover átomos de azufre se presenta una nueva red "atípica". Desde un punto de vista catalítico esta nueva deducción tiene varias consecuencias interesantes. Primero que nada, el resultado sugiere que se debe reexaminar todos los modelos previos basados en estructuras de vacantes estáticas resultantes de remover átomos del bulk de la estructura de MoS_2 . Es más, los resultados indican que la relajación/reconstrucción superficial debe tomar lugar durante el ciclo catalítico.

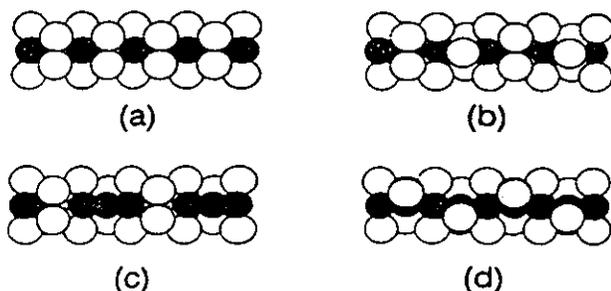


Figura 1.2 Ilustración de estructuras de sulfuro de molibdeno.

Vista lateral del lado de los Azufres de borde. Los círculos blancos representan átomos de azufre y los oscuros a átomos de Molibdeno. (a) Azufre de borde dimerizado. (b) Estructura posterior a la remoción de un átomo de azufre por cada celda de la estructura (a). (c) Estructura posterior a la remoción del átomo remanente del dímero de azufre de la estructura (b). (d) Estructura posterior a la remoción de un átomo de azufre del dímero en la estructura (b)⁶.

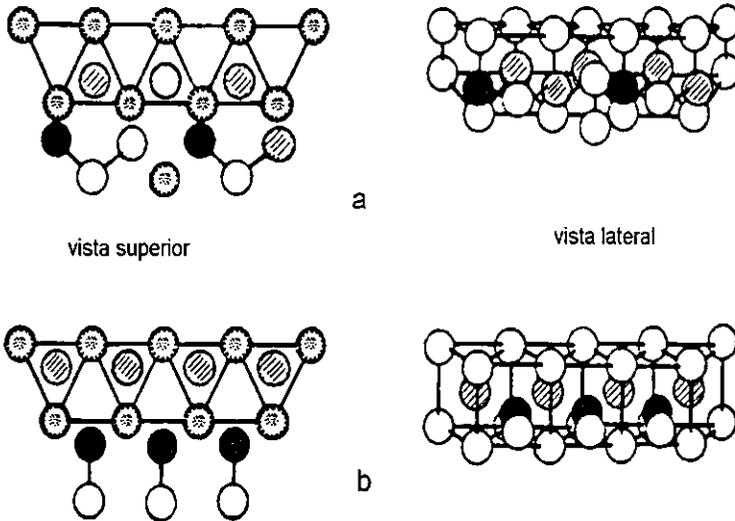


Figura 1.3 Configuraciones de la estructura activa de Co-Mo. (a) estructura obtenida por cálculos de funcionales de densidad (DFT). (b) Modelo probable obtenido por caracterizaciones estructurales experimentales. Los círculos blancos representan átomos de azufre, los círculos punteados a átomos de azufre en capas inferiores, los círculos rayados a átomos de molibdeno y los oscuros a átomos de Cobalto¹.

Los cálculos DFT también han arrojado resultados sobre la estructura de Co-Mo-S⁶. Se encontró que la posición más favorecida de los átomos de Cobalto promotor es en los azufres de borde como se ilustra en la figura 1.3a. Esto es completamente diferente de las estructuras publicadas en estudios recientes (figura 1.3b), sin embargo, la estructura calculada concuerda con resultados de EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure).

Además de la nueva información estructural, los cálculos DFT también ofrecen una explicación del origen de la actividad del sulfuro de molibdeno en catalizadores de Hierro-Molibdeno, Niquel-Molibdeno y Cobalto-Molibdeno. La principal ventaja es que permite el cálculo de las energías de enlace de los bordes relevantes.

Se ha visto que es muy difícil remover azufre de sulfuro de molibdeno y de Fe-Mo-S, en contraste con las estructuras Co-Mo-S y Ni-Mo-S donde es más fácil remover un átomo de azufre. En efecto, la estructura de Co-Mo-S en la mayoría de las condiciones de reacción tendrán a los átomos del promotor rodeado por 5 átomos de azufre, como se muestra en la figura 1.3a.

1.2 OXIDOS METÁLICOS SOPORTADOS

Los catalizadores de óxidos de metales soportados consisten de un óxido metálico (fase activa) esparcido en la superficie de un soporte, que generalmente tiene alta área específica. Los óxidos activos típicos son los óxidos de Renio, Cromo, Molibdeno, Tungsteno, Vanadio y Niobio; y los materiales típicos con alta área específica más comúnmente empleados como soportes son alúmina, sílica, titania, niobia y zirconia.

Los catalizadores de óxidos metálicos soportados tienen una considerable aplicación a nivel industrial, por ejemplo en el tratamiento de corrientes del petróleo, en la industria química y de control de la contaminación⁸. Los catalizadores de óxido de Renio se emplean comercialmente para la metatesis de olefinas y refinación del petróleo. Los catalizadores de óxido de Cromo se usan para la polimerización de olefinas, el óxido de Cromo soportado en alúmina se usa para la deshidrogenación de butano a butenos y en procesos de reformación previos. Los catalizadores de óxido de molibdeno soportados en alúmina tienen aplicación en la industria del petróleo como catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) y hidrodesnitrogenación (HDN). Los óxidos de tungsteno soportados en alúmina se emplean como catalizadores de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrogenación y craqueo. El óxido de tungsteno soportado en titania es un catalizador comercialmente potencial para la eliminación de óxidos de Nitrógeno (DeNO_x), ya que reduce selectivamente los óxidos de nitrógeno con amoníaco de emisiones estacionarias. El óxido de vanadio soportado es ampliamente usado como catalizador de oxidación para la oxidación parcial y la

amoxidación de hidrocarburos, y la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno de emisiones de fuentes estacionarias. El óxido de Niobio soportado cataliza reacciones de oxidación parcial y craqueo. Los óxidos de titanio soportados promueven la polimerización de olefinas. En la literatura sobre catálisis se pueden encontrar muchas otras aplicaciones catalíticas de los óxidos metálicos soportados.

1.2.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN

Los catalizadores de óxidos metálicos soportados se preparan depositando el óxido metálico activo en la superficie del soporte (alúmina, sílica, titania, etc.). Se han desarrollado varios métodos para llevar a cabo esta preparación⁹. El componente activo se puede introducir como un precursor o sal en un disolvente apropiado, mediante la impregnación con la disolución usando el método de impregnación incipiente. En este método el disolvente y el precursor del óxido metálico se adsorben en los poros del óxido soporte mediante acción capilar, posteriormente se remueve el disolvente y el precursor se convierte en óxido mediante calcinación a temperaturas elevadas. La naturaleza del disolvente, acuoso o no acuoso, se determina por las propiedades del precursor del óxido metálico específico (solubilidad en el disolvente, estabilidad en ambiente acuoso y estabilidad en aire). Los precursores típicos de óxidos metálicos son sales de amonio (acuosas), oxalatos (acuosas) y alcóxidos (no acuosas y sensibles al aire). La simplicidad de este procedimiento lo hace el método de síntesis más comúnmente empleado.

Un método de preparación de reciente desarrollo es el de equilibrio de adsorción, en el que se controla la cantidad de óxido metálico activo depositado en el óxido soporte mediante el control del pH de la disolución acuosa¹⁰, este método se usa principalmente en estudios de ciencia básica.

El óxido metálico activo también se puede depositar en la superficie del soporte de una fase gas o líquida mediante el empleo de precursor volátil disponible (cloruro u oxiclورو metálico)¹¹. Este método de síntesis suele denominarse como "grafting", ya que los precursores del óxido metálico reaccionan directamente y titulan los grupos hidróxilos superficiales del soporte.

También en los últimos años se descubrió que los óxidos metálicos se pueden depositar en la superficie del óxido soporte mezclando y calentando el componente activo y el material soporte (esparcimiento térmico)¹². Sin embargo, este método sólo se puede aplicar a óxidos metálicos que son volátiles o que tienen un bajo punto de fusión, tales como óxidos de Renio, Molibdeno, Tungsteno y Vanadio. La desventaja de este método es que se requieren largos periodos de calcinación para alcanzar la completa dispersión del óxido metálico activo sobre la superficie del óxido soporte.

1.3 SOPORTES DE HDS

En los últimos años una cantidad considerable de investigadores nacionales e internacionales estudian las propiedades superficiales de los catalizadores de hidrodesulfuración más efectivos, $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{NiO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Estos esfuerzos incluyen intentos por definir las especies catalíticamente activas, el papel del promotor CoO o NiO y el mecanismo de reacción de hidrodesulfuración a través de compuestos modelo. Una área menos examinada es el papel del soporte.

El concepto tradicional del soporte catalítico es el de un acarreador para la fase metálica, en el que el soporte es inerte y sólo la fase metálica depositada es catalíticamente activa. Por tanto, el soporte provee la superficie para la dispersión e incrementa la estabilidad térmica de la fase activa permitiendo su uso continuo a temperaturas elevadas. Recientemente se ha reconocido que las propiedades físicas y químicas del soporte contribuyen a incrementar la actividad catalítica.

Los catalizadores de Hidrodesulfuración utilizados industrialmente están constituidos de sulfuro de molibdeno o tungsteno, promovidos con sulfuro de cobalto o níquel y soportados en alúminas transicionales ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ó $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Uno de los papeles más importantes de la alúmina es la de mantener una alta dispersión de los componentes activos en su superficie. Esto es posible debido a que los grupos hidroxilos superficiales de la alúmina interactúan fuertemente con los óxidos metálicos durante la calcinación³⁸, causando así una buena distribución de los óxidos metálicos en la superficie. En el caso del molibdeno, esto ocurre en monocapas y/o en forma de pequeños agregados (clusters) de polimolibdatos de distinto espesor, dependiendo de la cantidad depositada y de las condiciones de preparación³⁹⁻⁴¹. Sin embargo, la fuerte interacción óxido metálico-alúmina aparentemente causa una pérdida de una parte del molibdeno y el promotor, ya sea en la subsuperficie de la alúmina o fuertemente enlazado en la superficie de la alúmina, por lo que esta fracción es difícil de sulfurar. Debido a la reactividad de la alúmina, es difícil elucidar la estructura y naturaleza completa de los sitios activos de Hidrodesulfuración de los catalizadores de molibdeno soportados en alúmina, ya que las propiedades del soporte pueden afectar las estructuras de las especies soportados de molibdeno o del promotor.

Esta fuerte interacción óxido metálico-alúmina aunado a la necesidad de nuevos catalizadores de hidrotratamiento con diferentes distribuciones de funciones catalíticas ha incrementado la investigación en el uso de materiales diferentes a los tradicionales basados en molibdeno soportado en alúmina. Atendiendo a esto, los sistemas estudiados fueron primero Mo/SiO₂⁴² y luego Mo/carbón⁴³⁻⁴⁵. Ambos soportes, SiO₂ y Carbón, con áreas específicas altas, se consideran relativamente inertes, dando lugar por tanto a catalizadores de molibdeno menos complejos. Sin embargo, se han podido preparar catalizadores de HDS soportados en sílica^{44,46} o carbón^{43,44} con actividad catalítica igual o mayor a la de los soportados en alúmina, cuidando que el método de preparación y la cantidad de molibdeno sean los adecuados⁴⁶.

Las interacciones óxido metálico-soporte afectan apreciablemente las propiedades superficiales de las especies metálicas soportadas y por lo tanto su actividad catalítica. Recientemente los materiales que más atraen la atención como soportes de HDS son los óxidos de Titanio, Cerio y Zirconio, con los que se busca desarrollar mejores catalizadores al ajustar la interacción entre las especies dispersas y el soporte. Se encontró que catalizadores de Molibdeno soportado en Zirconia tienen mayor actividad en la reacción de Hidrodesulfuración de Tiofeno y la Hidrogenación de monóxido de Carbono que los catalizadores de Molibdeno soportado en Alúmina¹⁰⁵, en la oxidación parcial de etanol y metanol también se observó mayor actividad de Catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ ¹⁰⁶⁻¹⁰⁷. Sin embargo, en comparación al sistema $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se han realizado pocos estudios de Molibdeno soportado en zirconia¹⁰⁷⁻¹⁰⁸, especialmente en Zirconia tetragonal. Los catalizadores de Molibdeno soportados en titania han atraído mucha atención, debido a que permiten una mayor reducibilidad del molibdeno y a su mayor actividad catalítica intrínseca en la reacción de HDS comparados con catalizadores de molibdeno soportados en alúmina¹³⁻¹⁵. Sin embargo, los soportes de titania no presentan un buen sistema poroso y su área específica es muy pequeña comparada con la de la alúmina, además de que es difícil hacer "pellets" de tales materiales y que la estructura activa (la fase cristalina Anatasa) tiene poca estabilidad térmica. Esto hace difícil la aplicación de la titania como soporte industrial. Debido a estos problemas se han hecho intentos por obtener soportes con base en titania, mezclada con un soporte altamente estable con el objeto de mejorar la estabilidad térmica y el área específica¹⁶⁻²⁰. Delmon¹⁷ y sus colaboradores prepararon óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por tres métodos distintos con el objeto de depositar TiO_2 en la superficie de γ -alúmina. Son muchos los estudios de soportes de catalizadores de HDS de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ²¹⁻²⁸, y también se ha puesto atención a los basados en ZrO_2 ²⁹⁻³⁷, debido a las similitudes que se pueden esperar entre los óxidos de titanio y zirconio. Además se han realizado varios estudios comparativos de catalizadores de Molibdeno soportado en Titania, zirconia y zeolitas con catalizadores de molibdeno

soportado en Alúmina, sílice y carbón⁴⁷⁻⁵¹. En general, son variados los resultados de la influencia del soporte en las propiedades superficiales del molibdeno soportado, y en algunos casos aparentemente contradictorios, debido a que la comparación suele hacerse basándose en catalizadores preparados con igual composición "nominal" de molibdeno⁴⁸⁻⁵⁰. Por ejemplo, se comparó la actividad en HDS para Molibdeno soportado en Titania (8% Mo) con molibdeno soportado en alúmina con la misma cantidad de molibdeno⁵⁰. Posteriormente se encontró, que los resultados previos de menos actividad en HDS para catalizadores soportados en titania sólo son válidos cuando se excede la monocapa de Molibdeno en titania⁴⁸; Con cantidades de molibdeno iguales o menores de la monocapa, los catalizadores de molibdeno soportados en titania son más activos que los correspondientes soportados en alúmina. Estos resultados muestran, la conveniencia de comparar resultados de materiales con el mismo cubrimiento, que no excedan la monocapa teórica, cuando se estudian las propiedades fundamentales de las especies de molibdeno dispersas en diferentes soportes. En la práctica, sin embargo, es extremadamente difícil obtener catalizadores tipo monocapa reales, que contengan iguales cantidades de átomos de molibdeno por unidad de superficie en distintos soportes. Sobre todo si se preparan por impregnación incipiente convencional, especialmente si la diferencia en puntos isoeléctricos es grande.

Es bien sabido que el punto isoeléctrico del soporte y el pH de impregnación de la disolución impregnante juegan un papel decisivo en la naturaleza de las especies de molibdeno en la disolución y también en el grado de adsorción aniónica de los molibdatos⁵². La adsorción de los aniones de molibdato ocurre cuando el pH de la disolución impregnante, está por debajo, del punto isoeléctrico del soporte, y por el contrario, no se ve favorecida cuando el pH de la disolución está por encima del punto isoeléctrico, por tanto, el valor del pH que favorece la adsorción de los molibdatos varía con los distintos soportes. Por consecuencia, no se pueden obtener catalizadores homogéneos, en términos de cantidad y dispersión de molibdeno, en diferentes materiales soportes, si se utilizan las mismas condiciones de impregnación.

1.4 ASPECTOS CINÉTICOS

Las recientes disposiciones en las especificaciones del contenido de azufre en los combustibles diesel hace necesaria la comprensión de las limitaciones inherentes al proceso de hidrodesulfuración profunda. Se sabe que los compuestos en los que es más difícil remover el azufre son los compuestos poliaromáticos azufrados, del tipo dibenzotiofeno. En el caso de especies azufradas con uno y dos anillos aromáticos la ruta de desulfuración directa es más factible, en cambio en la hidrodesulfuración de especies sulfuradas con múltiples anillos aromáticos, muchos de los productos se forman por más de una ruta de reacción. Por lo tanto se requiere considerar un esquema de reacciones paralelas y consecutivas. Este esquema es complicado de analizar cinéticamente, sin embargo dicho análisis es necesario para entender los cambios en la composición de los productos, resultantes de modificar la formulación de los catalizadores y/o las condiciones de reacción y la influencia de otros compuestos en la alimentación (inhibidores) en el progreso de la conversión de HDS.

Al buscar nuevas y mejores formas de alcanzar los niveles ultrabajos de azufre en los combustibles del futuro, es importante entender la naturaleza de los componentes azufrados que serán convertidos y cómo estos materiales se transforman a través de interacciones con las especies catalíticas superficiales, las trayectorias involucradas durante estas reacciones y las limitaciones cinéticas y termodinámicas asociadas a dicho proceso. Tales consideraciones rigen las condiciones de los procesos y las configuraciones de los reactores que se deben utilizar para realizar las transformaciones deseadas.

Hace ya varios años se sabe que los compuestos azufrados poliaromáticos son los más difíciles de desulfurar⁵³ en el gas oil. Sin embargo, dentro de esta clase de compuestos las reactividades pueden variar por un factor de 50.

Algunos autores observaron que toda la cinética e hidrodesulfuración de gas oil se puede describir agrupando las constantes de rapidez de reacción de especies sulfuradas en cuatro grupos⁵³. En orden decreciente de actividad en HDS estos grupos corresponden generalmente a alquildibenzotiofenos (grupo 1), alquildibenzotiofenos sin sustituyentes en las posiciones 4 o 6 (grupo 2), alquildibenzotiofenos con un sustituyente en la posición 4 y alquildibenzotiofenos con sustituyentes en las posiciones 4 y 6. Se encontró que la abundancia relativa de los cuatro grupos en gas oil Iraní fue de 39%, 20%, 26% y 15 % respectivamente. Si se quieren alcanzar las nuevas especificaciones con esta alimentación, los grupos 1, 2 y 3 se removerían por completo y alrededor de la mitad de los restantes materiales menos reactivos se removería (grupo 4), sin modificar alguno de los otros componentes no azufrados del combustible, los cuales representan cerca del 98% del total del combustible.

Para poner este problema en perspectiva, los compuestos azufrados poliaromáticos remanentes al nivel de 2% de azufre tienen una reactividad entre 10 y 50% menor que los compuestos azufrados que en este momento se remueven para bajar el nivel de azufre de 1.12% a 0.2%. Aún con un catalizador 10 veces más activo, el volumen del reactor tendría que duplicarse para convertir el 75% de los restantes compuestos azufrados poliaromáticos requeridos para alcanzar el 0.05 % de azufre. Basándose en una composición típica de gas oil y usando constantes de rapidez de reacción de primer orden para todas las clases de compuestos poliaromáticos se puede calcular teóricamente el tiempo de contacto requerido para alcanzar los diferentes niveles de azufre en el gas oil usando tecnología convencional⁵³. Tales cálculos predicen que el volumen del reactor tendría que incrementarse por un factor de cuatro para alcanzar las nuevas especificaciones a menos que pronto se pueda disponer de un catalizador mucho más activo. Por tanto, es importante identificar las limitaciones intrínsecas en la hidrodesulfuración de dialquildibenzotiofenos.

1.5 OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es estudiar los cambios que presentan los catalizadores a base de Molibdeno, promovidos con Cobalto o Níquel y sin promover, en las propiedades texturales, estructurales, electrónicas, en la reducibilidad y la actividad catalítica, resultantes de variar el método de preparación y la relación molar de soportes mixtos $ZrO_2-Al_2O_3$.

Para lograr lo anterior se prepararon dos series de soportes mixtos, una por el método de sol-gel (relación molar* de 0.2, 0.5, 0.8 y 0.95) y por impregnación incipiente con 10, 20 y 30% en peso de ZrO_2 impregnada en alúmina**. Las muestras se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno para medir propiedades texturales (área específica, volumen y distribución de tamaño de poro), por difracción de rayos-X de polvos para determinar estructuras cristalinas, desorción de amoníaco a temperatura programada para medir acidez, reducción a temperatura programada para medir la reducibilidad de especies de molibdeno y promotor en los distintos catalizadores, espectroscopía de reflectancia difusa para identificar los tipos de coordinación de Molibdeno, Níquel y Cobalto, espectroscopía Raman para identificar las estructuras de las especies superficiales, y se evaluaron catalíticamente en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

* $R=ZrO_2/(ZrO_2+Al_2O_3)$

** Los óxidos mixtos preparados se utilizaron como soportes para preparar catalizadores de Molibdeno no promovidos y promovidos con Níquel o Cobalto.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE SOPORTES Y CATALIZADORES

Se prepararon soportes de óxidos mixtos zirconia-alúmina por dos métodos distintos, sol-gel e impregnación. A estos soportes se les depositó la fase activa (Molibdeno) mediante impregnación incipiente y posteriormente el promotor (Níquel o Cobalto).

Las relaciones molares elegidas para los soportes preparados por sol-gel fue $R=0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 0.95$ y 1.0 , en la que R se definió como $R=ZrO_2/(ZrO_2+Al_2O_3)$. En lo sucesivo a estos soportes se les designa como Al-Zr(R), en donde R representa la fracción molar, así por ejemplo; Al-Zr(0.5) representa al soporte preparado por sol-gel con una relación molar de 0.5.

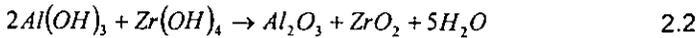
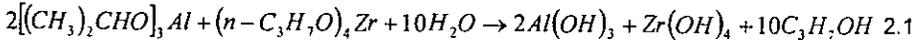
En el caso de los óxidos mixtos recubiertos (alúmina recubierta con zirconia) se prepararon soportes con 0, 10, 20 y 30% en peso de ZrO_2 en Al_2O_3 . Estos soportes se designan como Zr(%P)-Al, en donde el valor entre paréntesis representa el porcentaje en peso de ZrO_2 que recubre al óxido de aluminio, esto es, Zr(30)-Al se usa para designar al soporte de alúmina que por impregnación se recubrió con 30% de ZrO_2 .

Para los catalizadores, las cantidades utilizadas de fase activa son 12% en peso de MoO_3 y una relación atómica de promotor de 0.3, es decir, $Ni/(Ni+Mo)=0.3$ o $Co/(Co+Mo)=0.3$. La nomenclatura de los catalizadores que se emplea es la siguiente; para los catalizadores no promovidos se usa Mo/Al-Zr(R) para los soportados en óxidos mixtos preparados por sol-gel y Mo/Zr(%P)-Al para los soportados en alúmina recubierta con ZrO_2 . En el caso de los catalizadores promovidos se emplean los prefijos Ni para los promovidos con Níquel y Co para los promovidos con cobalto. Así NiMo/Zr(20)-Al se usa para designar al catalizador de Molibdeno promovido con Níquel soportado en alúmina recubierta con 20% en peso de ZrO_2 y CoMo/Al-Zr(0.8) indica un catalizador de molibdeno promovido con

Cobalto, soportado en un óxido mixto preparado por sol-gel con una relación molar de ZrO_2 en Alúmina de 0.8.

2.1.1 PREPARACIÓN DE SOPORTES POR SOL-GEL.

Para la obtención de los soportes preparados por este método se partió del propóxido de zirconio (Fluka, 70% en propanol, $\rho=1.058$) e isopropóxido de aluminio (Aldrich, 98%). Las reacciones involucradas en este proceso son las siguientes:



El isopropóxido de aluminio es sólido, por lo que es necesario disolverlo previamente, en este caso se utilizó n-propanol como disolvente. Para lograr la hidrólisis se requiere agregar agua. Para asegurarse que la reacción 2.1 se diera completamente se utilizó un exceso de agua desmineralizada. La cantidad de reactivos empleados en la preparación se muestra en la siguiente tabla (los cálculos de estas cantidades se pueden consultar en el apéndice A).

Tabla 2.1 Cantidades utilizadas en la preparación de óxidos mixtos por sol-gel

soporte	IPA ^a (g)	PZ ^b (g)	n-propanol (ml)	H ₂ O (ml)
Al-Zr(0.0)	22.866		1200	320
Al-Zr(0.2)	18.293	5.0	1200	286
Al-Zr(0.5)	11.433	12.4	600	239
Al-Zr(0.8)	4.557	19.8	600	192
Al-Zr(0.95)	1.143	23.5	600	168.5
Al-Zr(1.0)		24.7	600	160

a.- IPA = isopropóxido de aluminio (Aldrich, 98%)

b.- PZ = propóxido de zirconio (Fluka, 70% en propanol, $\rho = 1.058$)

c.- Se refiere al número de veces la cantidad estequiométrica.

Después de la hidrólisis el producto se dejó madurar por 24 horas. Al término de este lapso se filtró y lavó el filtrado con agua destilada. Se secó a vacío a temperatura ambiente y después a 100°C (24h). Para convertir los hidróxidos a óxidos (reacción 2.2), las muestras obtenidas se calcinaron a 500°C durante 24 horas, empleando una velocidad de calentamiento de 1.2°C/min.

2.1.2 PREPARACIÓN DE SOPORTES POR RECUBRIMIENTO

Para la preparación de muestras de alúmina recubierta con zirconia se partió de alúmina catapal B, que se calcinó a 700°C durante 4 horas, empleando una velocidad de calentamiento de 2.5°C/min.

A este óxido de aluminio se le determinó el volumen de impregnación, que resultó de 0.76 ml/g. Las cantidades necesarias para obtener óxido de aluminio recubierto con óxido de zirconio en función del porcentaje en peso del último se presentan a continuación (Tabla 2.2). Los cálculos se pueden ver en el apéndice B.

Tabla 2.2 Cantidad de propóxido de zirconio utilizada por cada gramo de alúmina.

Soporte	Volumén de PZ* (ml)	Peso de ZrO ₂ (g)	Fracción molar de ZrO ₂
Zr(0)-Al	0	0	0
Zr(10)-Al	0.399	0.1111	0.084
Zr(20)-Al	0.898	0.25	0.175
Zr(30)-Al	1.54	0.4286	0.262

*.- Propóxido de zirconio, (Fluka, 70% en propanol)

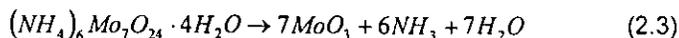
Para las muestras con 20 y 30% de ZrO₂ la impregnación tuvo que realizarse en dos etapas, ya que el volumen por agregar era mayor que el volumen de impregnación.

Se secaron las muestras a temperatura ambiente, después se secaron a 100°C por 24 horas, para posteriormente calcinarse a 700°C por 6 horas con una velocidad de calentamiento de 1°C/ min.

2.1.3 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores se prepararon para que se obtuviera 12% en peso de trióxido de Molibdeno sobre el total del óxido mixto. El precursor del MoO₃ fue heptamolibdato de amonio tetrahidratado (Merck, 99%).

La reacción en cuestión se puede simplificar como:



Los cálculos detallados se presentan en el apéndice C, en donde se demuestra que se requieren 0.1673 g de heptamolibdato por cada gramo de óxido mixto. El heptamolibdato de amonio (HMA) es un sólido que puede disolverse en el agua y dado que la preparación de los catalizadores es por impregnación incipiente fue necesario determinar el volumen de impregnación de los soportes. Los cuales se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 2.3 Volumen de impregnación determinado para los soportes preparados por sol-gel.

soporte	V _{impr.} (ml/g)*
Al-Zr(0.0)	0.70
Al-Zr(0.2)	0.60
Al-Zr(0.5)	0.45
Al-Zr(0.8)	0.40
Al-Zr(0.95)	0.30
Al-Zr(1.0)	0.35

*Volumen de impregnación (ml/g)

Tabla 2.4 Volumen de impregnación de muestras preparadas por recubrimiento

Soporte	$V_{\text{impr.}} \text{ (ml/g)}$
Zr(0)-Al	0.76
Zr(10)-Al	0.56
Zr(20)-Al	0.62
Zr(30)-Al	0.64

Se realizó la impregnación de los soportes con una solución de heptamolibdato de amonio para obtener la concentración deseada (12% en peso de MoO_3). Se secaron las muestras a temperatura ambiente y después a 100°C por 24 horas y finalmente se calcinaron a 500°C por 3 horas con una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

En el caso de los promotores, Níquel o Cobalto, la impregnación fue posterior a la de Molibdeno. Para cobalto se utilizó como precursor nitrato de cobalto hexahidrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Baker) y para níquel, nitrato de níquel hexahidrato ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Baker). La adición también se hizo por impregnación incipiente con el fin de obtener una relación atómica de promotor de 0.3. Esto es, $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0.3$ o $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})=0.3$. El tratamiento después de la impregnación es semejante al del molibdeno solo; secado a temperatura ambiente, secado a 100°C por 24 horas, calcinación a 500°C por 3 horas con una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2 CARACTERIZACIÓN

2.2.1 PROPIEDADES TEXTURALES

Las reacciones en fase gaseosa catalizadas por materiales sólidos ocurren en la superficie exterior e interior de los poros de los catalizadores. La rapidez de formación de productos es una función de la superficie disponible, así cuanto mayor sea el área accesible a los reactivos mayor será la velocidad de reacción (cantidad de reactivos convertidos a productos por unidad de tiempo y

por unidad de masa de catalizador). La única excepción a este principio son aquellas reacciones en donde la velocidad de reacción esta limitada por el transporte de masa de los reactivos de la fase gas al material sólido catalítico. Tradicionalmente se dispersan metales catalíticos a través de toda la superficie interna de un soporte poroso disponible, como γ -alúmina o sílica de alta área específica, con el objeto de crear una alta superficie que sea completamente accesible a los reactivos debido a su estructura porosa. Por otro lado, dependiendo del modo de preparación, los catalizadores de óxidos metálicos pueden tener una superficie específica lo suficientemente alta y una buena estructura porosa para ser empleada directamente, aunque mediante modificaciones en su composición se puede promover una mayor actividad catalítica.

El área específica no es la única propiedad física que determina el grado de adsorción y reacción catalítica. Igualmente importante es la estructura porosa del material catalítico o soporte, la cual, aunque contribuye al área específica total, debe ser tratado como un factor separado. Esto debido a que la distribución de poros por tamaño en un catalizador sea tal que resulte inaccesible para moléculas grandes de reactivos y por tanto restrinja la rapidez de conversión de reactivos a productos al impedir la difusión en un medio poroso.

Actualmente existen varios métodos para determinar el área específica de un sólido poroso, pero tres son los que persisten debido a que son relativamente fáciles de aplicar y no requieren equipo ni experimentos caros o sofisticados. Uno es el de adsorción volumétrica de un gas inerte, otro es monitoreando la misma adsorción por medios gravimétricos y finalmente un método dinámico que emplea el flujo continuo de un gas inerte en un adsorbato, a través de un lecho adsorbente. El método que se utilizó en el presente trabajo es el de adsorción física de nitrógeno, que se puede clasificar como un método volumétrico.

Las mediciones por fisisorción son ampliamente utilizadas para la determinación de área específica y distribución de tamaño de poro de catalizadores. La fisisorción (o adsorción física) ocurre cuando un gas (adsorbato) se pone en contacto con un sólido desgasificado (adsorbente) a temperatura

cercana a la temperatura de condensación del adsorbato. El fenómeno es por tanto diferente al de quimisorción y es producido por el mismo balance de fuerzas intermoleculares atractivas y repulsivas responsables de la condensación de los vapores y de la desviación de la idealidad de los gases reales.

2.2.1.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La superficie sólida debe ser limpiada (al menos para remover el material fisisorbido) antes de realizar una medición de adsorción. Los gases adsorbidos previamente son removidos mediante desgasificación del adsorbente con el auxilio de una combinación de bombas de vacío (rotatoria y de difusión) y bombeando a través de una trampa fría. Las condiciones exactas de desgasificación (temperatura del adsorbente, tiempo de bombeo y presión residual) requeridos para lograr isothermas de adsorción reproducibles dependen de la naturaleza del sistema de adsorción y del propósito de la investigación. Para la determinación de área superficial y distribución de tamaño de poros por adsorción de nitrógeno, un vacío del orden de 10^{-4} Torr es tomado normalmente como adecuado.

La rapidez de desorción es fuertemente dependiente de la temperatura y para minimizar el tiempo requerido de desgasificación, la temperatura no debe sobrepasar la temperatura a la cual comienzan a ocurrir cambios en la estructura del adsorbente o en la composición de la superficie.

Los métodos volumétricos son usados para la determinación de isothermas de adsorción de nitrógeno a temperaturas alrededor de 77 K (Greg⁵⁴; British Standard⁵⁵; American National Standard⁵⁶). Una cantidad conocida de gas se inyecta a un volumen confinado que contiene el adsorbente, y el volumen de gas adsorbido (a la presión de equilibrio) es la diferencia entre el volumen de gas inyectado y el requerido para llenar el espacio vacío (a la misma presión). La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante la admisión sucesiva de cargas de gas, dejando pasar tiempo suficiente para lograr el equilibrio en cada punto. Generalmente se usa helio para la calibración del espacio vacío, aunque

Everett⁵⁷ ha señalado que algunos sólidos microporosos adsorben cantidades apreciables de helio.

Las isothermas de adsorción de sólidos porosos normalmente exhiben histéresis (esto es, las curvas de adsorción y desorción siguen diferentes trayectorias), la cual en algunos casos se extiende a presiones muy bajas. Las tres formas más características de histéresis, las cuales fueron incluidas en la clasificación de Boer⁵⁸ en 1958, se muestran a continuación:

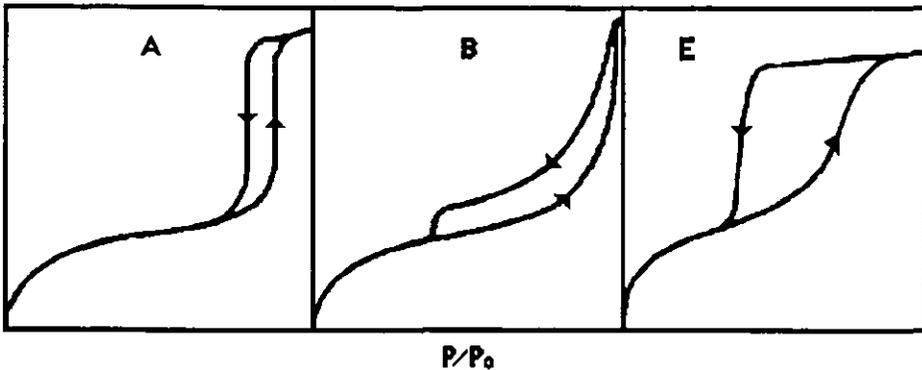


Figura 2.1 Tipos de histéresis.

2.2.1.2 DETERMINACIÓN DE ÁREA ESPECÍFICA

El método de BET (Brunauer, Emmett y Teller)⁵⁹, ha sido adoptado por varios organismos oficiales como un procedimiento estándar para la determinación del área específica (British Standard⁵⁵; Deutsch Normen⁶⁰; Norme Francaise⁶¹; American National Standard⁵⁶). A pesar de su popularidad, el método de BET es ampliamente criticado en sus bases, y es bien conocida la falta de una teoría fundamental.

Mediante la introducción de varias simplificaciones, la teoría de BET extiende el modelo de Langmuir a adsorción en multicapas. Así, la adsorción en la primera capa toma lugar en un arreglo de sitios superficiales de energía uniforme. Las moléculas en la primera capa actúan como sitios para adsorción en multicapas, las cuales en el caso más simple tienden a infinito cuando P tiende a

P_o (presión de saturación). Más aún, se supone que las características de evaporación-condensación son idénticas para todas las capas, excepto para la primera y que los calores de adsorción para las capas segunda y mayores son iguales al calor de condensación del adsorbato. La suma de las cantidades adsorbidas en todas las capas da la isoterma:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C \cdot (P/P_o)}{(1 - P/P_o) \cdot [1 + (C-1) \cdot P/P_o]} \quad (2.4)$$

en la cual n representa los moles adsorbidos en el equilibrio a la presión relativa P/P_o , n_m es el número de moles que se pueden adsorber en una capa de espesor monomolecular y C es una constante.

Por conveniencia la ecuación de BET se expresa más comúnmente en la forma:

$$\frac{P}{n \cdot (P_o - P)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{(C-1)}{n_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (2.5)$$

que demanda una relación lineal entre $P/n(P_o-P)$ y P/P_o (gráfica de BET). Con las isotermas conocidas experimentalmente, el intervalo de linealidad de la gráfica de BET esta severamente restringido, usualmente dentro de un intervalo de P/P_o entre 0.05 y 0.3. Con algunos sistemas (por ejemplo: nitrógeno en carbón grafitizado a 77 K) la gráfica no se puede extender a valores de P/P_o mayores a 0.1.

El cálculo del área específica, S_{BET} , del valor de n_m , requiere el conocimiento del área promedio, a_m , ocupada por la molécula del adsorbato en la monocapa completa, es decir:

$$S_{BET} = n_m \cdot N_A \cdot a_m \quad (2.6)$$

en donde N_A es el número de Avogadro. Este procedimiento de cálculo de S_{BET} se basa en la suposición de que para una temperatura y adsorbato dados, el valor de a_m permanece constante e independiente de la naturaleza del adsorbente.

Emmett y Brunauer⁶² suponen que el empaquetamiento de las moléculas de adsorbato en la monocapa completa es la misma que en la fase condensada (generalmente tomada como líquida). Para nitrógeno a 77 K suponiendo empaquetamiento líquido, esta suposición lleva al valor de $a_m=0.162 \text{ nm}^2$, un valor que ha sido adoptado por muchos autores⁵⁴.

2.2.1.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO

Para las reacciones catalíticas es de gran importancia conocer la distribución del tamaño de poros de un catalizador, ya que no sólo dependen de la cantidad de espacios vacíos sino también del tamaño de la abertura de estos. Este es un problema difícil puesto que los espacios de una determinada partícula no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud y por lo general están interconectados.

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros de una partícula catalítica se estima con base en la cantidad total de N_2 adsorbido sobre la muestra a presión cercana a la de saturación.

El volumen de los poros correspondiente a diferentes radios se determina por la desorción del N_2 contenido en los poros correspondientes a diversas presiones relativas (P/P_0). La diferencia de la curva para un volumen de poros acumulativo en función del radio proporciona la distribución de tamaños de poro. El intervalo de diámetro de poros que se puede determinar con la técnica de fisisorción de nitrógeno es de 17 - 600 Å.

El método de fisisorción de nitrógeno también permite determinar la distribución de tamaño de poro mediante algún modelo. El más usado es el de BJH (Barret, Joyner y Halenda)⁶³. El modelo BJH asume que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gaseosa es

retenido por el adsorbente mediante dos mecanismos, la adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los poros.

El método de adsorción de gas para estimar el volumen y diámetro de poros se basa en la condensación de gas a líquido en poros estrechos a presiones menores a la presión de vapor del adsorbato. La relación entre la presión ($<P_0$) sobre una columna cilíndrica de líquido en un capilar y el radio capilar, se puede obtener relacionando el trabajo necesario para extender una gota esférica de líquido con el trabajo requerido para agregar moléculas al interior de la gota.

El trabajo realizado para extender la superficie de una gota de líquido es $\gamma\Delta S$ donde γ es la tensión superficial y ΔS el cambio en la superficie (equivalente a $8\pi r\Delta r$ para una gota esférica de radio r). Mientras que el trabajo realizado para agregar moléculas al interior de la gota es $(\mu_0 - \mu)\Delta n$ donde μ_0 es el potencial químico del vapor sobre una superficie líquida plana, μ el potencial correspondiente sobre la superficie curvada y Δn el incremento en el número de moles de líquido. Así

$$8\pi r\Delta r\gamma = (\mu_0 - \mu)\Delta n \quad (2.7)$$

El incremento en volumen de la gota esta dado por

$$V\Delta n = 4\pi r^2\Delta r \quad (2.8)$$

donde V es el volumen molar de líquido, de las dos ecuaciones anteriores se tiene

$$(\mu_0 - \mu) = \frac{2\gamma V}{r} \quad (2.9)$$

Usando las relaciones termodinámicas estándar

$$\mu_0 = \mu^\ominus + RT \ln P_0 \quad (2.10)$$

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln P \quad (2.11)$$

Donde P_0 es la presión de vapor saturado y μ^\ominus es el potencial químico estándar a presión unitaria, la substitución lleva a la ecuación de Kelvin

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{2\gamma V}{rRT} \quad (2.12)$$

la cual se aplica un líquido dentro de un capilar de sección transversal circular. Si el ángulo de mojado entre el sólido y el líquido es α , el componente de la tensión

superficial es $\gamma \cos \alpha$ y el lado derecho de la ecuación anterior se modifica por el factor $\cos \alpha$. Esta ecuación es, en principio, un medio para estimar radios de poros de una isoterma de adsorción. A una presión de equilibrio P , los poros de radio menor a r se llenarán con el vapor condensado. Así la aplicación de la ecuación de Kelvin a todos los puntos en la isoterma a presiones relativas mayores a la correspondiente al volumen de una monocapa (donde empieza a ocurrir la condensación capilar) proveerá información concerniente al volumen de gas adsorbido a diferentes radios. En la práctica, se puede medir el volumen adsorbido a presiones relativas mayores a 0.998 y para propósitos numéricos es necesario asumir arbitrariamente que todos los poros se llenan de condensado a la presión relativa más alta registrada.

Generalmente la condensación capilar va acompañada de adsorción en multicapas en los poros del sólido. Por lo tanto, La ecuación de Kelvin no dará el radio correcto. Esto debido a que el tamaño de la entrada de los poros se verá reducido por el grosor de la capa adsorbida. Así la dimensión del poro cilíndrico que será llenado por condensación capilar a la presión P es

$$r_p = \frac{2\gamma V}{RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} + t \quad (2.13)$$

donde t es el grosor de la capa adsorbida. Este grosor se puede calcular de la ecuación de BET evaluando el número de moléculas adsorbidas a la presión P , divididas por el número de moléculas adsorbidas en una monocapa y multiplicadas por la altura efectiva de una sola capa de adsorbato (la cual no es necesariamente igual al diámetro molecular y depende del modo de empaquetamiento molecular en las capas de adsorbato). Si σ es la altura efectiva de una capa, el grosor de la capa adsorbida es simplemente $(V/V_m)\sigma$. Cuando el empaquetamiento del adsorbato es hexagonal, para nitrógeno $\sigma=3.6$ Å, pero si prevalece el empaquetamiento cúbico $\sigma=4.3$ Å. Se han desarrollado otros métodos de calcular el grosor de la capa, el más popular es el desarrollado por Wheeler, quién calculó t (en Angstroms) con la ecuación

$$t = 4.3 \left(\frac{S}{\ln \frac{P_0}{P}} \right)^{1/3} \quad (2.14)$$

El cálculo de volumen y diámetro de poros puede hacerse con base en los datos obtenidos de una isoterma de adsorción, ya sea tomando los datos de adsorción o desorción, la elección de unos datos u otros suele hacerse en función del tipo de material, más específicamente en función del tipo de poros del material. Para los materiales analizados en el presente trabajo se tomaron los datos de la curva de desorción.

Los experimentos de fisiorción de nitrógeno se realizaron en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics.

2.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS

Las estructuras de los materiales inorgánicos, la mayoría de los cuales son cristalinos en el estado sólido, son un factor clave en el control de sus propiedades físicas y químicas. Las técnicas usadas para identificar e investigar estos materiales involucran caracterización del seno del material (bulk).

En este momento las técnicas de difracción con mayor uso son difracción de rayos X, neutrones y electrones. Las dos primeras son útiles particularmente para la investigación de materiales en estado cristalino. En el estado cristalino se pueden encontrar a los átomos y moléculas como un arreglo ordenado, lo cual se requiere para lograr condiciones de difracción, cuando se cumplen estas condiciones un espécimen cristalino irradiado apropiadamente puede dar origen a cientos o miles de rayos difractados, cada uno de los cuales contiene información acerca del arreglo atómico y del movimiento térmico. Debido a la inmensa cantidad de datos estructurales que se pueden obtener de esta manera es que la cristalografía puede derivar soluciones completas y detalladas de la estructura y el empaquetamiento de las moléculas en el cristal.

Se ha convenido en llamar rayos X a la radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra entre 0.1 y 100 Å. La radiación X se produce

generalmente bombardeando materia con electrones de alta energía, al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial, sobre un trozo de metal, este emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico.

2.2.2.1 LA CELDA UNIDAD

Los cristales son partículas sólidas con forma regular y caras planas y brillantes. La regularidad de su apariencia externa es un reflejo de 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 de manera perfectamente regular. Este bloque de construcción se conoce como celda unidad. Todos los materiales cristalinos adoptan, en el estado sólido, una distribución regular de átomos o iones en el espacio. La porción más simple de la estructura que se repite por traslación y muestra la simetría completa se define como celda unidad.

Un cristal se puede considerar como una serie de celdas unidad idénticas las cuales están empacadas en un espacio tridimensional. El patrón que se repite o red cristalina se establece fácilmente y sólo es necesario examinar en detalle a la celda unidad, la cual contiene la información estructural deseada. La estructura molecular se puede determinar si se conoce la posición de todos los átomos en la celda unidad. La posición de un átomo o ión dentro de la celda unidad se puede describir por sus coordenadas fraccionarias. Con respecto al origen de la celda unidad, un átomo dentro de la celda unidad desplazado una distancia x de a , y de b y z de c se puede representar por sus coordenadas fraccionarias (x,y,z) . Esta forma de describir la posición de los átomos dentro de la celda unidad es igualmente aplicable a todos los sistemas cristalinos y tamaños de celdas. La ubicación de los átomos puede definirse en términos de vectores r_i , donde

$$r = xa + yb + zc \quad (2.15)$$

a , b y c son los vectores unidad de la celda y x , y y z son las coordenadas que especifican la ubicación de un punto en la celda unidad.

2.2.2.2 ÍNDICES DE MILLER

La forma más común de designar planos en una estructura cristalina es mediante los índices de Miller. Para una celda unidad tridimensional se requieren tres índices para designar un plano y se designan convencionalmente como h , k y l . Los índices de Miller para una familia particular de planos son (h,k,l) donde h , k y l son enteros positivos, negativos o cero. En el caso de una estructura tridimensional la obtención de los índices de Miller se puede hacer considerando los dos planos adyacentes de la red que cortan los ejes a , b y c en el origen y en la distancia más corta a lo largo de las direcciones de la celda. Los índices de Miller de esta familia de planos están dados por los recíprocos de las intercepciones fraccionarias a lo largo de cada dirección de la celda. El recíproco de la intercepción con la celda unitaria en la dirección a da h , en la dirección b da k y en la dirección c , da l . Para los planos que son paralelos a una de las direcciones de la celda la intercepción es infinito, y por tanto, el índice de Miller para este eje es $1/\infty=0$. La separación de los planos se conoce como el espaciamiento d y se representa normalmente por d_{hkl} .

2.2.2.3 LEY DE BRAGG

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

Las distancias entre los átomos o iones en los sólidos son típicamente de unos pocos cientos de picómetros (equivalente a pocos Angstroms), que son comparables con la longitud de onda producidos por el bombardeo de metales con electrones.

La difracción de rayos X de un sólido cristalino se puede ver al considerar la difracción de los puntos de una familia de planos, como se muestra enseguida:

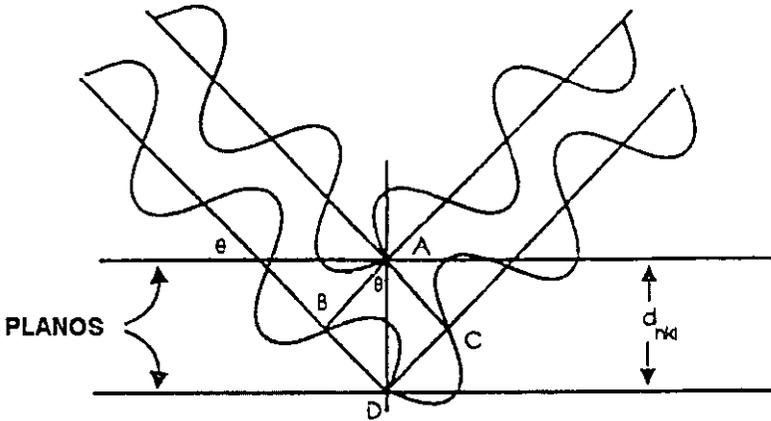


Figura 2.2 Derivación de la Ley de Bragg

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

$$BD + DC = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen} \theta = n\lambda \quad (2.16)$$

donde n es un entero y λ es la longitud de onda de los rayos X. La expresión $2d \text{sen} \theta = n\lambda$ se conoce como la ley de Bragg. Esta ecuación expresa el requerimiento de que los rayos difractados aparecen sólo a ciertos ángulos

discretos, cuando la radiación de una longitud de onda fija incide sobre los planos de un cristal cuyas distancias interplanares están dadas por d_{hkl} .

2.2.2.4 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS

Al resultado de la difracción de rayos X de un material, obtenido por el método de DRX de polvos, se le denomina difractograma. Este diagrama es producido por el arreglo cristalino de la muestra, y por tanto, cada compuesto químico presenta un diagrama distinto y único. Para identificar un compuesto, o mejor dicho, la fase o fases cristalinas de un compuesto, la lista de distancias interplanares obtenidas experimentalmente se compara con las tarjetas clasificadas (Powder Diffraction File ,PDF) del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S., actualmente sustituido por el International Center of Diffraction Data (ICDD)), que es un archivo que contiene más de 45000 datos de difracción de rayos X sobre diversos materiales clasificados y ordenados.

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un equipo SIEMENS D5000 con una radiación de cobre $CuK\alpha$ con una longitud de onda de 1.5406 Å, los difractogramas se tomaron en el intervalo de $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$.

2.2.3 TÉCNICAS DE DESORCIÓN Y REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

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 experimentará cambios físicos y/o químicos. Los intercambios de materia y/o energía con los alrededores están siempre involucrados en tales transformaciones y el análisis térmico permite detectarlos.

La temperatura característica a la cual ocurrirá un cambio en una muestra dada depende de la naturaleza del sistema en estudio (composición de la muestra y de la atmósfera que lo rodea), y de factores que afectan la cinética de transformación. Tales factores están relacionados con el arreglo usado para el

análisis térmico (flujo de los reactivos gaseosos, efectividad de la transferencia de masa y calor entre el sólido y los alrededores, programa de temperatura, etc.), mientras otros están relacionados con la muestra sólida (tamaño de partícula, estructura porosa, grado de dispersión en un material inerte, presencia de impurezas, cristalinidad, etc.).

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 con los alrededores, 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) fué desarrollada en 1963 por Amenomiya y Cvetanovic⁶⁴, y fué una extensión a polvos sólidos de la técnica de "Desorción instantánea" (Flash Desorption) de gases de filamentos metálicos calentados en alto vacío⁶⁵. En los estudios de TPD un sólido previamente equilibrado con un adsorbato en condiciones establecidas es sometido a un programa de incremento de temperatura y la cantidad de gas desorbido se monitorea continuamente.

La técnica de reducción a temperatura programada se propuso por primera vez en su forma actual por Roberson⁶⁶ en 1975. El catalizador se somete a un programa de incremento de temperatura, mientras una mezcla gaseosa reductora se le hace fluir (generalmente hidrógeno diluido en algún gas inerte). La rapidez de reducción se mide continuamente al monitorear la composición del gas reductor a la salida del reactor.

Una representación esquemática de un aparato de TPD-TPR se presenta en la figura 2.3. Este aparato es del tipo "flujo dinámico a través de un lecho fijo" y el progreso de la reacción es monitoreado por análisis continuo del gas efluyente, usando un detector de conductividad térmica (Katarómetro). Durante los

experimentos de TPD, la muestra sólida se barre con un gas inerte (Argón o Helio). En los trabajos de TPR, se usa una mezcla de gas reductora (Hidrógeno en aire o a veces en nitrógeno) y se seca justo antes de llegar al katarómetro. El progreso de la reacción se determina por el decremento en la concentración de hidrógeno del gas efluente.

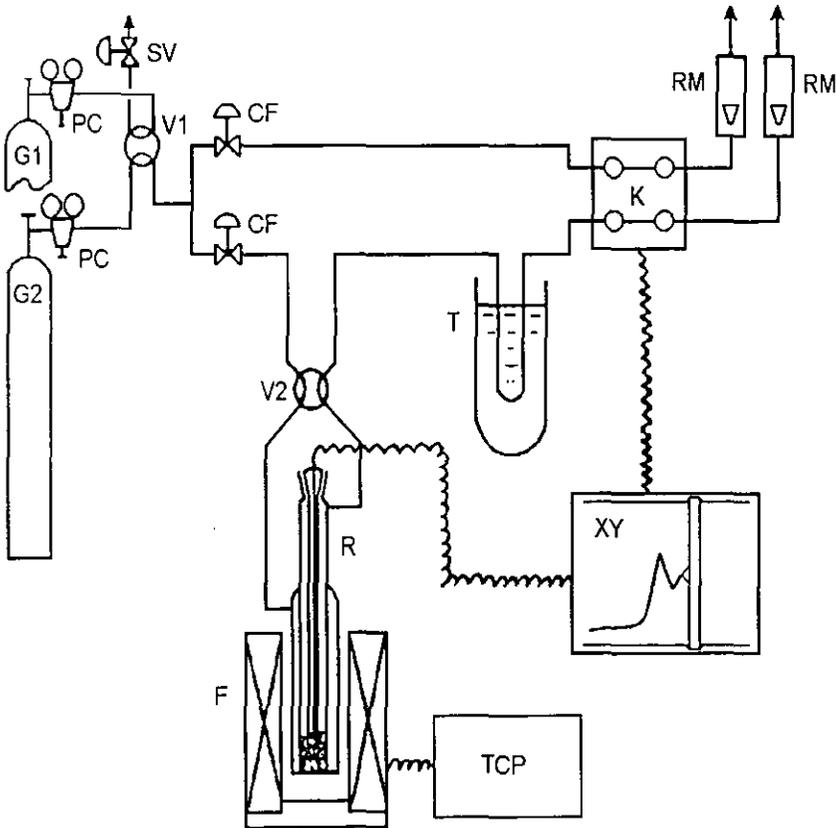


Figura 2.3 Equipo de TPD-TPR:

G1 y G2, cilindros de gas (1, gas puro; 2 mezcla reductora). V1, válvula de selección de gas; FC, controladores de flujo; V2, válvula de aislamiento del reactor; R, reactor de cuarzo; F, horno; TCP, programador controlador de temperatura; T, trampa; K, katarómetro; XY, registrador; RM, rotámetro.

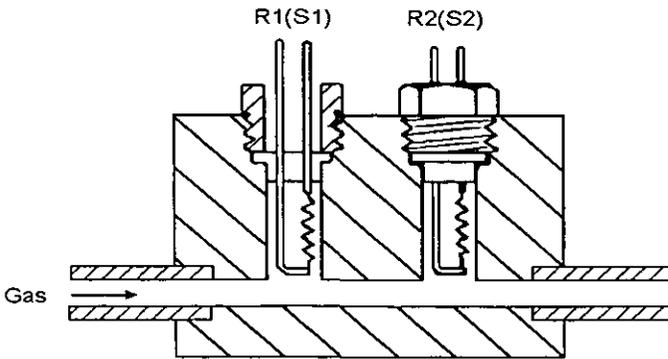
2.2.3.1 DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA (TCD)

En los experimentos de TPD o TPR, los gases efluentes se monitorean usando un detector de conductividad térmica, también llamado katarómetro. El principio básico del método es que el calor es transferido de un alambre caliente, situado en un gas, a una velocidad proporcional a la conductividad térmica del gas, manteniendo otros factores constantes.

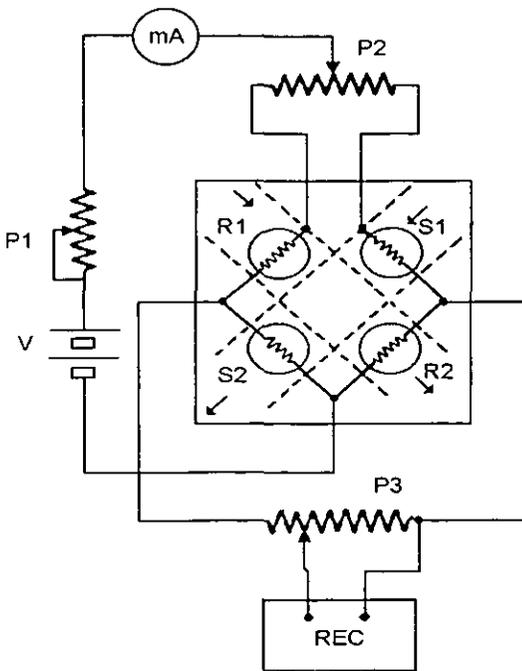
Un TCD típico se muestra en la figura 2.4. Este consiste de dos filamentos gemelos (figura 2.4a) montados axialmente en espacios que contienen el gas a analizar. Los espacios se encuentran en un bloque metálico, en contacto con la línea de gas. Uno de los filamentos esta en contacto con una corriente de gas de referencia (un gas no reactivo en TPR o un gas puro acarreador en TPD), mientras el segundo esta en contacto con el gas por analizar. Los filamentos están montados eléctricamente en un puente de Wheatstone, como se ilustra en la figura 2.4b. Los filamentos son calentados con una corriente eléctrica constante. La conductividad térmica del gas que rodea cada filamento es un factor que determina su temperatura y consecuentemente también su resistencia. Así una pequeña diferencia dx (fracción molar o fracción volumen) entre la referencia y los gases analizados resultarán en una diferencia de resistencias en el puente de Wheatstone; se medirá una diferencia de potencial, la cual esta dada por

$$v = K_s \cdot dx \quad (2.17)$$

donde K_s es la sensibilidad del katarómetro.



(a)



(b)

Figura 2.4 Detector de Conductividad Térmica.

2.2.3.2 TEORÍA DE TPD: MODELO DE LANGMUIR

El modelo teórico más simple que describe la adsorción química de un gas sobre un sólido es la isoterma de adsorción de Langmuir. Si se considera que ocurre una adsorción no disociativa (primer orden), el proceso de adsorción de un gas G en un sólido S puede ser considerado como una reacción química 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 entalpía de adsorción, ΔH_a , es independiente de la fracción de sitios de adsorción ocupados. También se supone que N y ΔH son independientes de la temperatura.

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

$$\frac{dN}{dt} = p \cdot k_{na} \cdot (N^* - N) - k_d \cdot N \quad (2.19)$$

donde p es la presión del adsorbato sobre el sólido y k_{na} y k_d son la constante cinética de adsorción y desorción, respectivamente. La constante k se deriva de la teoría cinética de los gases:

$$k = \sigma \cdot (2 \cdot \pi \cdot M \cdot R \cdot T)^{1/2} \quad (2.20)$$

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 de los gases [$\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$], y T la

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

$$P = C \cdot R \cdot T \quad (2.21)$$

La constante ka 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, ka obedecerá una ecuación de Arrhenius:

$$ka = Aa \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right) \quad (2.22)$$

donde Aa es el factor de entropía y Ea la energía de activación del proceso de adsorción. Similarmente, la constante cinética kd está relacionada con la temperatura como sigue:

$$kd = Ad \cdot \exp\left(\frac{-Ed}{R \cdot T}\right) \quad (2.23)$$

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

$$\Delta Ha = Ea - Ed \quad (2.24)$$

La ecuación 2.19 expresa la rapidez global de adsorción-desorción como un balance entre dos procesos competitivos: el proceso de adsorción, el cual se supone proporcional al número de sitios vacantes (N^*-N) (adsorción de primer orden), y el proceso de desorción, proporcional al número de moléculas adsorbidas N (desorción de primer orden). La adsorción de primer orden corresponde generalmente a adsorción no disociativa. El caso de adsorción disociativa, resulta en adsorción de segundo orden.

En el curso de una investigación de TPR, la cantidad medida es la concentración del adsorbato en el gas acarreador. En el caso de un reactor ideal (en el cuál no existen gradientes axiales o laterales), C se relaciona a la rapidez de adsorción por la ecuación

$$C = -\frac{S}{F} \cdot \frac{dN}{dt} \quad (2.25)$$

Donde S es el área específica (cm^2/g) del sólido y F el flujo específico del gas acarreador [$\text{cm}^3 \text{ STP}/(\text{s}\cdot\text{g})$]. Combinando las ecuaciones 2.19 y 2.25, se obtiene la siguiente ecuación:

$$C(t) = \frac{SNk_d}{F + S\sigma(RT/2\pi M)^{1/2} n_a(N^* - N)} \quad (2.26)$$

Si el experimento de TPD se conduce bajo una velocidad de calentamiento lineal, la temperatura T esta dada por

$$T = T_0 + \beta T \quad (2.27)$$

Donde β es la velocidad de calentamiento (K/s) y T_0 la temperatura inicial de la corrida.

Se acostumbra expresar la fracción ocupada de los sitios de adsorción en términos del cubrimiento superficial θ :

$$\theta = \frac{N}{N^*} \quad (2.28)$$

Combinando las ecuaciones 2.25 a las 2.28 y expresando el resultado como una función de la temperatura, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$C(T) = \frac{SN \cdot \theta \cdot Ad \cdot e^{(-E_d/RT)}}{F + SN \cdot (1 - \theta) \cdot \sigma \cdot (RT/2\pi M)^{1/2} \cdot A_a \cdot e^{(-E_a/RT)}} \quad (2.29)$$

$$\frac{d\theta}{dT} = -\frac{F}{S \cdot \beta \cdot N^*} C(T) \quad (2.30)$$

Estas ecuaciones son equivalentes a las desarrolladas por Cvetanovic y Amenomiya⁶⁷. A partir de ellas, estos autores desarrollaron un procedimiento analítico que permite la deducción de los parámetros cinéticos del proceso de desorción, o la entalpía de adsorción, en los siguientes casos límite: (1) El flujo F es más grande que SN*ka(1-θ), así que prácticamente no ocurre readsorción (control cinético) y (2) F es mucho más pequeño que el numerador, por lo que la muestra esta en equilibrio con el gas vecino (control termodinámico).

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. Desafortunadamente, un tratamiento matemático general de la difusión en los poros de un sólido es extremadamente difícil. Cvetanovic y Amenomiya⁶⁷ 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 mostrará un máximo con la temperatura y/o el tiempo. En condiciones ideales (es decir, cuando no existe readsorción 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 (TM) está relacionada con la energía de activación de desorción (E_d)⁶⁸⁻⁷⁰.

$$2 \cdot \log TM - \log \beta = \frac{E_d}{2.303 \cdot R \cdot TM} + \log \left(\frac{E_d \cdot am}{R \cdot Ko} \right) \quad (2.31)$$

En la cual β es la razón de incremento lineal de temperatura, am la cantidad adsorbida a saturación, y Ko el factor preexponencial en la expresión de rapidez de desorción. Cuando se varía β , Tm cambiará y una gráfica de $2\log TM - \log \beta$ contra $1/T$ 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 finito⁶⁸.

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

2.2.3.3 TEORÍA DE TPR

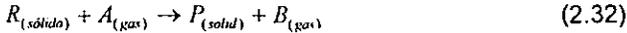
En los experimentos de TPR ocurre una reacción gas-sólido. Estas reacciones son procesos complejos que se pueden descomponer en una sucesión de pasos:

- 1.- Transporte del gas reactivo a través de la interface gas sólido (difusión)
- 2.- Adsorción del reactivo gaseoso.
- 3.- proceso Interfacial (reacción).
- 4.- Desorción del producto gaseoso.
- 5.- Transporte del producto gaseoso fuera de la interfase sólido-gas (difusión).

En principio, cada uno de estos pasos puede controlar la velocidad global del proceso. Sin embargo sólo se presentará brevemente lo relacionado al paso 3 (reacción superficial).

Muchos mecanismos han sido propuestos para los procesos de reacciones interfaciales gas-sólido. Pero los más relevantes para los estudios catalíticos son: reacción controlada por las fronteras de fase, reacción controlada por nucleación y especies reactivas en solución sólida en una matriz inerte.

Considerando la siguiente reacción gas-sólido:



En el caso de un flujo ideal a través de un reactor de lecho fijo (flujo pistón), la diferencia en concentración (ΔC) de A, entre la entrada y la salida del reactor, estará relacionada con la rapidez de reacción como sigue:

$$\Delta C = \frac{m}{F} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad (2.33)$$

Donde F [$\text{cm}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$] es el flujo específico de la mezcla reaccionante, m es el consumo molar específico y α es la fracción de sólido reactivo convertido. En adelante se simplificará el problema suponiendo que ΔC se puede despreciar respecto a C (la concentración nominal de la mezcla de reacción) y que la velocidad de reacción de la reacción inversa es despreciable (reacción irreversible).

2.2.3.3.1 REACCIÓN CONTROLADA POR FRONTERAS DE FASE

Este modelo supone que la reacción es proporcional al área específica del sólido que no ha reaccionado. Por tanto, la rapidez de reacción esta dada por una partícula individual, esto es:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_s \quad (2.34)$$

Donde k es la constante cinética [$\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$] y S es el área específica de la partícula que no ha reaccionado por unidad de peso del reactivo inicial.

Para una conversión dada α , y S están relacionadas con el área específica del reactivo inicial S_0 , de la siguiente manera:

$$S = S_0(1 - \alpha)^{(n-1)/n} \quad (2.35)$$

Donde n representa el número de direcciones independientes a lo largo de la cual la interfase de reacción se mueve a través del bulk del sólido. Si la razón de incremento de temperatura es lineal (Ec. 2.27) y suponiendo que la constante cinética obedece la ley de Arrhenius, a partir de las ecuaciones 2.33 y 2.34 se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{S_0 A}{\beta} (1 - \alpha)^{2/3} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.36)$$

$$\Delta C = \frac{m\beta}{F} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (2.37)$$

Donde E es la energía de activación del proceso interfacial y A es el factor preexponencial.

2.2.3.3.2 REACCIÓN CONTROLADA POR NUCLEACIÓN

La rapidez de una reacción gas-sólido esta controlada a veces por la formación de una primera pequeña cantidad de producto sólido. Estos casos se refieren como "reacciones controladas por nucleación". Un caso es la reducción de catalizadores de óxido de níquel. En este modelo se supone que el reactivo sólido consiste en un gran número de partículas idénticas de tamaño h .

Cada partícula individual se convierte tan pronto como se desarrolla un núcleo de producto sólido. Se supone también que la probabilidad de que aparezca un núcleo de una partícula individual en un intervalo de tiempo dado es independiente del tiempo, y se supone que depende de la temperatura de acuerdo a la ley de Arrhenius. La probabilidad de formación de núcleos en una partícula individual depende de su tamaño. En el caso de las reacciones gas-sólido, el núcleo tiene la misma posibilidad de aparecer sobre toda la interface gas-sólido; la probabilidad de nuclear de una partícula individual será por lo tanto proporcional a su área específica (esto es, a h^2). Esto se representa en la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_n h^2 \cdot (1 - \alpha) \quad (2.38)$$

Donde α es la fracción de partículas convertidas y K_n (cm^2/s) es la constante cinética del proceso de nucleación. Con un tratamiento completamente similar al de la sección anterior (2.2.3.3.1) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{h^2 A}{\beta} (1 - \alpha) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.39)$$

Se puede usar la ecuación 2.39 junto con la ecuación 2.37 para predecir curvas de TPR. Existen dos diferencias principales entre las ecuaciones 2.36 y 2.39: (1) la primera potencia en el factor $(1 - \alpha)$ (en lugar de la potencia $2/3$) lo que afecta la forma de las curvas; (2) Al incrementar el tamaño de partícula, h , se incrementa la rapidez de reacción y por tanto una disminución de la temperatura de máximo de pico. Esto se debe a que el factor preexponencial aparente es proporcional a h^2 .

2.2.3.3.3 ESPECIES REACTIVAS EN UNA SOLUCIÓN SÓLIDA EN UNA MATRIZ INERTE

Un ejemplo de esta situación es la reducción de iones de metales de transición en zeolitas. Otros sistemas como aluminatos de metales de transición pueden comportarse de manera similar cuando se reducen con hidrógeno. El punto de partida de este modelo es el mismo que el modelo de frontera de fase (sección 2.4.4.1). Sin embargo, en este caso el área específica de la partícula reactiva, S_0 , no cambia durante la reacción. En vez de eso, la rapidez de reacción disminuye progresivamente debido a la desaparición de las especies reactivas. Una manera simple de expresar esto es hacer la rapidez de reacción proporcional a la concentración a un tiempo dado de las especies reactivas, X (mol/cm^3).

$$\frac{d\alpha}{dt} = kS_0X \quad (2.40)$$

Si X_0 es la concentración inicial de las especies activas, se tiene

$$X = X_0(1 - \alpha) \quad (2.41)$$

Combinando las ecuaciones 2.40 y 2.41 e introduciendo la relación lineal de incremento de temperatura a través de la ecuación 2.27 se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{X_0 S_0 A}{\beta} (1 - \alpha) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.42)$$

Formalmente la ecuación 2.42 es idéntica a la 2.39 que describe el proceso controlado por nucleación. Sin embargo, el factor preexponencial aparente en la ecuación 2.42 es proporcional a S_0 , así que, un incremento en el tamaño de partícula resultará en un incremento en la temperatura de máximo de pico, como sucedió en el caso de la reacción controlada por fronteras de fase.

2.2.4 ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA

La interacción de la luz con partículas catalíticas es y ha sido muy utilizada como la principal herramienta en la caracterización de catalizadores. La Espectroscopía de Reflectancia Difusa cubre las regiones del espectro de infrarrojo cercano (NIR), visible y ultravioleta (UV) y se pueden estudiar, en principio, propiedades del seno y de la superficie de los catalizadores. Para poder hacer análisis cuantitativo se requiere una teoría de la interacción de la luz con un medio que absorbe, emite y dispersa.

La tabla 2.5 resume las propiedades y componentes del soporte y la fase adsorbida que pueden estudiarse por DRS. El intervalo de frecuencia es de 5000 a 50,000 cm^{-1} . En dicho intervalo la información acerca de las propiedades de los catalizadores se puede obtener de transiciones vibracionales y electrónicas en moléculas adsorbidas, de transiciones electrónicas dentro de orbitales "d" de iones de metales de transición, de transiciones electrónicas entre ligandos e iones de metales de transición y de transiciones electrónicas que involucran defectos y el "band gap" de los catalizadores. El "band gap" es la diferencia en energía entre la banda de conducción y la banda de valencia y se presenta como una absorción continua empezando en una frecuencia característica y se extiende a números de onda mayores.

Tabla 2.5 Propiedades de los catalizadores que se pueden estudiar por DRS.

Seno (bulk) y Superficie	Intervalo de número de onda	Fase adsorbida	Intervalo de número de onda
Band gap	UV 30,000 a 50,000 cm^{-1}	Iones de metales de transición	NIR, visible, UV 5000 a 50,000 cm^{-1}
Defectos	UV 30,000 a 50,000 cm^{-1}	Moléculas con grupos Cromofóricos	UV, visible 14,000 a 50,000 cm^{-1}
Iones de metales de transición	NIR, visible, UV 5000 a 50,000 cm^{-1}	Sobretonos vibracionales y bandas de combinación	NIR 5000 a 14,000 cm^{-1}

2.2.4.1 TEORÍA

Las dimensiones de las partículas catalíticas son comparables a la longitud de onda. Esto hace imposible distinguir los fenómenos de reflexión, refracción y difracción: la luz es dispersada. En DRS la intensidad de la luz dispersada a una longitud de onda dada de un grosor "infinitamente delgado" de una capa de un catalizador estrechamente empacado se compara con la dispersión de una capa infinitamente delgada de una referencia no absorbente (blanco). La proporción de la intensidad de la luz dispersada por el catalizador a aquella de la referencia se registra como una función de la longitud de onda. Esto constituye el espectro de reflectancia difusa. Existen dos formas de iluminar la muestra y la referencia. En el primer modo, un rayo de luz dispersada golpea directamente en forma perpendicular en la muestra y en la referencia. La primera capa de partículas orientadas al azar dispersa la luz en todas direcciones, independientemente del ángulo de incidencia, y garantiza la iluminación difusa de las otras partículas. La luz dispersada de la muestra y la referencia se colecta en una esfera de integración y se detecta mediante una celda de Sulfuro de Plomo (NIR) o un multiplicador (UV-Visible) en la parte superior de la esfera de integración. Dado que la esfera de integración puede dispersar la luz y no absorberla, se cubre perfectamente con una capa fina. En el segundo modo de operación la muestra y la referencia se iluminan con radiación difusa no dispersada, su carácter difuso se garantiza por la esfera de integración. En principio, las mediciones de luminiscencia de las muestras no ofrecen dificultades. En el modo 1 se obtiene el espectro de absorción, mientras que en el modo 2 se registran absorción y luminiscencia. Mediante substracción se obtiene el espectro de luminiscencia.

Los espectros experimentales contienen una parte de absorción y una parte de dispersión. Para partículas estrechamente empacadas el rayo de luz se somete a una múltiple dispersión en un gran número de partículas. Si al mismo tiempo, se dan las relaciones de fase e interferencias entre los rayos de luz dispersada, se hace imposible una solución general cuantitativa al problema de múltiple dispersión. Existen dos aproximaciones. En la aproximación del continuo (por

mucho la más popular) no se toman en cuenta las características de las partículas individuales. En la aproximación estadística se caracterizan las partículas individuales. La validez de esta aproximación depende de la exactitud con la cual se puedan caracterizar dichas partículas.

La teoría más popular, la del continuo, es la teoría de Schuster-Kubelka-Munk (SKM). El Flux I de iluminación monocromática difusa y el flux J de luz difusa dispersada se aproximan a dos fluxes opuestos, perpendiculares a la superficie de una película infinitamente delgada de catalizador. La ecuación de Schuster-Kubelka-Munk (SKM) es:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (2.43)$$

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

R_{∞} se obtiene directamente del espectrómetro. K y S son los coeficientes de absorción y dispersión de la ecuación de Schuster-Kubelka-Munk (SKM), respectivamente, y son característicos del sistema en investigación. El coeficiente real de absorción, α_{ν} , y el coeficiente real de dispersión, σ_{ν} , a la frecuencia ν están relacionados con K y S como sigue:

$$\alpha_{\nu} = \eta K \quad \text{y} \quad \sigma_{\nu} = \chi S \quad (2.44)$$

Combinando las ecuaciones 2.43 y 2.44 se tiene

$$\frac{\alpha_{\nu}}{\sigma_{\nu}} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\eta}{\chi} \quad (2.45)$$

Las ecuaciones 2.44 y 2.45 fueron desarrolladas por Klier^{71,72}. Generalmente la proporción η/χ es constante e igual a 3/8 para valores de K/S entre 0 y 0.3. Para

muestras fuertemente absorbentes ($K/S > 0.3$ o $R_{\infty} < 0.5$) (η/χ) decrece. Así a bajas concentraciones de centros absorbentes la ecuación SKM es una buena representación del espectro de absorción.

Los espectros de soportes y catalizadores se tomaron en el intervalo de longitud de onda de 200 a 2500nm, tomando como referencia BaSO_4 para los soportes y para los catalizadores el soporte correspondiente. El análisis se efectuó en un espectrómetro Cary 500 UV-VIS-NIR.

2.2.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) fue el mítico científico Indio que dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares, su interés en el fenómeno de dispersión de luz se inspiró en los trabajos de Rayleigh.

En un viaje a Europa en el S.S. Narkunda en 1921, RAMAN hizo los primeros observaciones que, según los historiadores, dieron paso a su descubrimiento histórico. Al contrario del postulado de RAYLEIGH⁷³, de que el color "azul intenso del mar... es simplemente el azul del cielo visto en reflexión...", RAMAN realizó un experimento sencillo donde pudo demostrar que el color azul del agua procedía de un fenómeno propio, más tarde explicado como la dispersión de la luz por las moléculas del agua⁷⁴.

En 1923, mientras estudiaba la dispersión de luz en agua y alcoholes purificados, uno de sus estudiantes observó que un rayo de luz solar, filtrado y pasado por el líquido, cambiaba de color. Este efecto se describió como una "fluorescencia débil"⁷⁵, pero el hecho de no poder eliminar dicha fluorescencia mediante purificación de los líquidos fue el indicio fundamental de que el fenómeno era una propiedad característica de la sustancia. Durante los 5 años siguientes, se realizaron estudios meticulosos de un gran número de líquidos aromáticos, alifáticos e inorgánicos. Como consecuencia de las observaciones, RAMAN y KRISHNAN proclamaron, en su famoso artículo de Nature en 1928⁷⁶, el descubrimiento experimental de "un nuevo tipo de radiación secundaria", una radiación que fue predicha teóricamente por SMEKAL en 1923⁷⁷. Casualmente, el

descubrimiento fue anunciado casi simultáneamente por LANDSBERG y MANDELSTAM en Rusia⁷⁸, pero debido a la evidencia sistemática y altamente detallada presentada por el grupo Indio, RAMAN recibió el Premio Nobel en 1930, y su nombre quedó asociado al fenómeno y a la técnica espectroscópica que se desarrollaría en los años siguientes. Se puede encontrar un relato fascinante sobre el descubrimiento del efecto Raman en la referencia⁷⁹.

Durante la concesión a RAMAN de la Medalla Hughes, también en 1930, RUTHERFORD⁸⁰ dijo que el descubrimiento debía estar "entre los mejores... en la Física experimental de la última década" y que "... resultaría (ser) de mucha potencialidad...". Dichas palabras proféticas se han verificado profusamente. En la década posterior a su descubrimiento se publicaron internacionalmente más de 2,000 artículos sobre el efecto Raman, y en la actualidad se estima que puede encontrarse más de 30,000 artículos originales en la literatura. HERZBERG, que escribió un libro clásico en el campo en 1945⁸¹ recibió el Premio Nobel de Química en 1971 por sus contribuciones a la espectroscopía, solo un año después de la muerte de C.V.RAMAN.

Los óxidos de los metales del grupo VIb (Cr, Mo, W) y los óxidos de Vanadio, Renio y Niobio, soportados en un material de alta área específica como Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 y algunos otros tienen importancia industrial como catalizadores para varias reacciones⁸². Estos materiales suelen denominarse catalizadores de monocapa basados en un modelo estructural que supone una distribución del óxido activo sobre la superficie del soporte. Estos catalizadores han sido investigados por una variedad de técnicas con el objeto de determinar la naturaleza de las especies superficiales y de estudiar el ambiente de coordinación de los centros metálicos activos. Con las espectroscopías electrónicas se obtienen bandas anchas y los espectros son menos informativos que los espectros vibracionales. Como los espectros vibracionales reflejan tanto las propiedades del adsorbato (moléculas/complejos) como un todo y las características principales de los distintos enlaces químicos, este método ofrece la más completa información posible de las perturbaciones sufridas por una molécula o complejo en contacto con una superficie.

Dentro de las técnicas espectroscópicas vibracionales diferenciales conocidas, la espectroscopia laser Raman (LRS) juega un papel muy importante en la caracterización estructural de catalizadores de óxidos metálicos soportados. Esto se debe a su amplia aplicabilidad en la caracterización de moléculas y polímeros en estados cristalinos o amorfos. Además, puede utilizarse en la caracterización de soluciones acuosas precursoras gracias a la pequeña eficiencia dispersora del agua como solvente. En un número creciente de estudios la espectroscopia Raman se aplica "in Situ" en condiciones de reacción (esto es, altas temperaturas y atmósferas de gas reactivo). La pequeña sección transversal dispersora Raman de SiO_2 y Al_2O_3 de alta área específica, generalmente no produce espectros Raman intensos, mientras que en Infrarrojo las fuertes bandas de absorción de estos óxidos obscurecen los diagnósticos vibracionales de las especies superficiales. Por lo que, usando espectroscopia Raman, los modos de vibraciones internas fundamentales de óxidos metálicos soportados en Silica, Alúmina y otros soportes se pueden monitorear por debajo de los 50 cm^{-1} y asignarse a simetrías moleculares y configuraciones específicas.

En general, la síntesis de los catalizadores industriales de metales soportados sigue una ruta en la cual el soporte se impregna con una solución acuosa del componente activo (esto es, con heptamolibdato de amonio). Posteriormente los materiales se secan alrededor de 400 K y se calcinan a temperaturas cercanas a 800 K. Se puede continuar con pasos de reducción o sulfuración por ejemplo para los catalizadores de hidrodesulfuración (HDS).

Existen diversos factores que pueden modificar los espectros obtenidos en una investigación espectroscópica Raman, en el caso específico de los catalizadores $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ se pueden señalar los siguientes; la carga de Molibdeno, el pH de la solución impregnante, el método de impregnación y el precursor, los tratamientos térmicos (temperaturas de secado y calcinado), presencia de impurezas y condiciones de reducción/sulfuración, principalmente.

La tabla 2.6 que contiene las frecuencias de las especies de molibdeno soportados en alúmina en estado hidratado y deshidratado. Además de la figura 2.5 que resume las estructuras del sistema $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 2.6 Asignación de bandas de catalizadores
de Molibdeno soportado en Alúmina¹⁰⁹

	Estado hidratado		Estado deshidratado
Asignación	Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación	Frecuencia (cm ⁻¹)
Monomolibdato	900, 300	especies MonoOxo	1010
Dimolibdato	920-910	especies Dioxo	990-970
Polimolibdato	940, 600-500, 200	Polimolibdato	960, 870, 360
MoO ₃	995, 820, 665		

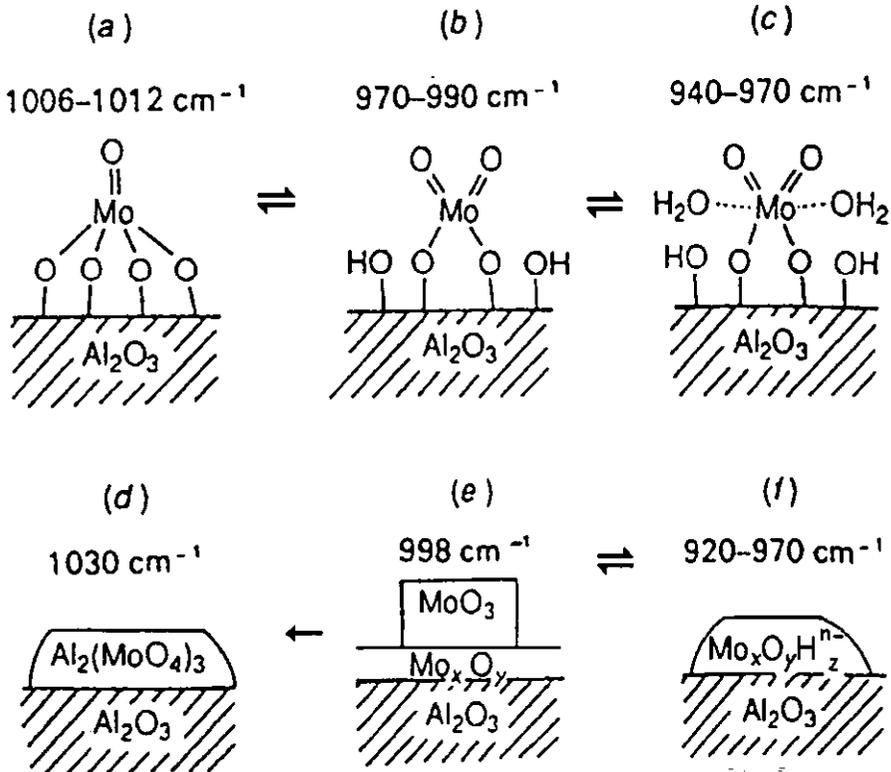


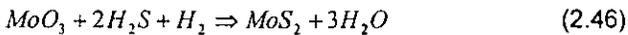
Figura 2.5 Estructuras del sistema MoO₃/Al₂O₃. (a)-(c) Muestras de baja concentración; (d) muestras de alta concentración. (a) calcinada, (b) poco expuesta a H₂O, (c) altamente expuesta a H₂O. (d) alta temperatura, (e) calcinada, y (f) expuesta a H₂O¹¹⁰.

Los espectros Raman de las muestras se tomaron a condiciones ambientales en un equipo Nicolet 950FT con un detector de InGaAs y fuente de láser Nd-YAG

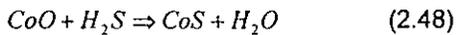
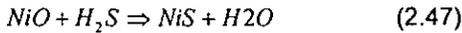
2.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

2.3.1 ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Antes de poner a prueba los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración se necesita sulfurarlos para dar lugar a la formación de la fase activa (sulfuro metálico), en el caso del molibdeno ocurre una reducción de Mo(VI) en MoO₃ a Mo(IV) en MoS₂, de acuerdo a la siguiente reacción:



En el caso de los promotores, Níquel y Cobalto, presentes como óxidos (NiO y CoO), también se sulfuran, como sigue:



El procedimiento experimental utilizado es el siguiente:

Se pesa la cantidad de catalizador a utilizar, en este caso se usaron siempre 0.18 g de catalizador. Posteriormente se depositan en un reactor de vidrio con plato poroso. Se coloca el reactor en un equipo que consta de una línea en la que se pueden hacer pasar gases, un horno con controlador de temperatura y un termopar. Se hace pasar una corriente de nitrógeno, alrededor de 20 ml/min, al mismo tiempo que se inicia el calentamiento con una velocidad de 10°C/min aproximadamente y se mantienen estas condiciones hasta que se alcanza la temperatura de 150°C. Una vez alcanzada esta temperatura se alcanza el flujo de nitrógeno por uno de una mezcla sulfhídrico/hidrógeno (H₂S/H₂, 205 vol) de 20 ml/min y se continua calentando hasta alcanzar 400°C, ya que se llega a esta

temperatura se mantiene así por cuatro horas. Al final de este lapso se suspende el calentamiento para dejar enfriar y se vuelve a pasar la corriente de nitrógeno. Después de esto el catalizador, ahora sulfurado, está listo para cargarse al reactor.

2.3.2 REACCIÓN DE HDS DE DBT.

La reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se realizó en un reactor intermitente (Batch). La mezcla de reacción fue una solución de dibenzotiofeno en hexadecano con un contenido de azufre de 0.26%. En cada experimento se usaron 40 ml de esta solución.

El procedimiento de reacción fue el siguiente:

Se carga el reactor con la solución de dibenzotiofeno en hexadecano y se agrega el catalizador ya sulfurado, se cierra el reactor y se presuriza con hidrógeno a una presión de 750 lb/in². Se revisa que el reactor no tenga fugas y se procede a colocarlo en la canastilla de calentamiento y a conectarle los adimentos necesarios (conexión del termopar, mangueras de entrada y salida de agua de enfriamiento, tubo tomador de muestra). Hecho lo anterior el reactor se calienta hasta 300°C y se mantiene a esta temperatura durante todo el experimento (8 horas). Se toman pequeñas cantidades de muestra cada hora para seguir el curso de la reacción. Los resultados se analizan mediante cromatografía de gases.

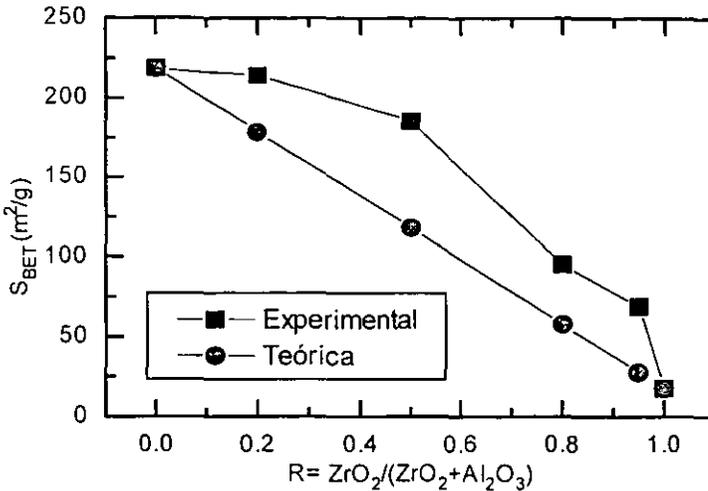


Figura 3.1 Área específica de los soportes mixtos.

Para las muestras Al-Zr(0.0), Al-Zr(0.2) y Al-Zr(0.5) la distribución de poros por tamaño se ilustra en la figura 3.2, en la que se puede ver el cambio en la estructura porosa en función de la composición del soporte, en estas muestras domina la parte proporcionada por la alúmina, ya que su distribución de poros es muy parecida. Una diferencia es que el promedio del tamaño de los poros disminuye ligeramente en los óxidos mixtos. Los óxidos mixtos ricos en ZrO_2 presentan una distribución de poros bimodal, con poros parecidos a los de la alúmina (alrededor de 40\AA) y a los de la zirconia (alrededor de 400\AA). La distribución de poros por tamaño para las muestras Al-Zr(0.8), Al-Zr(0.95) y Al-Zr(1.0) se presentan en la figura 3.3.

La muestra Al-Zr(0.95) presenta el mínimo valor de volumen total de poros de la serie de soportes sol-gel, mientras que su promedio de diámetros de poro es muy parecido al de Alúmina pura. Lo anterior obedece a que la alúmina presente tapa los poros de la zirconia y esto resulta en una disminución del volumen total de poros respecto al de la zirconia pura. Esto se puede comprobar con la distribución de tamaños de poro de la figura 3.3, en la que se observan poros centrados en 38\AA y no se observan poros atribuibles a ZrO_2 .

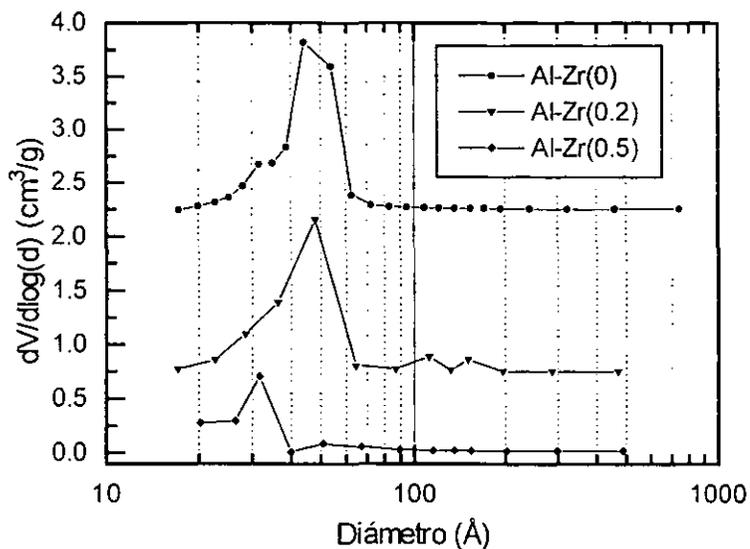


Figura 3.2 Distribución de tamaño de poros Al-Zr(0.0), Al-Zr(0.2) y Al-Zr(0.5)

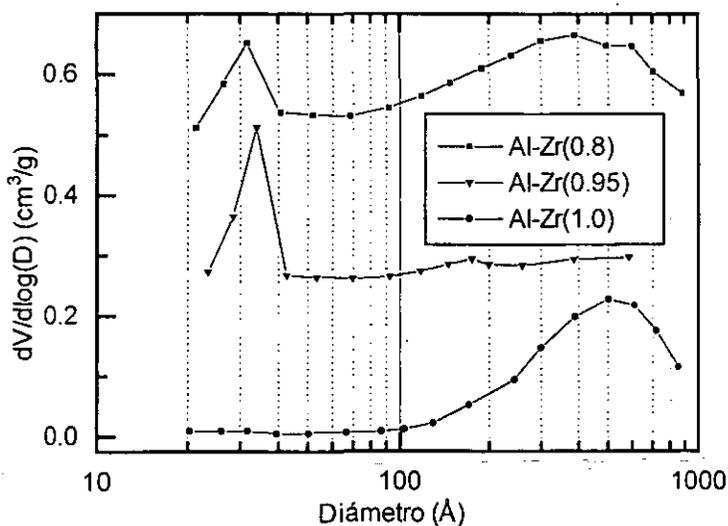


Figura 3.3 Distribución de tamaño de poros Al-Zr(0.8), Al-Zr(0.95) y Al-Zr(1.0)

La isoterma de adsorción de Nitrógeno en la Alúmina, (figura 3.4), presenta histéresis, es decir, la adsorción y desorción de nitrógeno siguen diferentes trayectorias, es decir, los poros se llenan y se vacían a distintas presiones. La isoterma de adsorción de la alúmina es del tipo IV, con un lazo de histéresis tipo E, según la clasificación de De Boer⁵⁸. Esta forma de histéresis se atribuye a materiales con poros no uniformes y el lazo de histéresis se asocia con el proceso de condensación capilar. Las isothermas del tipo IV se obtienen en sólidos mesoporosos

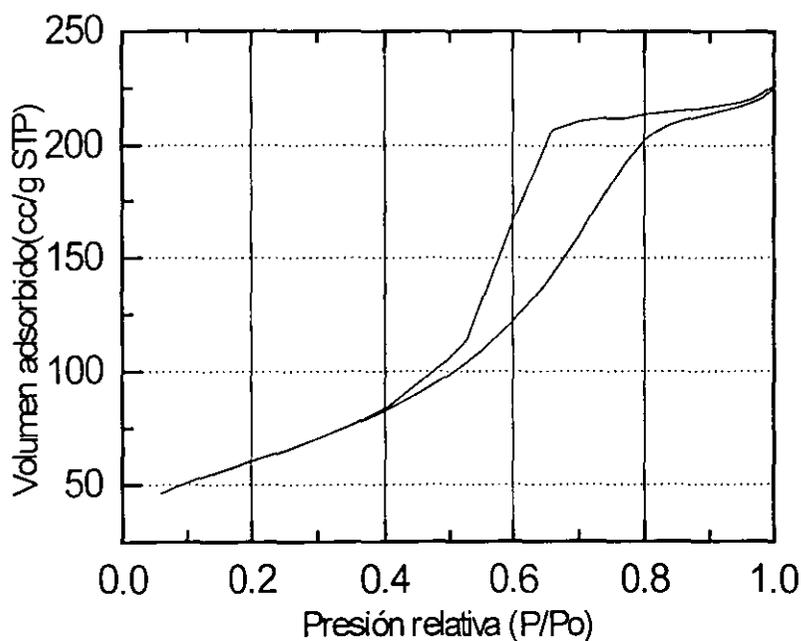


Figura 3.4 *Isoterma de adsorción/desorción de N₂ en Al₂O₃.*

El óxido de zirconio presenta una isoterma de adsorción que puede también clasificarse como de tipo IV, pero con un lazo de histéresis distinto, que se presenta a valores de presión relativa, P/P_0 , entre 0.85 y 0.98, mayores que en el caso de la alúmina, lo que indica que sus poros son de mayor diámetro. La histéresis que presenta la zirconia es de tipo A. La isoterma de adsorción para zirconia pura se muestra en la figura 3.5.

En el caso de los óxidos mixtos Al-Zr(0.2) y Al-Zr(0.5) se tienen isotermas de adsorción muy parecidas a las de la alúmina, mientras que las muestras Al-Zr(0.8) y Al-Zr(0.95) dan origen a isotermas de adsorción que presentan características tanto de alúmina como de zirconia, semejándose más a la isoterma de ZrO_2 pura al aumentar R.

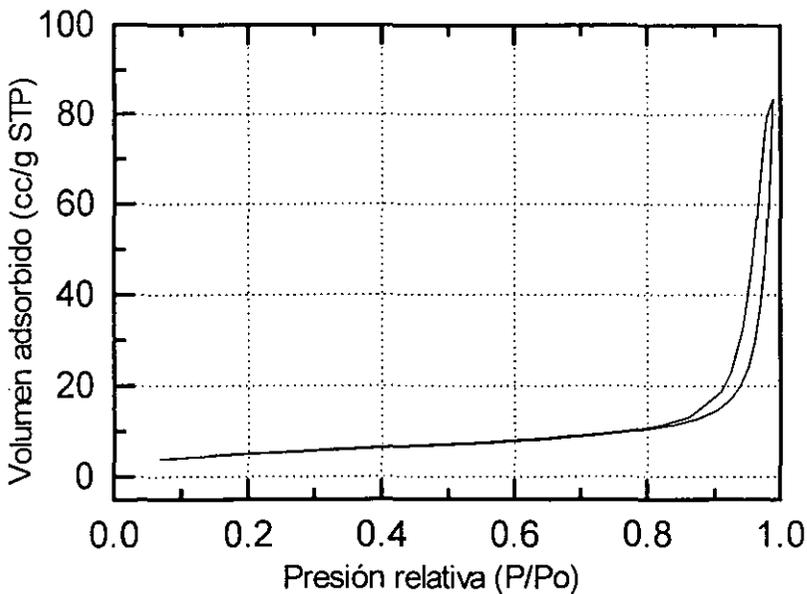


Figura 3.5 *Isoterma de adsorción/desorción de N_2 en ZrO_2 .*

3.1.2 SOPORTES PREPARADOS POR IMPREGNACIÓN

Para preparar soportes de alúmina recubiertos con zirconia, se partió de alúmina obtenida por calcinación de "Catapal B" a 700°C por 4 horas con una velocidad de calentamiento de 2.5°C/min. Al material obtenido se le determinó el volumen de impregnación que resultó de 0.76 ml/g. Para la impregnación se utilizó propóxido de zirconio, agregando las cantidades necesarias para obtener óxidos mixtos con 10, 20 y 30% en peso de ZrO₂. La tabla siguiente contiene las propiedades texturales de estos materiales obtenidas por fisisorción de nitrógeno.

Tabla 3.2 Propiedades texturales de soportes preparados por impregnación.

soporte	S _{BET} Real (m ² /g)	S _{BET} Teo (m ² /g)	DPP* (Å)	Vol. de poros (cm ³ /g)
Zr(0)-Al	247	247	60	0.545
Zr(10)-Al	225	222	62	0.503
Zr(20)-Al	192	198	57	0.420
Zr(30)-Al	149	173	55	0.310

* diámetro promedio de poros.

Considerando que el óxido de zirconio prácticamente no aporta superficie, sino que sólo recubre la superficie ya existente, se puede calcular el área teórica (columna 3, tabla 3.2). Estos resultados indican que conforme se incrementa la carga de ZrO₂, hasta un 30% de ZrO₂, el área específica real decae por debajo del valor de la teórica, lo que seguramente se debe al taponamiento de poros por parte de la zirconia, ya que el volumen de poros disminuye bastante. La distribución de poros por tamaño se puede ver en la figura 3.6. La tendencia que en ella se puede observar es la disminución de la cantidad de poros conforme se incrementa la cantidad de ZrO₂, pero la distribución de los poros casi no cambia. Un óxido de zirconio puro, preparado en las mismas condiciones no cuenta con un buen sistema poroso. La mayoría de sus poros aparecen a valores más altos (cerca de 300 Angstroms). En las muestras preparadas con el método de preparación por impregnación no hay evidencia de poros más allá de 200Å en los

soportes mixtos. Esto podría ser un indicio de que la zirconia esta recubriendo bien la superficie de la alúmina, que no se está aglomerando como una fase separada, pero también se puede notar que conforme se incrementa la cantidad de ZrO_2 se obstruye el sistema poroso de la alúmina.

Por el método de sol-gel si se pudo detectar un sistema poroso bimodal, representado tanto por la alúmina, como por la zirconia. Pero hay que señalar que en dicho método se manejaron cantidades mayores de zirconia y que lo lógico sería obtener óxidos mixtos estrechamente mezclados en vez de óxidos recubiertos.

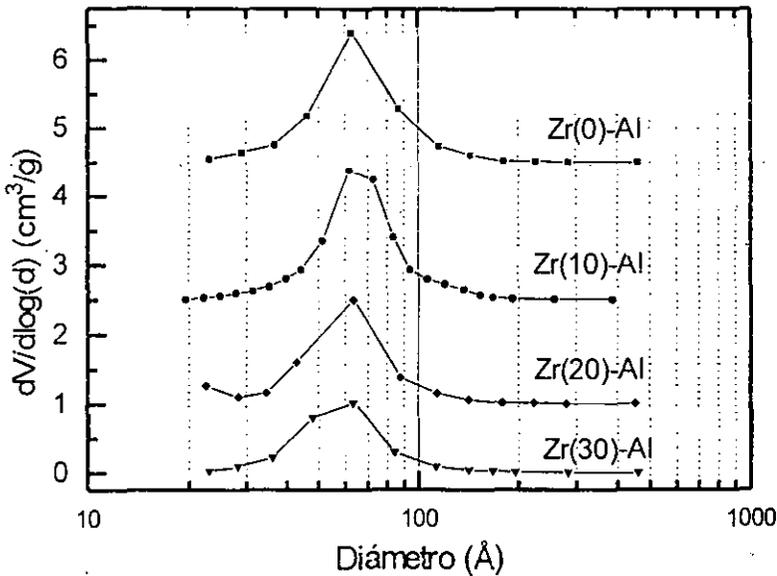


Figura 3.6 Distribución de tamaños de poro de soportes preparados por impregnación

Al comparar los dos métodos de preparación, se puede concluir que la diferencia más notable es en la distribución de tamaños de poro, ya que los poros de los materiales preparados por sol-gel son ligeramente más pequeños (ver figura 3.9), además de que al aumentar el contenido de ZrO_2 , aparecen poros de cerca de 400 Å debidos a la zirconia, lo que no sucede con el método de preparación por impregnación. A continuación se presentan los resultados del área de los soportes con composiciones similares preparados por ambos métodos.

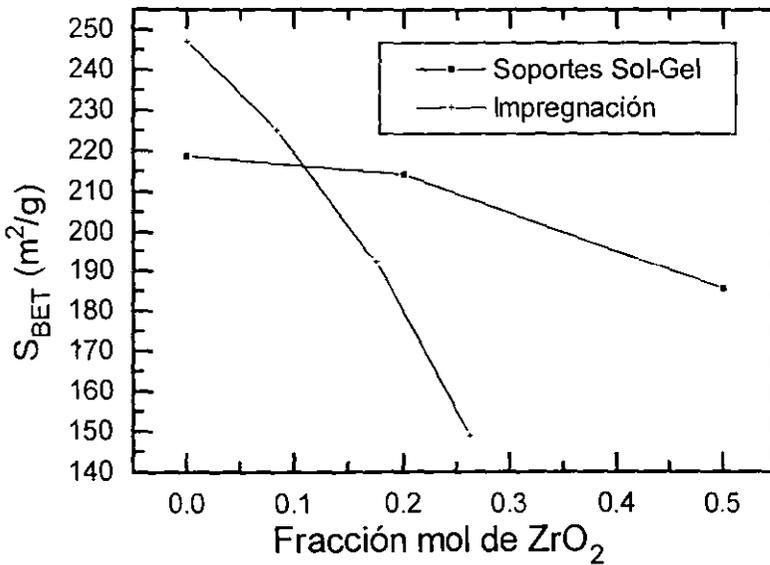


Figura 3.7 Efecto del método de preparación en las propiedades texturales de soportes $Al_2O_3-ZrO_2$.

En las figuras 3.8 y 3.9, se puede observar más claramente la diferencia en la textura de muestras preparadas por los dos métodos utilizados en este trabajo

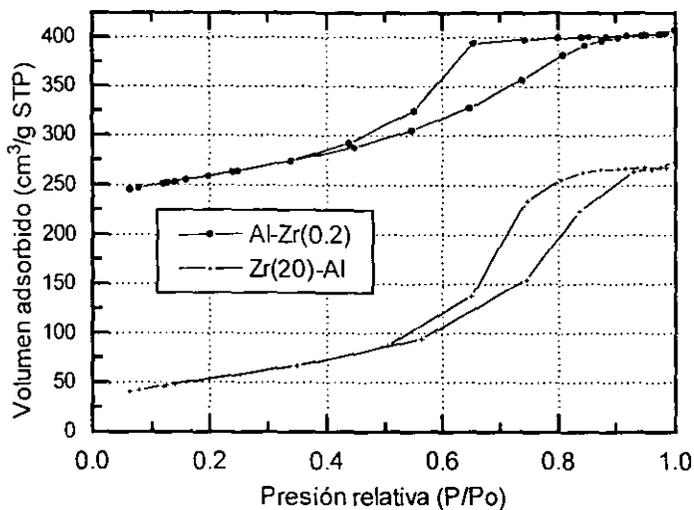


Figura 3.8 Isothermas de adsorción/desorción de N₂ en soportes preparados por los dos métodos distintos

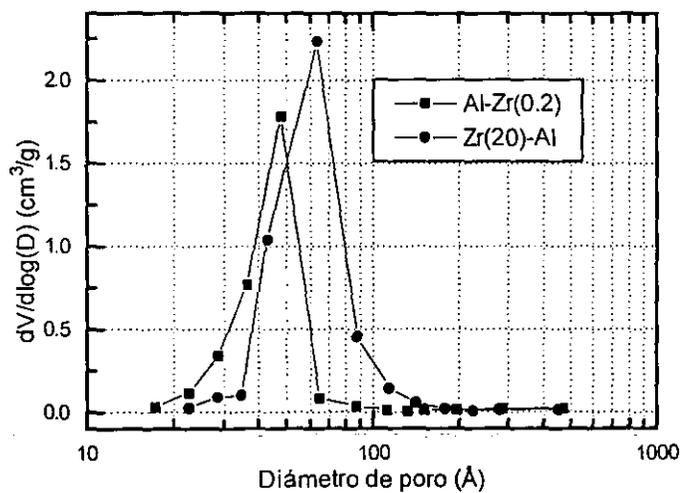


Figura 3.9 Distribución de tamaños de poro de soportes preparados por los dos métodos distintos

En la figura 3.9 se presenta la distribución de tamaños de poro de alúmina recubierta con 20% en peso de ZrO_2 preparada por impregnación [Zr(20)-Al] y de $ZrO_2-Al_2O_3$, con 20% mol de ZrO_2 [Al-Zr(20)], se aprecia que la mayoría de los poros de la muestra preparada por sol-gel se encuentran con valores menores que la sintetizada por impregnación. También existen diferencias en las isotermas de adsorción (ver figura 3.8), más específicamente, en el lazo de histéresis, lo que indica una diferencia en la forma de los poros que se obtienen con cada uno de los métodos. Las dos isotermas se pueden clasificar como de tipo IV, según De Boer⁵⁸, mientras que los tipos de histéresis son de tipo E, sólo que en las muestras preparadas por impregnación el lazo de histéresis es menos marcado, lo que indica que sus poros son más uniformes que los de las muestras preparadas por sol-gel. Este tipo de histéresis aparece en sólidos que tienen diferentes radios internos de poros, pero los radios de entrada de los poros son más estrechos y todos prácticamente del mismo tamaño. Por lo anterior se puede concluir que tanto los poros, como la entrada de los mismos, son más grandes en las muestras preparadas por impregnación que en las preparadas por sol-gel.

3.1.3 CATALIZADORES EN SOPORTES PREPARADOS POR SOL-GEL.

Al incorporar Molibdeno a los soportes se observa una disminución en el área específica (figura 3.10). Si se considera despreciable la contribución del MoO_3 al área específica y se calcula la superficie teórica del catalizador (3ª columna de la tabla 3.3), se obtiene que al agregar 12% en peso de MoO_3 a los soportes con Al-Zr(0.5) y Al-Zr(0.8) y Al-Zr(0.95) la pérdida en el área específica es mucho mayor que la esperada, en los catalizadores soportados en óxidos mixtos ricos en zirconia (Al-Zr(0.8) y Al-Zr(0.95)) el área específica cae a más de la mitad (ver columna 4 de la tabla 3.3). En estas muestras también es notorio un aumento en el tamaño promedio de poros (columnas 5 y 6 de la tabla 3.3), tomando en cuenta que los soportes mixtos ricos en zirconia presentan una distribución de poros bimodal, el incremento en el promedio de poros se debe a la obstrucción de los poros pequeños por las especies de Molibdeno agregadas (se tapan los poros que se pueden atribuir a la contribución de la alúmina). Lo anterior

significa que la caída drástica en el valor de superficie específica se debe a la obstrucción de poros por la presencia de molibdeno (ver figura 3.11).

Tabla 3.3 *Propiedades texturales de catalizadores de molibdeno.*

Soporte	S _{BET} (m ² /g)	S _{BET} Teor (m ² /g)	Disminución e área (%)*	DPP** Del soporte	DPP** catalizador	V. de poros (cm ³ /g)	Disminución de Vpor(%)*
Mo/Al-Zr(0.0)	194	193	11.4	44.4	41.5	0.288	18.3
Mo/Al-Zr(0.2)	185	189	13.8	40.8	38.5	0.264	18.3
Mo/Al-Zr(0.5)	136	163	26.7	32.4	34.7	0.136	23.8
Mo/Al-Zr(0.8)	37	83	61.7	84.3	118.1	0.119	28.7
Mo/Al-Zr(0.95)	19	61	71.7	47.9	70.2	0.039	54.3
Mo/Al-Zr(1.0)	15	15	12.4	263.6	271.4	0.120	2.5

* Porcentaje de decremento con respecto al soporte.

** Diámetro promedio de poros.

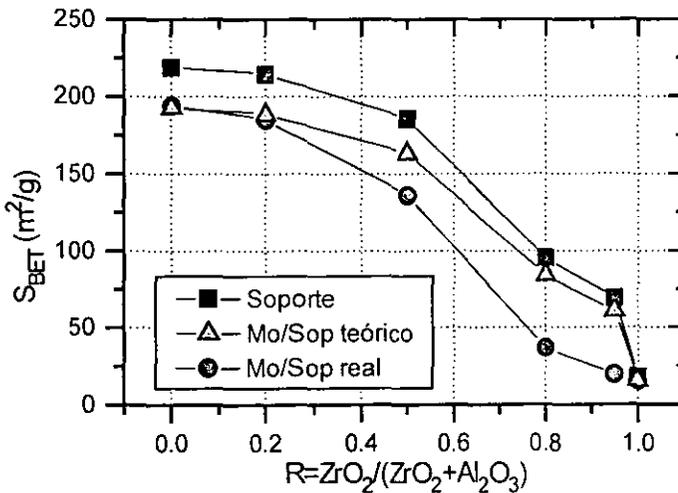


Figura 3.10 *Área específica de soportes y catalizadores de Molibdeno en función de la composición del soporte.*

Lo anterior se puede comprobar al analizar la distribución de tamaño de poros de la muestra Al-Zr(0.95) que se presenta en la figura 3.11. En la que se puede ver claramente que al incorporar Molibdeno ocurre una caída drástica en la proporción de poros de alrededor de 35 Å, atribuidos a la alúmina.

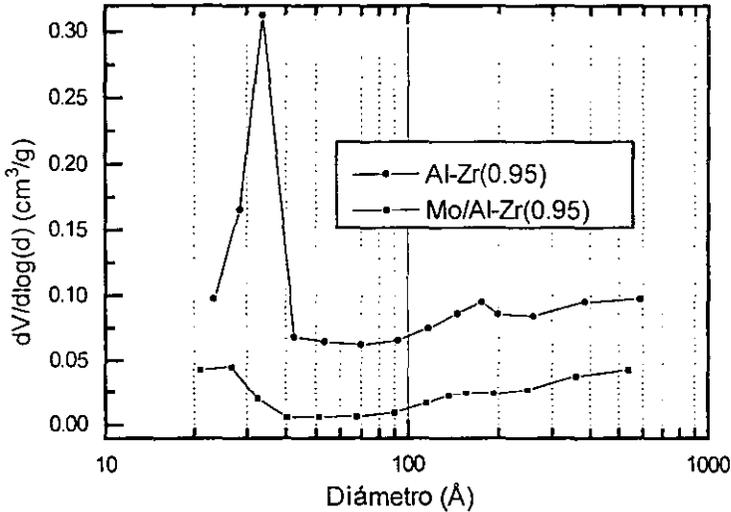


Figura 3.11 Distribución de tamaño de poros, Al-Zr(0.95), con y sin Molibdeno

3.1.4 CATALIZADORES PROMOVIDOS EN SOPORTES PREPARADOS POR SOL-GEL.

En el caso de los catalizadores promovidos con Níquel y Cobalto soportados en óxidos mixtos Al-Zr(0.8) y Al-Zr(0.95) se presenta una caída drástica en el área específica, por lo que con la relación molar de 0.95 de ZrO₂ se tiene un mínimo en esta propiedad (ver figura 3.9), el volumen de poros presenta un comportamiento similar al área. En las tablas 3.4 y 3.5 se presentan los resultados de la caracterización textural para los catalizadores promovidos.

Tabla 3.4 Catalizadores promovidos con Niquel

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	Disminución de área (%)*	DPP** Del soporte	DPP** catalizador	V. de poros (cm ³ /g)	Disminución de Vpor(%)*
NiMo/Al-Zr(0.0)	210	4	44	40	0.295	16.4
NiMo/Al-Zr(0.2)	198	7.6	41	37	0.264	18.3
NiMo/Al-Zr(0.5)	143	22.9	32	35	0.146	18.3
NiMo/Al-Zr(0.8)	23	76	84	153	0.109	34.7
NiMo/Al-Zr(0.95)	7	89.3	48	99	0.026	70.4
NiMo/Al-Zr(1.0)	14	19.8	264	305	0.127	≈0.0

Tabla 3.5 Catalizadores promovidos con Cobalto

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	Disminución de área (%)*	DPP** Del soporte	DPP** catalizador	V. de poros (cm ³ /g)	Disminución de Vpor(%)*
CoMo/Al-Zr(0.0)	220	0	44	37	0.295	16.4
CoMo/Al-Zr(0.2)	191	10.9	41	36	0.250	22.5
CoMo/Al-Zr(0.5)	129	30.6	32	34	0.130	27.6
CoMo/Al-Zr(0.8)	24	74.5	84	144	0.106	36.5
CoMo/Al-Zr(0.95)	7	89.7	48	82	0.030	65.3
CoMo/Al-Zr(1.0)	14	23.2	264	325	0.124	≈0.0

* Porcentaje de decremento con respecto al soporte.

** Diámetro promedio de poros.

En los catalizadores promovidos ricos en zirconia se pierde una gran proporción de área específica, Sin embargo, en los catalizadores ricos en alúmina la proporción de área específica que se pierde es menor que la correspondiente en los catalizadores no promovidos a pesar de que la impregnación del promotor fue posterior a la impregnación de Molibdeno, esto debido a que con la incorporación de promotor se propicia una redispersión del molibdeno.

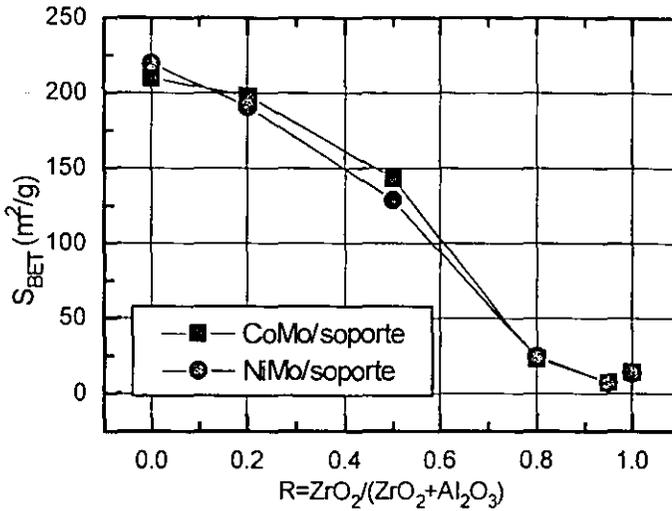


Figura 3.12 Área específica de catalizadores promovidos

La distribución de poros por tamaño de los catalizadores promovidos comparada con los catalizadores de Molibdeno y con los soportes correspondientes indica que los poros que disminuyen con la impregnación de metales son en su mayoría los que están en el intervalo de 30 a 50 Å, es decir, los poros que se obstruyen, parcial o totalmente, son en su mayoría aquellos que se deben a la contribución de la alúmina. Lo anterior se cumple para los catalizadores con todas las proporciones de soporte, ya que como se puede ver en las tablas 3.3 a 3.5, en los catalizadores con soportes ricos en alúmina, $R < 0.5$, el diámetro promedio de poros tiende a disminuir, lo que nos hace pensar que los poros quedan parcialmente obstruidos; mientras que en los catalizadores con soportes ricos en zirconia, $R > 0.5$, el diámetro promedio de los poros se incrementa debido a que se obstruyen mayormente los poros de la alúmina, quedando los de la zirconia en mayor proporción. Los poros de la zirconia son más grandes que los de la alúmina y es por eso que al disminuir la proporción de poros alúmina/zirconia en el óxido mixto, el diámetro promedio de poros aumenta. En la siguiente gráfica se ilustra este efecto:

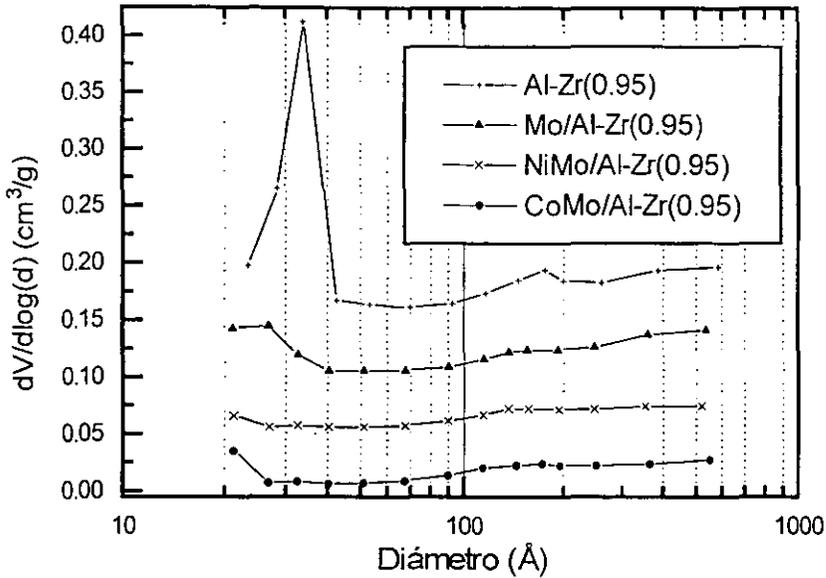


Figura 3.13 Distribución de tamaño de poros del soporte ($R=0.95$) y de catalizadores promovidos y no promovidos correspondientes

3.1.5 CATALIZADORES EN SOPORTES DE ALÚMINA RECUBIERTA CON ZrO_2

Los soportes preparados mediante recubrimiento de alúmina con ZrO_2 cuyas propiedades texturales se presentaron en la sección 3.1.2, se usaron para depositar Molibdeno mediante impregnación incipiente con heptamolibdato de amonio. En el caso de los catalizadores promovidos se utilizó nitrato de níquel para impregnar y se hizo después de la impregnación del Molibdeno. Los resultados se presentan en las siguientes tablas.

Tabla 3.6 *Propiedades texturales de catalizadores soportados en alúmina recubierta con ZrO₂*

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	% disminución de área*	DPP (Å)	V _p (cm ³ /g)
Mo/Zr(0)-Al	199	19.6	58	0.409
Mo/Zr(10)-Al	166	26.5	60	0.351
Mo/Zr(20)-Al	151	21.3	55	0.311
Mo/Zr(30)-Al	127	14.7	50	0.250
Mo/ZrO ₂ (2.8 át/nm ²)	2	87.4	333	0.016

Tabla 3.7 *Propiedades texturales de catalizadores de Molibdeno promovidos con Níquel, en soportes de alúmina recubierta con ZrO₂*

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	% disminución de área*	DPP (Å)	V _p (cm ³ /g)
NiMo/Zr(0)-Al	187	24.2	61	0.390
NiMo/Zr(10)-Al	158	29.8	59	0.329
NiMo/Zr(20)-Al	151	21.4	56	0.294
NiMo/Zr(30)-Al	150	≈0	52	0.280

*Calculado con respecto al soporte

En la columna 3 de las tablas anteriores se presentan los porcentajes de disminución de área de los catalizadores con respecto a los soportes. Estas cifras indican que la pérdida más drástica ocurre en los soportes con 10% en peso de ZrO₂ y que esta disminución en el área tiende a atenuarse a medida que se incrementa la proporción de ZrO₂ en la muestra (al menos en el intervalo estudiado, de 0 a 30% en peso de ZrO₂). En el catalizador promovido con níquel y relación de soporte de 30% en peso de ZrO₂ las propiedades texturales prácticamente son las mismas que las del soporte. Lo que sugiere un excelente efecto promotor del níquel cuando esta asociado a determinadas cantidades de ZrO₂, al menos cuando a dispersión de Molibdeno se refiere.

En la figura 3.14 se muestra la distribución de tamaño de poro de las muestras con soporte Zr(20)-Al. Aquí se puede apreciar una disminución de la cantidad de poros en los catalizadores con respecto al soporte, lo que explica la disminución en el área específica y el volumen de poros con la adición de la fase activa y el promotor. En este caso las propiedades del catalizador y del catalizador promovido son idénticas (ver tabla 3.7). Es decir, la adición de níquel prácticamente no afectó la superficie del catalizador, lo que confirma el buen efecto promotor del níquel asociado a ZrO_2 en la dispersión, ya que en el caso de alúmina pura, el área específica cae 24,2% con la adición de níquel comparada con 19,6% del molibdeno solo.

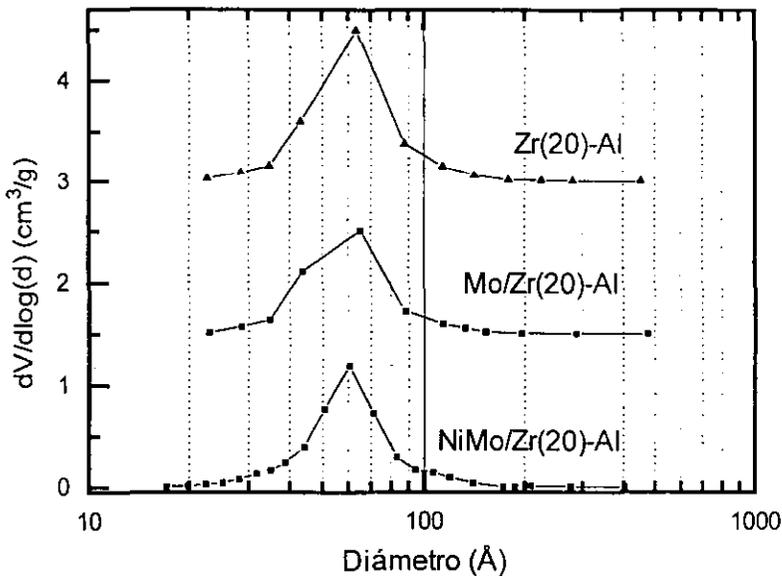


Figura 3.14 Distribución de tamaño de poros de soporte, catalizador de Mo y catalizador de Mo promovido con níquel con soporte Zr(20)-Al.

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

3.2.1 SOPORTES PREPARADOS POR SOL-GEL

Los resultados de difracción de rayos X indican que la muestra de pura zirconia presenta la mayor cristalinidad (ver figura 3.15). En el difractograma de este soporte se detecta la presencia de dos fases cristalinas, identificadas con la ayuda de las tarjetas del JCPDS (ver apéndice D). En la figura 3.15 se observa que para la muestra Al-Zr(1.0) existe un pico de difracción cerca de los 28° de la escala 2θ , que corresponde a la difracción originada por el plano con índices de Miller $(\underline{1}, 1, 1)$ del sistema monoclinico de ZrO_2 , que se puede corroborar con la presencia de los demás picos característicos para este sistema. El segundo pico en intensidad aparece cerca de los $32^\circ 2\theta$ y corresponde a la difracción provocada por el plano $(1, 1, 1)$, los demás picos correspondientes a la fase monoclinica de ZrO_2 (ordenados por tamaño) son los siguientes; $50.1^\circ 2\theta$ $(1, 2, 2)$, $34.2^\circ 2\theta$ $(2, 0, 0)$, $49.3^\circ 2\theta$ $(2, 2, 0)$, $24.1^\circ 2\theta$ $(1, 1, 0)$, $35.3^\circ 2\theta$ $(0, 0, 2)$, $50.6^\circ 2\theta$ $(\underline{2}, 2, 1)$ $40.7^\circ 2\theta$ $(\underline{1}, 1, 2)$. También se puede apreciar el pico alrededor de 30° de la escala 2θ del sistema tetragonal de ZrO_2 . Este pico puede corresponder a la difracción del plano $(1, 1, 1)$ en el sistema tetragonal de ZrO_2 y es el pico que da origen a la mayor difracción (es decir, es el pico más intenso).

En el soporte de alúmina pura se detecta la presencia de $\gamma-Al_2O_3$, ya que se aprecian los picos de difracción correspondientes. El principal alrededor de $66.8^\circ 2\theta$ $(4, 4, 0)$ que corresponde al pico de mayor intensidad de la $\gamma-Al_2O_3$ cristalina, un segundo pico se encuentra cerca de $46^\circ 2\theta$ [plano $(4, 0, 0)$]. Dichos picos son considerablemente anchos, lo que es característico de la fase cristalina de $\gamma-Al_2O_3$.

Las muestras con altos contenidos de alúmina [de Al-Zr(0.2) a Al-Zr(0.8)] no presentan picos de difracción, por lo que puede ocurrir que las muestras sean amorfas o que los cristales sean muy pequeños para poder ser detectados por DRX.

En el soporte Al-Zr(0.95) se presenta un fenómeno interesante, se distingue el pico principal de ZrO_2 tetragonal ($2\theta \approx 30^\circ$), el cual es un pico relativamente más ancho que el correspondiente en Al-Zr(1.0), esto indica, de acuerdo a ley de Debye-Scherrer que los cristalitas son más pequeños en Al-Zr(0.95) que en Al-Zr(1.0). Esto se puede explicar como un efecto de tamaño de cristalito³³, en los óxidos mixtos $Al_2O_3-ZrO_2$ sol-gel, la ZrO_2 queda atrapada en una matriz de Alúmina, esto impide que los cristales crezcan a la vez que evita la formación de ZrO_2 monoclinica, ya que primero se forma la fase metaestable tetragonal y su transformación a monoclinica requiere que los cristales crezcan y sobrepasen un tamaño crítico de cristalito³³. Esto ayuda también a explicar porque con relaciones molares menores a 0.95 no se observa zirconia cristalina, ya que estando la ZrO_2 atrapada en la alúmina requiere de una mayor temperatura para poder cristalizar, es decir, con la presencia de una mayor proporción de alúmina se desplazan las temperaturas de cristalización hacia valores más altos. La ausencia de picos de ZrO_2 tetragonal en los soportes Al-Zr(0.2)-(0.8) indica que la temperatura de cristalización es mayor a la temperatura de calcinación utilizada ($700^\circ C$).

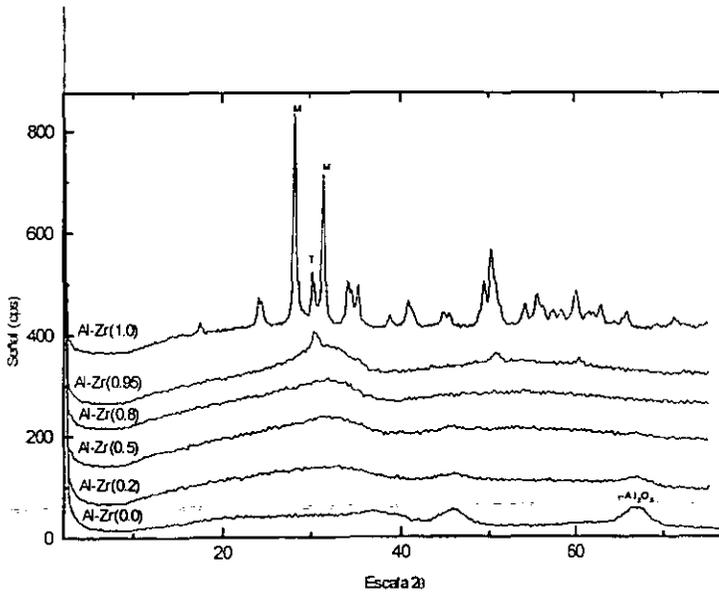


Figura 3.15 DRX de soportes Al-Zr(x) preparados por Sol-Gel

3.2.2 SOPORTES DE ALÚMINA RECUBIERTA CON ZIRCONIA

Los resultados de difracción de rayos X de los soportes preparados por impregnación de alúmina con un precursor de ZrO_2 indican la presencia de alúmina cristalina en forma de $\gamma-Al_2O_3$ en todas las muestras. También se detecta la presencia de ZrO_2 cristalina en las formas tetragonal y monoclinica. La proporción de estas dos últimas fases se incrementa con el contenido de Zirconia (ver figura 3.16). La fase cristalina $\gamma-Al_2O_3$ fue identificada por los picos de difracción en 66.8° de la escala 2θ con una distancia interplanar de 1.39 \AA del plano $(4,4,0)$ que corresponde al pico de mayor intensidad de la $\gamma-Al_2O_3$ cristalina, el segundo pico se encuentra cerca de $46^\circ 2\theta$ con distancia interplanar de 1.98 \AA del plano $(4,0,0)$ y un tercer pico se encuentra alrededor de $36.5^\circ 2\theta$. Las fases cristalinas de ZrO_2 presentan picos bien definidos, y su ancho depende del tamaño de cristalito según la ley de Debye-Scherrer, cuanto más ancho sea el pico más pequeño será el cristalito y por el contrario, picos más delgados indican cristales más grandes. En la serie de soportes de alúmina recubierta con ZrO_2 (0, 10, 20 y 30% en peso de ZrO_2), no parece haber diferencia en cuanto a tamaño de cristalito, pero es notorio que la proporción de fase cristalina de ZrO_2 se incrementa con el contenido de la misma. Las fases de ZrO_2 que se encontraron son tetragonal y monoclinica. Los picos principales de la fase tetragonal de la zirconia se localizan en $28^\circ 2\theta$ $(1,1,1)$, $49.8^\circ 2\theta$ $(2,0,2)$, $59.7^\circ 2\theta$ $(3,1,1)$ y $50.4^\circ 2\theta$ $(2,2,0)$. La existencia de fase cristalina monoclinica se confirmó por los siguientes picos principales: $32^\circ 2\theta$ y corresponde a la difracción provocada por el plano $(1,1,1)$, $50.1^\circ 2\theta$ $(1,2,2)$, $34.2^\circ 2\theta$ $(2,0,0)$, $49.3^\circ 2\theta$ $(2,2,0)$, $24.1^\circ 2\theta$ $(1,1,0)$, $35.3^\circ 2\theta$ $(0,0,2)$, $50.6^\circ 2\theta$ $(-2,2,1)$ $40.7^\circ 2\theta$ $(-1,1,2)$.

La estructura cristalina del soporte puede influir considerablemente en las propiedades de los catalizadores, en soportes que contienen zirconia las fases cristalinas que se presentan son la monoclinica y la tetragonal. El óxido de Zirconio es un material muy estudiado y en algunos casos se ha encontrado que sus propiedades catalíticas se dan únicamente cuando la fase cristalina tetragonal está presente (tal es el caso de superácidos a base de Zirconia¹¹¹⁻¹¹²). Dentro de

los estudios que se han hecho sobre ZrO_2 , se encuentran algunos enfocados a su estructura cristalina y se han establecido ecuaciones para determinar la proporción de fases cristalinas, una de ellas se presenta a continuación y se utiliza para determinar la fracción de fase cristalina tetragonal en los materiales que contiene Zirconia cristalina¹¹³⁻¹¹⁴.

$$Y_T = \frac{I(111)_T}{I(111)_T + 1.6 \cdot I(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_M}$$

en donde

Y_T = Fracción de ZrO_2 con estructura tetragonal

$I(111)_T$ = Intensidad del pico de la fase tetragonal que representa el plano designado por los índices de Miller (111).

$I(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_M$ = Intensidad del pico de la fase monoclinica que representa el plano designado por los índices de Miller ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$).

En la tabla 3.8 se presentan las fracciones de ZrO_2 tetragonal, para los soportes de alúmina recubierta con ZrO_2 se obtiene que en Zr(10)-Al no se aprecia zirconia cristalina, en Zr(20)-Al se tiene mayor proporción de ZrO_2 tetragonal que en Zr(30)-Al.

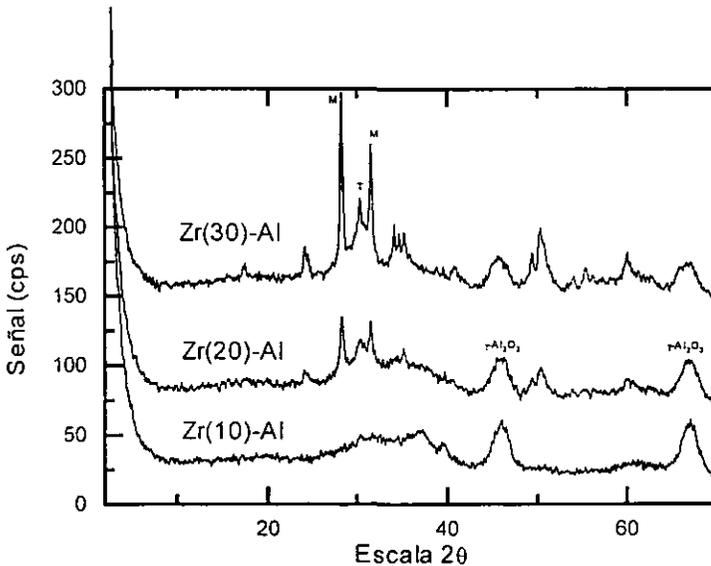


Figura 3.16 DRX de Soportes preparados por recubrimiento de alúmina con ZrO_2

Tabla 3.8 *Proporción de fases cristalinas.*

Muestra	Fracción de ZrO ₂ Tetragonal (Y _T)
Al-Zr(0.95)	1.0
Al-Zr(1.0)	0.18
Mo/Al-Zr(0.95)	1.0
Mo/Al-Zr(1.0)	0.12
NiMo/Al-Zr(0.95)	1.0
NiMo/Al-Zr(1.0)	0.16
CoMo/Al-Zr(0.95)	1.0
CoMo/Al-Zr(1.0)	0.17
Zr(20)-Al	0.33
Zr(30)-Al	0.26
Mo/Zr(20)-Al	0.34
Mo/Zr(30)-Al	0.27
NiMo/Zr(20)-Al	0.37
NiMo/Zr(30)-Al	0.30

3.2.3 CATALIZADORES DE MOLIBDENO SOPORTADO EN ÓXIDOS SOL-GEL

Los difractogramas de catalizadores de Molibdeno son muy parecidos a los de los soportes con la diferencia de tres picos que salen a valores menores de $30^\circ 2\theta$ en la muestra de Molibdeno soportado en zirconia. El principal en $27.4^\circ 2\theta$ que corresponde a la difracción de los planos (0,2,1) del sistema ortorrómbico de MoO₃. El segundo en $23.3^\circ 2\theta$, correspondiente al plano (1,1,0), y el tercero en $12.8^\circ 2\theta$ debido al plano (0,2,0). En Mo/Al-Zr(0.95) son apenas perceptibles los dos picos principales del óxido de Molibdeno ortorrómbico. Al comparar el difractograma de catalizador y soporte, Mo/Al-Zr(0.95) y Al-Zr(0.95), se observa que el pico de ZrO₂ tetragonal se hace más intenso, lo que indica que al agregar Molibdeno y someter la muestra a un segundo tratamiento térmico se generan más cristalitas de ZrO₂ tetragonal. Las demás muestras no tienen evidencia de

MoO_3 cristalino. En la figura 3.17 se presentan los difractogramas para la serie de catalizadores de Molibdeno.

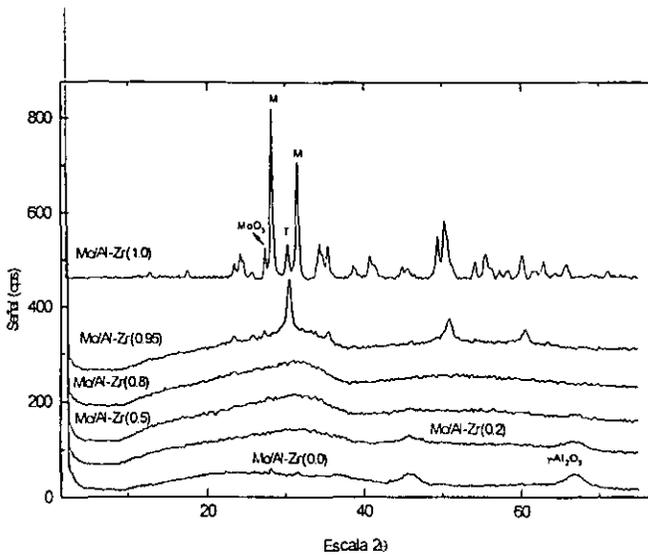


Figura 3.17 DRX de catalizadores de Mo soportados en óxidos mixtos preparados por Sol-Gel.

3.2.4 CATALIZADORES DE MOLIBDENO PROMOVIDOS SOPORTADOS EN ÓXIDOS SOL-GEL

En el caso de los catalizadores promovidos con Níquel y Cobalto se puede detectar la presencia de ZrO_2 tetragonal en $\text{NiMo/Al-Zr}(0.95)$ y $\text{CoMo/Al-Zr}(0.95)$ y no se aprecia MoO_3 , ni ZrO_2 monoclinica. Mientras que en las muestras donde el soporte es $\text{Al-Zr}(1.0)$, se puede apreciar ZrO_2 tetragonal y monoclinica, además de óxido de Molibdeno. En $\text{CoMo/Al-Zr}(1.0)$ se detecta CoMoO_4 cristalino, se observan tres picos pequeños alrededor de $27^\circ 2\theta$ que corresponden a la difracción de los planos (002) con una distancia interplanar de 3.36 Å, (201) con una distancia interplanar de 3.49 Å y (021) con una distancia interplanar de 3.81 Å. En las demás muestras no se nota la existencia de óxidos cristalinos de los promotores (Ni o Co). Otro efecto interesante es que en los catalizadores promovidos parece aumentar la cristalinidad de la zirconia, sobre todo en la

muestra con $R=0.95$. En la figura 3.18 y 3.19 se presentan los resultados de DRX para los catalizadores promovidos con Níquel y Cobalto, respectivamente.

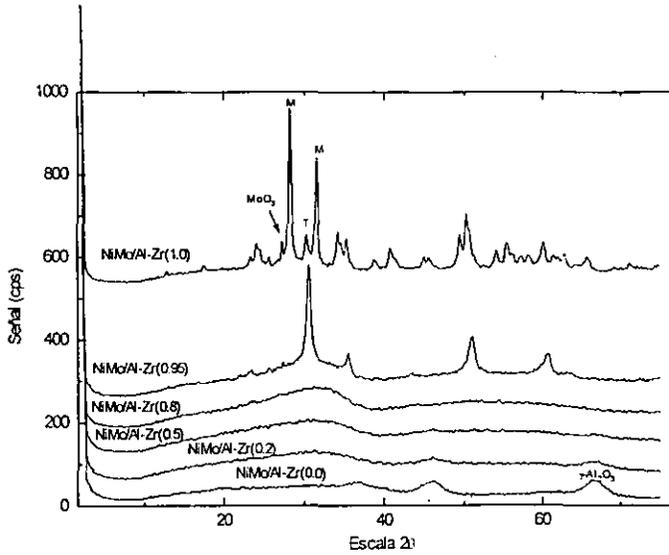


Figura 3.18 DRX de Catalizadores promovidos con Níquel.

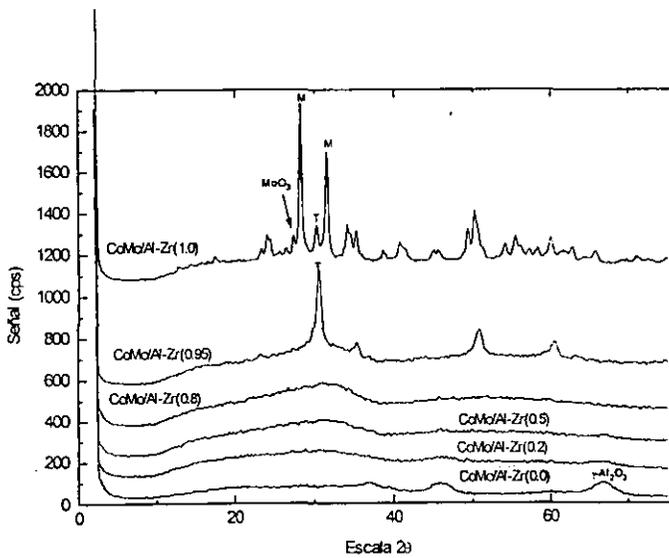


Figura 3.19 DRX de catalizadores promovidos con Cobalto.

3.2.5 CATALIZADORES DE MOLIBDENO SOPORTADOS EN ALÚMINA RECUBIERTA CON ZrO_2

Los difractogramas de los catalizadores son muy similares a los de los soportes (ver figuras 3.16 y 3.20). Pero hay que enfatizar que no existe evidencia de MoO_3 cristalino y que las proporciones relativas de fases cristalinas casi no cambian con respecto a aquellas de los soportes (ver tabla 3.8).

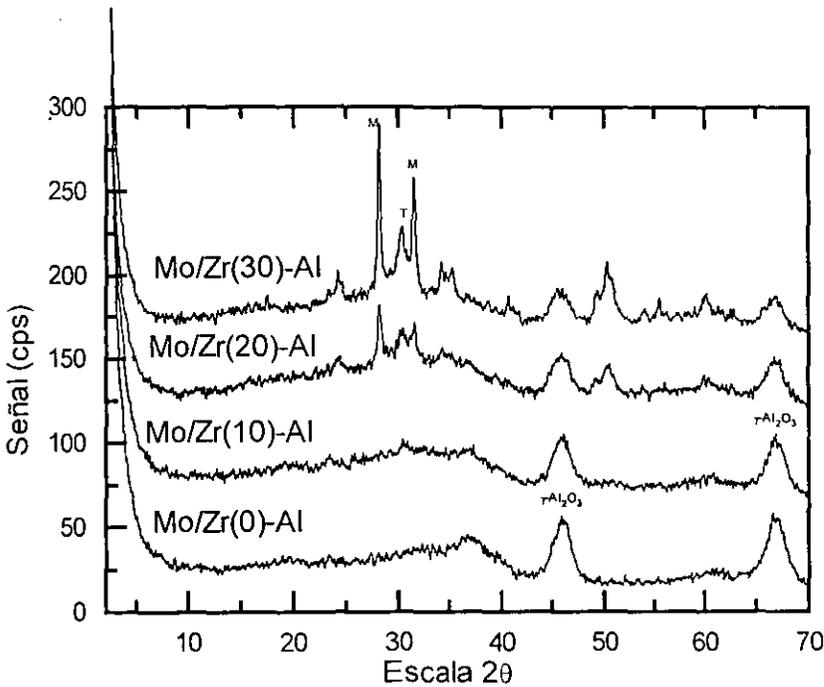


Figura 3.20 DRX de catalizadores en soportes de alúmina recubierta con ZrO_2 .

3.2.6 CATALIZADORES PROMOVIDOS SOPORTADOS EN ALÚMINA RECUBIERTA CON ZrO_2

Los catalizadores promovidos con Níquel soportados en alúmina recubierta con ZrO_2 presentan las mismas fases cristalinas de los soportes, no se aprecian óxidos cristalinos de Molibdeno o Níquel. La proporción de fases cristalinas tetragonal/monoclínica se cambia, en el soporte Zr(20)-Al es de 0.33 y en el catalizador NiMo/Zr(20)-Al es de 0.37, este cambio se da a pesar de que la cantidad de Níquel agregada es pequeña comparada con la de Molibdeno (2.31 % de NiO y 12% de MoO₃), ya que la fracción de ZrO_2 tetragonal es prácticamente la misma en el catalizador Mo/Zr(20)-Al y en el soporte Zr(20)-Al.

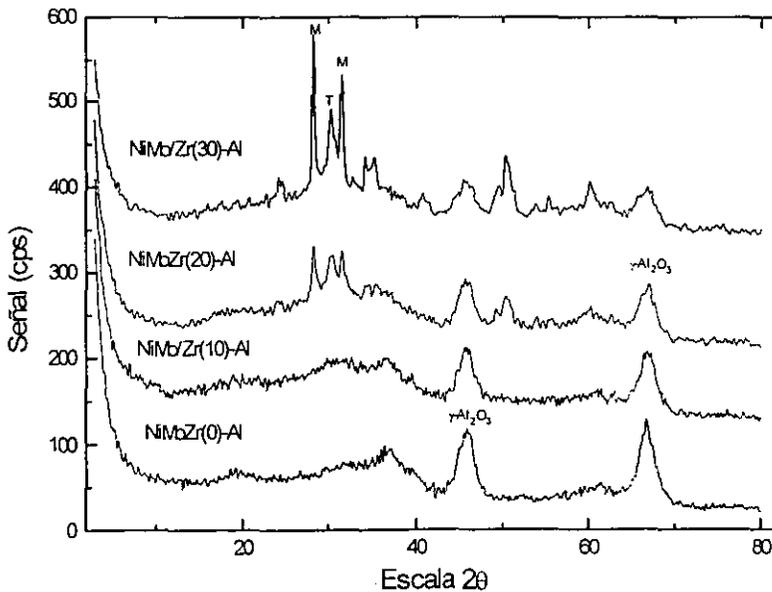


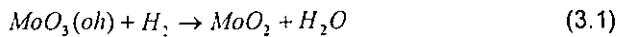
Figura 3.21 DRX de catalizadores NiMo en soportes de alúmina recubierta con ZrO_2 .

3.3 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

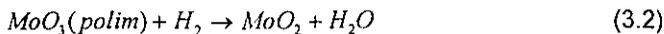
La reducibilidad de catalizadores de molibdeno soportados en alúmina se ha estudiado ampliamente⁸³⁻⁸⁷. Se reconocen cuatro zonas principales de reducción, la primera que corresponde a la reducción de molibdeno en bicapas en coordinación octaédrica (también llamado molibdeno en capas bidimensionales), este tipo de molibdeno es el más fácil de reducir, su temperatura a la cual la rapidez de reducción es máxima ($T_{m\acute{a}x}$) está alrededor de 440°C [en adelante este tipo de molibdeno se denotará como Mo(oh)]. La segunda zona de reducción presenta una $T_{m\acute{a}x}$ de cerca de 510°C y corresponde a la reducción de especies de molibdeno poliméricas que también es de coordinación octaédrica, pero para diferenciarlo del Mo(oh) en lo consiguiente a esta especie se le denotará como Molibdeno polimérico. El tercer máximo de reducción con una $T_{m\acute{a}x}$ entre 580°C y 590°C corresponde a la reducción óxido de Molibdeno cristalino (o microcristalino, ya que en ocasiones no se puede detectar con DRX de polvos), esta especie se denota como MoO₃ cristalino. La cuarta zona comprende la reducción de varias especies; la segunda reducción de molibdeno octaédrico, polimérico y cristalino, así como la primera y segunda reducción de molibdeno en coordinación tetraédrica. La $T_{m\acute{a}x}$ de esta zona aparece alrededor de 780°C. La segunda reducción de molibdeno tetraédrico suele ser incompleta en el intervalo de temperaturas de la mayoría de los estudios de reducción a temperatura programada (de temperatura ambiente a 1000°C).

Lo anterior se ilustra más claramente a continuación:

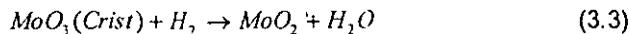
Zona I:



Zona II



Zona III:



Zona IV:

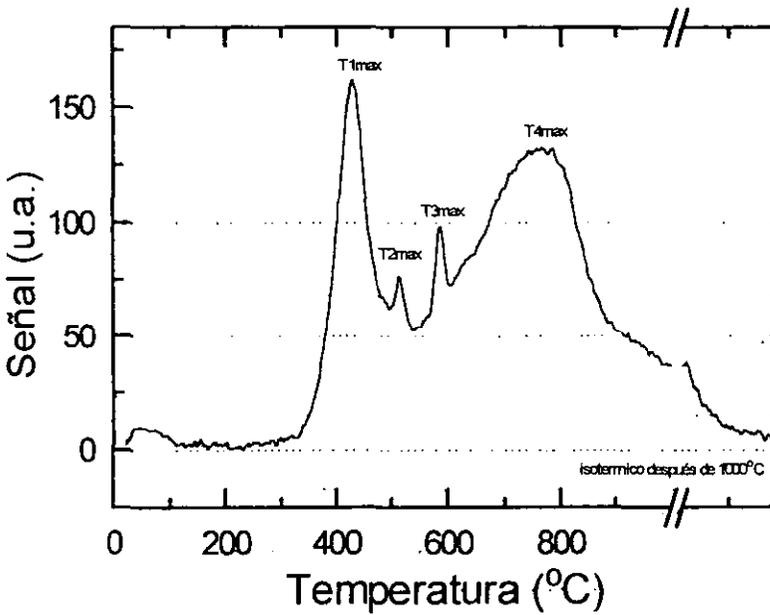
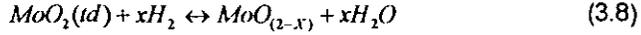
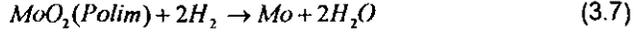
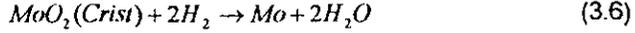
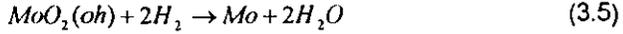
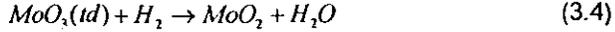


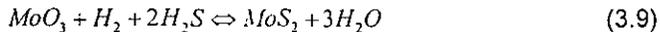
Figura 3.21 Esquema de Reducción de Mo/Al₂O₃.

La adición de ZrO₂ en el soporte puede modificar apreciablemente los termogramas de reducción. La presencia de zirconia puede favorecer la reducción de Molibdeno, además de que la zirconia misma puede también reducirse en las condiciones de los estudios de reducción a temperatura programada. Por lo tanto, los termogramas de reducción de muestras en las que el soporte contenga zirconia deben analizarse con cuidado. Una medida cuantitativa que se puede

obtener de los estudios de TPR es el grado de reducción que se define a continuación:

$$GR = (\text{moles de Mo reducido} / \text{moles de Mo inicial}) * 100$$

El criterio en TPR de un buen catalizador puede ser la facilidad de reducción de las especies de Molibdeno (esto es, una $T_{\text{máx}}$ de reducción lo más baja posible y mayor proporción de las especies que se reducen a esta temperatura). En este caso, las especies susceptibles de reducirse a las condiciones de sulfuración (400°C) son las especies de Molibdeno en coordinación octaédrica, que requieren sulfurarse para poder obtener el sitio activo, sulfuro de Molibdeno. La reacción es la siguiente:



La sulfuración se acompaña por un proceso de reducción de Mo^{6+} en MoO_3 a Mo^{4+} en MoS_2 . Por lo tanto, una mayor proporción de molibdeno octaédrico asociado a un alto grado de reducción es un indicio de un buen catalizador.

El caso de óxidos mixtos $ZrO_2-Al_2O_3$ con una alta proporción de Zirconia o de óxido de Zirconio puro merecen especial cuidado. Primero, estas muestras tienden a poseer áreas específicas bajas, y todas las muestras fueron preparadas con 12% en peso de MoO_3 , por la baja superficie de estas muestras es posible que se sobrepase la monocapa teórica de molibdeno. En segundo lugar, la zirconia puede y de hecho se reduce parcialmente durante el TPR, por lo que hay que tomar en cuenta la cantidad de hidrógeno consumido en la reducción de ZrO_2 . Aunque esto no garantiza que el cálculo del hidrógeno consumido por la reducción de las distintas especies de Molibdeno sea adecuado, ya que la presencia de molibdeno puede favorecer la reducción de ZrO_2 , por lo que el consumo de hidrógeno en la reducción de molibdeno puede estar sobrestimado

3.3.1 REDUCCIÓN DE CATALIZADORES DE MOLIBDENO.

En la figura 3.23 se presentan los termogramas de los catalizadores con 12% en peso de MoO_3 soportados en óxidos mixtos preparados por sol-gel; en alúmina pura ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $R=0.0$), en óxido mixto $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $R=0.5$) y en zirconia pura ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $R=1.0$). En el caso del catalizador soportado en alúmina pura se observa un pico delgado y simétrico, centrado alrededor de 438°C , que corresponde a la reducción de molibdeno en coordinación octaédrica ($\text{Mo}(\text{oh})$), cerca de 510°C se observa un pequeño hombro que corresponde a la reducción de MoO_3 polimérico y no aparece el pico de reducción de MoO_3 cristalino. Un último pico tiene una $T_{\text{máx}}$ de 789°C y corresponde a la reducción de $\text{Mo}(\text{td})$ y a la segunda reducción de especies de molibdeno en coordinación octaédrica. La reducción de esta muestra es incompleta, su grado de reducción es de 88.9% (ver tabla 3.9).

En la muestra $\text{Al-Zr}(0.5)$ se presenta una reducción incompleta de Molibdeno, con un grado de reducción de 75.5%, aparentemente en esta muestra también existe Mo polimérico. El consumo de Hidrogeno total en el experimento de TPR para esta muestra es de 236 μmoles (ver la tabla 3.9). Los resultados no están corregidos por la posible reducción de la zirconia, aún así las propiedades de este soporte empeoran la reducibilidad del Molibdeno con respecto al Mo soportado en Al_2O_3 pura. Esto indica que los efectos de reducibilidad inducidos por ZrO_2 se dan a porcentajes de zirconia más altos que 50% en mol, ya que en lugar de favorecer la reducción del molibdeno la inhibe.

El catalizador de Mo/ZrO_2 [$\text{Mo}/\text{Al-Zr}(1.0)$] presenta un perfil especial y diferente del termograma de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La $T_{1\text{máx}}$ en ZrO_2 se da 10°C por encima de la respectiva en Al_2O_3 . Sin embargo, la proporción de $\text{Mo}(\text{oh})$ es mucho mayor. Este primer pico no es simétrico, presenta un hombro cerca de 510°C que se puede atribuir a la reducción de MoO_3 polimérico. El siguiente pico de reducción es muy simétrico y presenta una $T_{\text{máx}}$ de 696°C , esto es casi 90°C menor a la de la alúmina pura. Este pico aparentemente se debe a la segunda reducción del $\text{Mo}(\text{oh})$ y del MoO_3 cristalino. La proporción de Mo en coordinación tetraédrica es

considerablemente menor que en Mo/Al-Zr(0.0). Si consideramos la posibilidad de que la corrección por reducción de ZrO_2 sea incorrecta, entonces es factible que sobre este soporte sólo exista Molibdeno en coordinación octaédrica. En esta muestra si se observa la presencia de MoO_3 cristalino por difracción de Rayos X, lo que se debe seguramente a la baja superficie de que dispone este soporte.

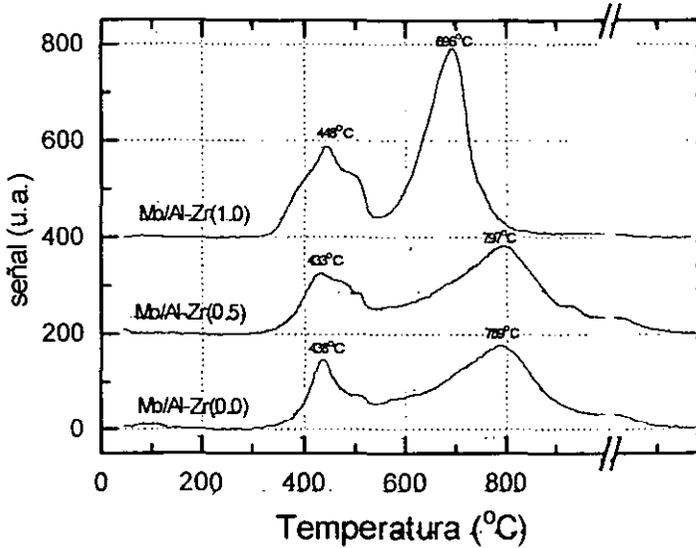


Figura 3.23 Catalizadores de Mo soportados en óxidos mixtos $ZrO_2-Al_2O_3$ preparados por sol-gel.

Tabla 3.9 Resultados de TPR para Catalizadores de Molibdeno.

Muestra	Cons. H_2^a	G.R.(%)
Mo/Al-Zr(0.0)	278	88.9
Mo/Al-Zr(0.5)	236	75.5
Mo/Al-Zr(1.0)	317	86.6
Mo/Zr(0)-Al	234	74.8
Mo/Zr(10)-Al	244	78.1
Mo/Zr(20)-Al	249	79.6
Mo/Zr(30)-Al	266	85.1

a. μ moles por experimento de TPR (0.125g de catalizador).

La segunda serie de catalizadores no promovidos se preparó usando soportes de alúmina recubiertos con ZrO_2 . Sobre Al_2O_3 se depositó ZrO_2 por impregnación de volumen de poro. Las muestras se prepararon con 0, 10, 20 y 30% en peso de ZrO_2 y después se les impregnó Molibdeno para obtener 12% en peso de MoO_3 sobre el óxido mixto. Los resultados de TPR se muestran en la figura (3.24). El primer termograma es de Mo/Zr(0)-Al (Mo/ Al_2O_3 , que es una muestra distinta de la preparada por sol-gel), es un termograma típico de Mo/ Al_2O_3 . La primera zona de reducción tiene una $T_{máx}$ de $431^\circ C$ y es un pico bastante simétrico. En $507^\circ C$ se observa un pequeño pico correspondiente a Mo polimérico. El grado de reducción es relativamente bajo (GR=74.8%). El tercer pico tiene una $T_{máx}$ de $771^\circ C$ y es más ancho porque involucra varias reducciones.

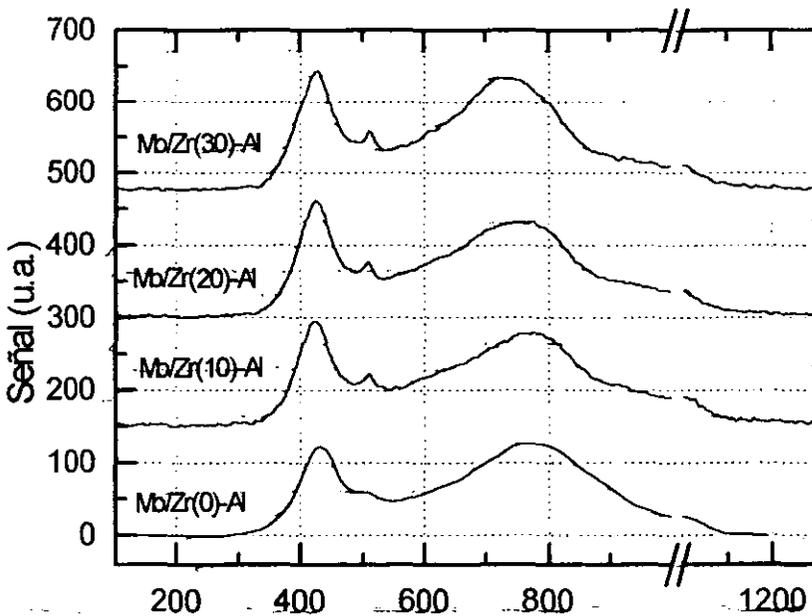


Figura 3.24 Resultados de TPR de Mo soportado en muestras de Al_2O_3 recubiertas con ZrO_2 .

El termograma de Mo/Zr(10)-Al tiene una forma muy parecida a la de Mo/Zr(0)-Al. Sin embargo, hay pequeñas diferencias como la temperatura máxima de reducción del primer pico que disminuye 11°C , en la segunda zona, el pico intermedio se hace más evidente y su $T_{\text{máx}}$ aumenta 7°C , el grado de reducción aumenta con respecto al soportado en alúmina preparada por el mismo método (de 75% a 78%). En esta serie de Al_2O_3 recubierta con ZrO_2 es característico un pico intermedio (en la zona de Mo polimérico) y su proporción tiende a aumentar con el contenido de ZrO_2 . Además la proporción de Mo(td) disminuye ligeramente en comparación a la de Mo/Zr(0)-Al.

En los resultados de Mo/Zr(20)-Al se observa prácticamente lo mismo que en la de 10% de ZrO_2 en el soporte. Los máximos cambian ligeramente, la $T_{1\text{máx}}$ sube, pero sigue estando ligeramente debajo de la de la alúmina. Un cambio más claro se observa en la $T_{3\text{máx}}$ que disminuye 15°C , otra diferencia es que aumenta el grado de reducción y la proporción relativa de H_2 consumido en el primer pico, esto resulta en un aumento en la proporción de Mo(oh) con respecto a Mo/Zr(0)-Al, que implica además un aumento en la densidad superficial de Mo(oh), porque la superficie de los soportes disminuye con el aumento en el contenido de ZrO_2 .

La cuarta muestra de esta serie es la de Mo/Zr(30)-Al. El primer pico centrado en 428°C se debe a la reducción del Mo(oh) y representa un mayor consumo de H_2 que el de Mo/Zr(0)-Al [mayor proporción de Mo(oh)], el grado de reducción es de 85%. El segundo pico con una $T_{\text{máx}}$ de 515°C se debe a la reducción de Mo polimérico. En la tercera zona de reducción sigue la tendencia a disminuir la temperatura del máximo y se observa una disminución en la proporción relativa de H_2 consumido en el tercer pico (con respecto a Mo/Zr(0)-Al), lo que aunado a un incremento en la proporción de Mo(oh), resulta en una disminución de Mo(td).

La comparación de la serie de muestras recubiertas de ZrO_2 con la referencia de Mo/ Al_2O_3 (muestras que fueron preparadas en la misma forma), indica una mejoría en la reducibilidad de las especies de Molibdeno soportadas en ellas y al comparar los dos métodos de preparación se obtiene que, mientras en el método de "recubrimiento de Al_2O_3 con ZrO_2 " con bajas cantidades de ZrO_2 se

logra mejorar la reducibilidad del Molibdeno, en el método de sol-gel a bajas cantidades de ZrO_2 se inhibe la reducción de Molibdeno, y sólo se logra mejorarla con muy altos contenidos. Una posible explicación a este efecto es considerar que el Molibdeno se deposite en dos superficies diferentes, esto es, con el método de recubrimiento de Al_2O_3 con ZrO_2 se logra enriquecer la superficie de ZrO_2 con menores cantidades que en el método Sol-gel, ya que en éste último una gran parte de la ZrO_2 puede quedar atrapada dentro de una matriz de alumina. Así en los óxidos mixtos se pueden tener especies semejantes pero soportadas en distintas superficies, por tanto el soporte que tenga menor interacción con el molibdeno permitirá su reducción a menor temperatura. Si para una misma proporción de ZrO_2 en el soporte, el método de impregnación ofrece mayor superficie de ZrO_2 que el sol-gel, entonces mayor cantidad de Molibdeno se podrá dispersar sobre ZrO_2 en un soporte preparado por impregnación que en uno preparado por sol-gel. Otro aspecto interesante es que dos superficies distintas presentan una diferente capacidad de dispersión de Molibdeno, es decir, en una misma extensión de superficie de Al_2O_3 o ZrO_2 se pueden soportar diferentes cantidades de Molibdeno. Los valores teóricos de Monocapa en Al_2O_3 es de 2.8 átomos de Mo/nm^2 y de ZrO_2 ¹⁰⁴ de 6.67 átomos de Mo/nm^2 . De tal manera que el incremento en la proporción de $Mo(oh)$ de catalizadores con el aumento en la proporción de ZrO_2 , a pesar de que la superficie sea menor, se debe a la capacidad de ZrO_2 de soportar mas Molibdeno que Al_2O_3 .

3.3.2 EXPERIMENTOS ADICIONALES

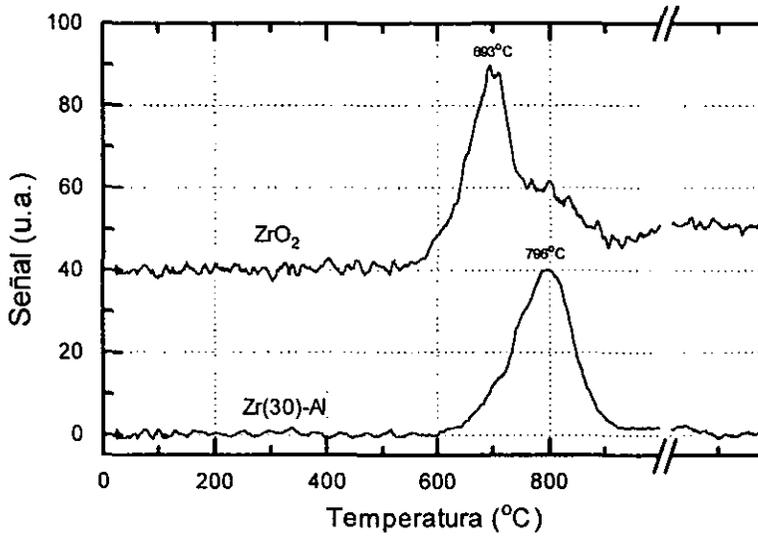
Con el objeto de interpretar adecuadamente los termogramas obtenidos, se realizó una serie de experimentos adicionales, los cuales se analizan a continuación:

En la Figura 3.25 se presentan los resultados obtenidos para los soportes de Al-Zr(1.0) y de Zr(30)-Al. Del soporte de alumina pura se sabe que no se reduce apreciablemente en el intervalo de estudio de temperatura ambiente a 1000°C. La muestra de Al-Zr(1.0) presenta un pico que comienza cerca de 600°C, presenta un máximo en 700°C, cerca de 800°C tiene un hombro y de 900°C a

1000°C continúa con una ligera reducción de manera constante. Físicamente el experimento termina en 1000°C, después de esto se mantiene esta temperatura por una hora y el soporte sigue reduciéndose ligeramente, pero lo que interesa es la ZrO_2 que pueda reducirse a temperaturas menores a 1000°C, en particular, las que se reduzcan en la misma zona de reducción de alguna especie de Molibdeno o promotor. El consumo de Hidrógeno por reducción de ZrO_2 es de 37 μ moles, valor que es prácticamente el mismo que se requiere para reducir al promotor (39.05 μ moles para Níquel y 38.95 μ moles para Cobalto), aunque la temperatura de reducción es alta comparada con aquella a la que se reducen los promotores. El soporte de alúmina recubierta con 30% de ZrO_2 también se reduce considerablemente, el consumo de Hidrógeno es de 26.4 μ moles, que es el 72% del consumo de la muestra de ZrO_2 puro. Esto puede ser un indicio de que el recubrimiento con ZrO_2 si es efectivo con el método de impregnación de volumen de poro. Sin embargo, la temperatura del máximo de reducción es de 796°C (casi 100°C más que en ZrO_2). Posiblemente la alúmina inhibe la reducción de ZrO_2 debido a la fuerte interacción de ZrO_2 con la superficie de Alúmina. El pico es más asimétrico que en ZrO_2 y la reducción no continúa indefinidamente como en esta última, comprobando así que la alúmina prácticamente no se reduce en el estudio.

Los datos obtenidos de estos experimentos se usan para corregir el consumo de hidrógeno en las muestras que contienen ZrO_2 . Con la reserva de que la cantidad de soporte reducida puede variar debido a la presencia de Molibdeno y/o promotor. Además, la temperatura de reducción parcial del soporte también puede variar

Los termogramas de Ni/Zr(30)-Al y Ni/Al-Zr(1.0) se presentan en la gráfica 3.26. En el primero se observan dos zonas principales de reducción que se superponen, la primera con una $T_{m\acute{a}x}$ de 648°C, que se debe seguramente a NiO disperso. El segundo con una $T_{m\acute{a}x}$ de 740°C atribuido a la reducción de ZrO_2 en el soporte, que se da 56°C menos que en el soporte puro, es decir, la presencia de Níquel favorece la reducción del soporte. Aunque en esta zona también pueden reducirse especies de Níquel tetraédrico tipo $NiAl_2O_4$.



3.25 Termogramas de reducción de soportes; Al-Zr(1.0) y Zr(30)-Al.

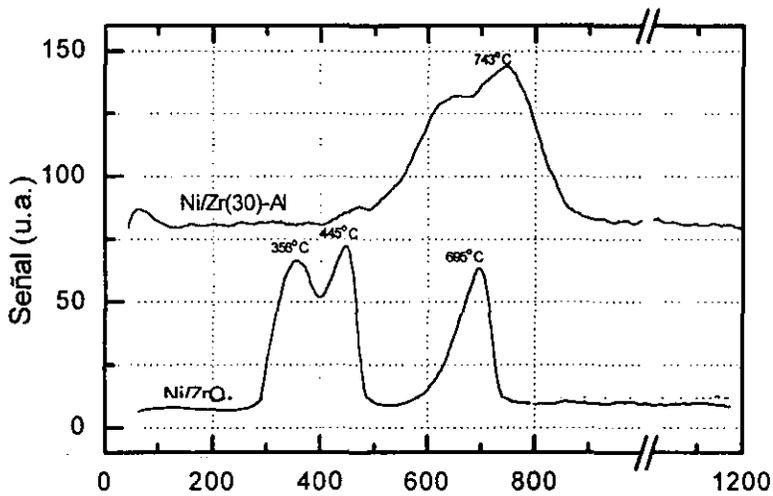


Figura 3.26 NiO soportado en Al-Zr(1.0) y Zr(30)-Al.

En el termograma de Ni/Al-Zr(1.0) se observan tres picos, los dos primeros se pueden atribuir a dos especies diferentes de Níquel. Ambos picos son interesantes ya que se dan a temperaturas muy bajas ($T_{1\text{máx}}=355^{\circ}\text{C}$ y $T_{2\text{máx}}=446^{\circ}\text{C}$), el primero tal vez se deba a una especie de NiO altamente disperso que por baja interacción con el soporte se reduce a esa temperatura, y el segundo probablemente a NiO. El tercer pico coincide prácticamente con el de ZrO_2 , por lo que se asigna a la reducción parcial del soporte ($T_{3\text{máx}}=698^{\circ}\text{C}$). Los dos primeros picos son una prueba de que la naturaleza del soporte afecta fuertemente la reducibilidad de las especies depositadas. Estos dos picos de Ni/Al-Zr(1.0) se dan en la zona de reducción de Molibdeno octaédrico (especie asociada a la actividad en Hidrodesulfuración), mientras que en Ni/Al-Zr(0.0) se obtienen dos picos a temperaturas mayores, uno entre 430°C y 700°C asignado a NiO bien disperso y un segundo entre 700°C y 930°C referido como Níquel tetraédrico. El hecho de que sobre Zr(30)-Al el Níquel se reduzca a temperaturas mayores que Níquel sobre Zirconia sugiere la posibilidad de que en el soporte mixto Zr(30)-Al el Níquel tenga preferencia por la superficie de Alúmina, con la que tiene mayor interacción y por tanto su reducción se da a temperatura alta (arriba de 600°C).

3.3.3 REDUCCIÓN DE CATALIZADORES PROMOVIDOS CON NÍQUEL

En la figura 3.27 se presentan los resultados de TPR de la serie de catalizadores de Molibdeno promovidos con Níquel soportados en Al-Zr(0.0), Al-Zr(0.5) y Al-Zr(1.0). En la muestra NiMo/Al-Zr(0.0) se observan dos picos de reducción principales, el primero tiene una $T_{\text{máx}}$ de 390°C y se atribuye a la reducción de Molibdeno octaédrico. El segundo pico es más ancho, comienza cerca de 450°C y termina cerca de 1000°C . Este pico es asimétrico, por lo que seguramente comprende la reducción de varias especies. En la zona de 500°C a 600°C se puede dar la reducción del promotor (NiO bien disperso), además de la reducción de Mo polimérico. Después de 600°C se tendrían las segundas reducciones de Mo(oh) y Mo polimérico y la reducción de Molibdeno en coordinación tetraédrica. Este pico tiene una $T_{\text{máx}}$ de 752°C . En la tabla 3.10 se presentan el consumo de Hidrógeno y el grado de reducción de los catalizadores

promovidos con Níquel. El grado de reducción obtenido es de 79.6% (basado en el Molibdeno y asumiendo que todo el Níquel se reduce).

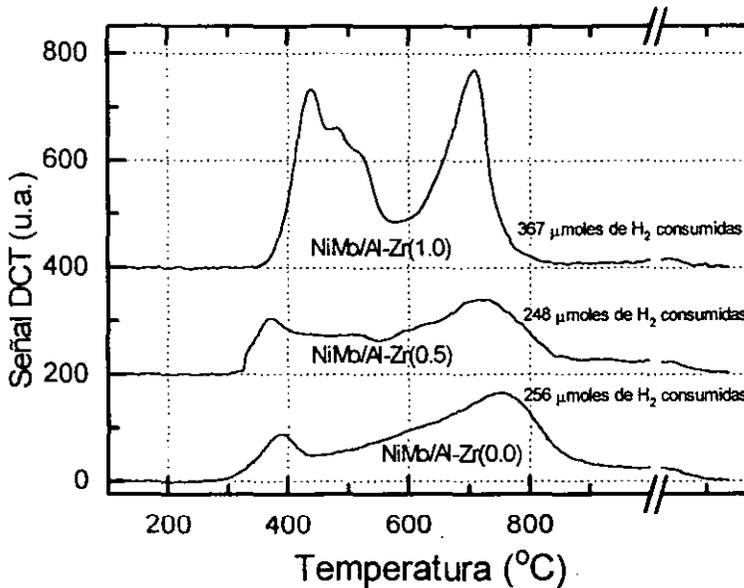


Figura 3.27. Termogramas de la serie NiMo en soportes preparados por sol-gel.

En la siguiente muestra en la figura 3.27 es la Mo/Al-Zr(0.5), se pueden ver tres zonas de reducción principales. En la primera, de Mo(oh), la $T_{m\acute{a}x}$ de este pico es de 368°C, que es cerca de 20°C menor a la obtenida en alúmina pura, aunque la proporción relativa de Mo(oh) es ligeramente menor. Un segundo pico tiene una $T_{m\acute{a}x}$ de 509°C y la cantidad de hidrógeno consumido es considerable, este pico se asigna a la reducción de Mo polimérico más la reducción de una fracción de níquel (NiO bien disperso). Es decir, en esta muestra deben existir, como en el caso de Ni/Al-Zr(1.0), dos especies de níquel que se reducen a distintas temperaturas. Una de ellas, la que se reduce a menor temperatura, es la que se reduce en esta zona junto con el Mo polimérico. En la tercera zona de reducción se presenta un hombro arriba de 600°C, que seguramente se debe a la

reducción de la segunda especie de Níquel. Aunque también existe la posibilidad de que sea la misma especie pero soportada en diferentes superficies, de ser así, el primer pico correspondería a la reducción de Mo polimérico más la reducción de NiO/ZrO₂ y el hombro en 600°C a la reducción de NiO/Al₂O₃. La T_{máx} de esta zona es de 717°C y representa además las segundas reducciones de Mo(oh) y Mo polimérico y la reducción parcial de Mo(td), ya que el grado de reducción es de 76.6%, ligeramente menor que en Al₂O₃ pura. En esta muestra no se realiza corrección por reducción del soporte, debido a que es muy difícil determinar si existe o no y en que zona.

Tabla 3.10 Resultados de TPR de Catalizadores Promovidos

Muestra	Consumo de H ₂ (μmoles)	Grado de reducción
CoMo/Al ₂ O ₃	252	78.2
CoMo/R=0.5	253	78.5
CoMo/ZrO ₂	373	100
NiMo/Al ₂ O ₃ (S-G)	256	79.6
NiMo/R=0.5	248	76.6
NiMo/ZrO ₂	367	100
NiMo/Al ₂ O ₃ (C.B.)	283	89.5
NiMo/Al ₂ O ₃ 30% Zr	319	95.2

El tercer termograma de la figura 3.27 es el de NiMo/Al-Zr(1.0). El primer pico de reducción tiene una T_{máx} de 437°C (que es una T_{máx} mayor que en alúmina). El grado de reducción obtenido en esta muestra es mayor al 100%, aún después de corregirlo por reducción de ZrO₂, esto supone que la cantidad de ZrO₂

que se reduce está subestimada. Si suponemos que todo el Molibdeno y el Níquel se reducen, el consumo de hidrógeno debido a la reducción del soporte es de 61.47 μ moles. Esto representa 1.58 veces el consumo de hidrógeno por reducción del promotor. La interpretación de este termograma no es sencilla. Si se considera el termograma de Ni/Al-Zr(1.0) (figura 3.26), se puede esperar que el Níquel se reduzca a bajas temperaturas, por lo que el primer pico puede involucrar la reducción de Níquel, además de la reducción de Mo(oh). En 477°C existe un máximo debido probablemente a la reducción de una segunda especie de Níquel, cerca de 500°C se observa un hombro que se debe a la reducción de MoO₃ cristalino (que se detecta en DRX). El tercer pico tiene una T_{máx} de 704°C, es un pico agudo y simétrico y se puede pensar que se debe únicamente a segundas reducciones de Molibdeno octaédrico y de MoO₃ cristalino, esto implicaría que prácticamente no hay Mo(td). Algo interesante es que el promotor se pueda reducir a la misma temperatura que el Mo(oh).

En la segunda serie de catalizadores NiMo se presentan los resultados de NiMo/Zr(0)-Al y NiMo/Zr(30)-Al en la figura 3.28. Los soportes de estas muestras fueron preparados por impregnación de propóxido de Zirconio en Al₂O₃. El termograma de NiMo/Zr(0)-Al presenta un pico de reducción centrado en 388°C que corresponde a la reducción de Mo(oh). Un hombro en 519°C que se debe a la reducción de Mo polimérico. Otro pico aparece en 608°C, probablemente debido a la reducción Níquel octaédrico (NiO) y/o a MoO₃ microcristalino. Un último pico tiene una T_{máx} de 766°C asignado a la segunda reducción de Mo(oh) y Mo polimérico y a la reducción parcial de Mo(td), así como a la reducción de Níquel tetraédrico. El grado de reducción es de 89.5%. El segundo termograma de la figura 3.28 corresponde a NiMo/Zr(30)-Al, se observa un primer pico de reducción con una T_{máx} de 395°C. Este pico está asociado con la reducción del Mo(oh) y el consumo de hidrógeno es considerablemente mayor que en NiMo/Zr(0)-Al. El segundo pico está centrado en 516°C y nuevamente puede asociarse a la reducción de Mo polimérico. El tercer pico tiene una T_{máx} de 714°C y podría representar además de las segundas reducciones de Mo(oh) y Mo polimérico y de Mo(td) y a la reducción de una segunda especie de Níquel, ya que el hidrógeno

consumido en la segunda zona es insuficiente para reducir el total del promotor. Al comparar esta última muestra con la referencia de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observa que el grado de reducción aumenta ligeramente, pero la proporción relativa de $\text{Mo}(\text{oh})$ aumenta casi al doble. Los resultados de esta serie concuerdan con los obtenidos en los catalizadores no promovidos, ya que también se observa un mejoramiento en la reducibilidad con el incremento en la proporción de ZrO_2 a diferencia de la serie preparada por sol-gel, en la que con 50% en mol de ZrO_2 las propiedades de reducibilidad resultan peores que las de Molibdeno soportado en Alúmina.

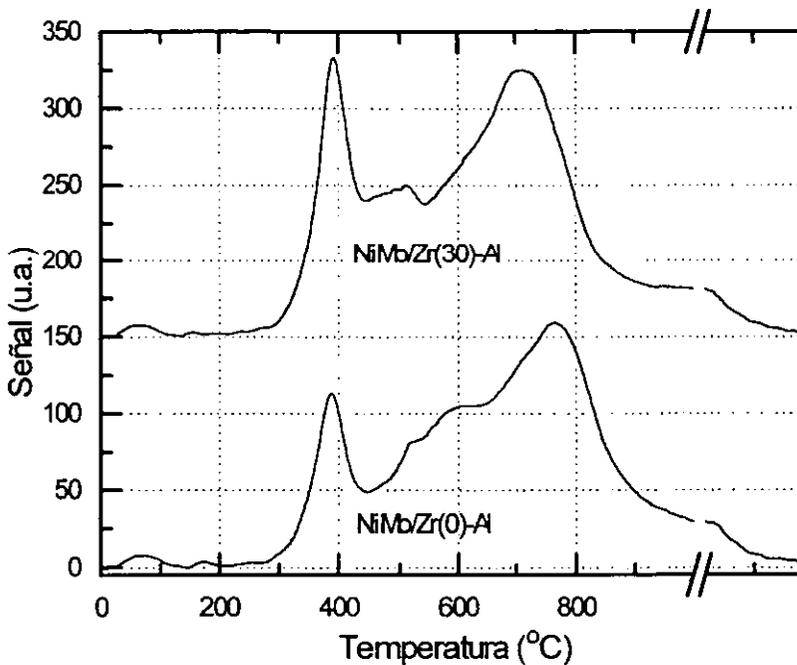


Figura 3.28 Termogramas de catalizadores NiMo soportados en Al_2O_3 recubierta con ZrO_2 .

3.3.4 REDUCCIÓN DE CATALIZADORES PROMOVIDOS CON COBALTO

En la figura 3.29 se muestran los termogramas de la serie de catalizadores promovidos con Cobalto, cuyos soportes se prepararon por sol-gel. La primera curva es el resultado de TPR de la muestra de CoMo/Al-Zr(0.0) que tiene tres máximos de reducción, el primero con una $T_{m\acute{a}x}$ de 447°C asignada a la reducción de Mo(oh). La zona intermedia está poco definida, pero se encuentra entre 500°C y 600°C donde se supone que sólo se reduce Mo polimérico. La tercera zona comprende la reducción del promotor y del Mo(td) (ésta última incompleta), así como las segundas reducciones de Mo(oh) y Mo polimérico. El grado de reducción de esta muestra es de 78.5%.

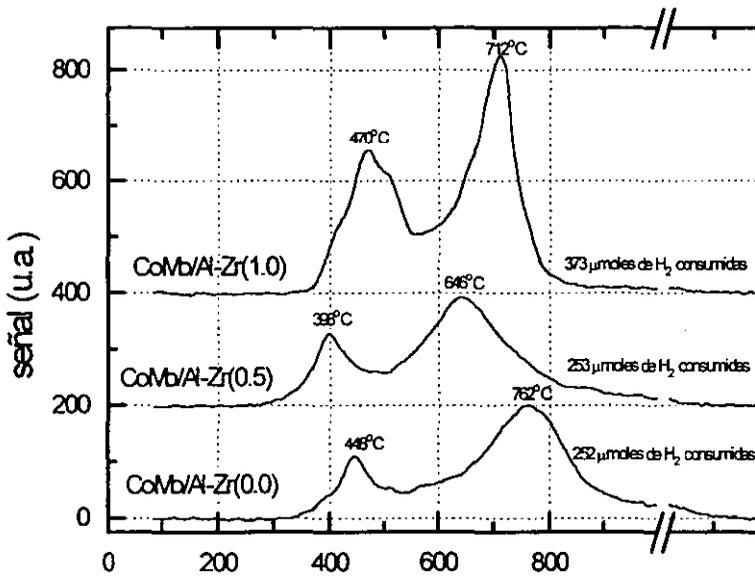


Figura 3.29. Termogramas de catalizadores CoMo soportados en óxidos preparados por sol-gel.

El segundo termograma es de CoMo/Al-Zr(0.5), tiene un primer pico de reducción muy parecida a la de CoMo/Al-Zr(0.0), con una $T_{m\acute{a}x}$ de 398°C, que es 50°C menor que en el catalizador soportado en pura alúmina. No aparece el pico de reducción de Mo polimérico. El segundo pico de reducción tiene una $T_{m\acute{a}x}$ de 646°C, que es 116°C menor que en el soportado en pura Al_2O_3 y 143°C menos que la correspondiente en el catalizador no promovido. Esta zona comprende la reducción de Mo(th), la segunda reducción de Mo(oh) y la reducción del promotor. El grado de reducción es de 78.5%, pero no se corrigió por reducción del soporte. El consumo de Hidrógeno y la proporción relativa de las distintas especies son prácticamente las mismas que en NiMo/Al-Zr(0.0), sin embargo, existe una gran diferencia en la temperatura de reducción de estas especies y si se considera además que la diferencia en superficie específica es de alrededor de 100 m^2/g [220 m^2/g de CoMo/Al-Zr(0.0) y 129 m^2/g de CoMo/Al-Zr(0.5)], entonces se deduce que en Al-Zr(0.5) se pueden dispersar más especies de Molibdeno por unidad de superficie y con menor interacción con el soporte que en alúmina pura.

El termograma de CoMo/Al-Zr(1.0) se presenta en la figura 3.29. Se observan dos picos de reducción principalmente. El primer pico con una $T_{m\acute{a}x}$ de 477°C y un hombro cerca de 500°C. Nuevamente sobre óxido de zirconio puro el termograma se complica, para esta serie no se realizaron experimentos adicionales, sin embargo, la cantidad de Hidrógeno consumido en la primera zona es muy alta. El Grado de Reducción (GR) es mayor al 100% aún con las correcciones. Si se supone que todo el Molibdeno y el Cobalto se reducen, se tiene que la cantidad de Hidrógeno consumido por la reducción del soporte es de 55.54 μ moles (1.42 veces la del promotor). El primer pico se asigna tanto a la reducción de Mo(oh), como a la reducción parcial del promotor. En esta muestra se pudieron detectar por DRX los siguientes compuestos cristalinos; MoO_3 , $CoMoO_4$ y ZrO_2 (tetragonal y monoclinica). El hombro cerca de 500°C se debe a la reducción de MoO_3 polimérico, pero también a la reducción de $CoMoO_4$ que se reduce en dos etapas (507°C y 677°C)²⁹. La segunda zona de reducción es muy simétrica, salvo por un hombro cerca de 675°C que se debe a la segunda etapa de reducción de $CoMoO_4$. Este segundo pico también se debe a la segunda

reducción de Mo(oh) y MoO₃ cristalino, además de la primera y segunda reducción de Mo(td) (de existir). Si se compara CoMo soportado en ZrO₂ con CoMo soportado en Al₂O₃ se observa que sobre ZrO₂ la reducibilidad de las especies de Co y Mo se mejora considerablemente.

El efecto promotor de Ni y Co se nota más en forma cualitativa que cuantitativa. Es decir, los grados de reducción y la proporción relativa de Mo(oh) no cambian tan drásticamente como lo hacen las temperaturas de reducción. En otras palabras, al agregar el promotor la cantidad de Molibdeno de fácil reducción no cambia tanto como la facilidad con la que se puede reducir.

El efecto de la zirconia en la reducibilidad de las especies de Molibdeno y promotor es considerable, pero además de disminuir su temperatura de reducción, también cambia la homogeneidad de dichas especies, ya que sobre ZrO₂ los picos de reducción tienden a ser más agudos que sobre Al₂O₃.

3.4 DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA

La técnica de desorción a temperatura programada se utilizó para comparar la acidez de los soportes mixtos ZrO₂-Al₂O₃ preparados por impregnación. Para tener una referencia se midieron también las muestras de Al₂O₃ y ZrO₂ pura. Los resultados se muestran en la gráfica 3.30. En esta técnica se adsorbe una base, amoniaco en nuestro caso, y se monitorea la desorción de la base cuando la muestra se somete a un programa de temperatura, el experimento llega a 500°C y se mantiene a esta temperatura hasta que toda la base se desorba. La temperatura a la que desorbe la base es una medida de la fuerza de los sitios ácidos. La muestra de Al₂O₃ pura (Zr(0.0)-Al) presenta una primera zona de sitios centrados cerca de 120°C. Este tipo de sitios predominan en la muestra y abarcan desde 50°C hasta cerca de 200°C, por lo tanto se deduce que son sitios débiles. Sin embargo, se observa que la desorción de amoniaco continúa casi de manera constante desde 200°C hasta 400°C y después disminuye, esto indica que en

Alúmina existen algunos sitios de áidez fuerte. Aún a 500°C permanece adsorbida un poco de base. El consumo normalizado por unidad de superficie es de 11.82 $\mu\text{moles}/\text{m}^2$ (ver tabla 3.11). El soporte de alúmina recubierta con 10% de ZrO_2 (Zr(10)-Al) presenta un comportamiento muy similar al de Al_2O_3 pura, con la ligera diferencia de que cerca de 90°C se observa un hombro que no se ve en Al_2O_3 . Este pico de desorción seguramente esta relacionado con la presencia de ZrO_2 , ya que se puede pensar que se debe a la contribución de sitios ácidos de ZrO_2 más los sitios de Al_2O_3 que desorben a esa temperatura. Aparece un segundo máximo cerca de 125°C. La zona siguiente es prácticamente igual a la de pura Al_2O_3 . La cantidad de amoniaco desorbido por unidad de superficie es de 9.95 $\mu\text{moles}/\text{m}^2$ que es casi 16% menos que en Al_2O_3 .

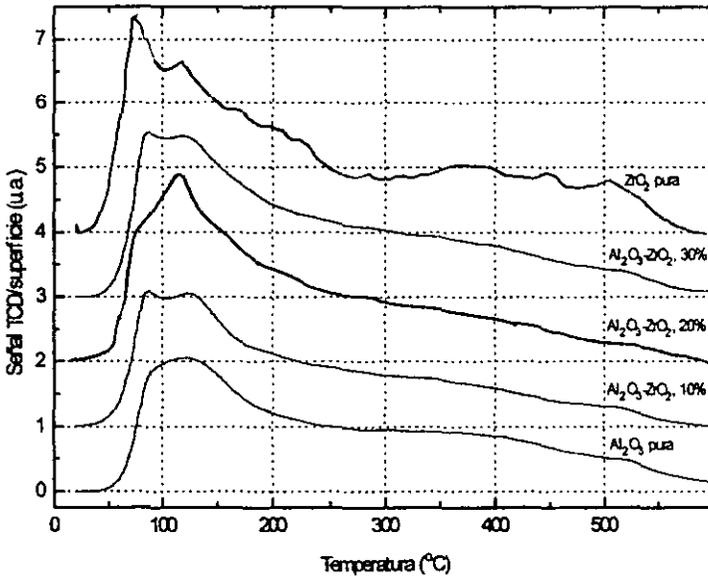


Figura 3.30 Resultados de TPD-A de soportes preparados por impregnación.

El tercer termograma de desorción es el de Al_2O_3 recubierta con 20% de ZrO_2 (Zr(20)-Al), Ahora el máximo de baja temperatura se convirtió en un hombro y la acidez de la zona de 115°C se incremento drásticamente, este resultado sugiere que la zirconia no sólo presenta principalmente los sitios ácidos más débiles (los que desorben por debajo de 100°C), sino que también tiene sitios de fuerza parecida a la de Al_2O_3 o que la presencia de ZrO_2 favorece una mayor formación de sitios ácidos de alúmina en esa zona. En la gráfica 3.30 también se presenta el resultado para un soporte de ZrO_2 pura y efectivamente la zirconia tiene sitios ácidos cuyos máximos de desorción están en 77°C y 120°C . La cantidad de amoniaco que desorbió el soporte Zr(20)-Al por unidad de superficie es de $12.19 \mu\text{moles}/\text{m}^2$. El cuarto termograma de la gráfica 3.30 es el de Al_2O_3 recubierta con 30% de ZrO_2 (Zr(30)-Al) y es idéntico al de Al_2O_3 recubierta con 10% de ZrO_2 , excepto por los máximos que son más intensos, esto se comprueba con el valor de consumo de amoniaco de $12.62 \mu\text{moles}/\text{m}^2$ que es mayor que las muestras con 0, 10, y 20% de ZrO_2 . Los termogramas de desorción después de 200°C son prácticamente iguales en toda la serie de 0,10,20 y 30% de ZrO_2 en Al_2O_3

Tabla 3.11 Consumo de amoniaco en TPD-A.

Muestra	Consumo Total de amoniaco ($\mu\text{moles}/\text{m}^2$)
Al_2O_3	11.82
Al_2O_3 -10% ZrO_2	9.95
Al_2O_3 -20% ZrO_2	12.19
Al_2O_3 -30% ZrO_2	12.62
ZrO_2	14.62

La ZrO_2 pura presenta un pico, delgado y muy intenso, centrado en $77^\circ C$, los sitios atribuibles a esta señal tienen que ser muy débiles, incluso algunos autores los reportan como sitios de adsorción física. Es claro que la ZrO_2 tiene más sitios de este tipo que la alúmina, se observan sitios centrados alrededor de $120^\circ C$ tanto en alúmina como en ZrO_2 , esto no indica que sean el mismo tipo de sitios, sino que tienen la misma fuerza (esta técnica no permite determinar la naturaleza de los sitios). La zona de temperatura mayor a $200^\circ C$ también es distinta, en ZrO_2 se observa una desorción prácticamente constante de $250^\circ C$ a $500^\circ C$, mientras que en alúmina esto se ve de $200^\circ C$ a $400^\circ C$. El consumo de amoniaco en ZrO_2 es de $14.62 \mu moles/m^2$, mientras que el de alúmina es 20% menor.

La cantidad de sitios por unidad de superficie es mayor en ZrO_2 que en Al_2O_3 . En ZrO_2 hay una mayor proporción de sitios de adsorción física de NH_3 y también de sitios que desorben amoniaco alrededor de $120^\circ C$ (sitios de acidez débil). Las muestras con composición intermedia presentan características de Al_2O_3 y de ZrO_2 .

3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN DE TRANSFORMADA DE FOURIER

En el presente trabajo se utiliza la espectroscopia Raman como un apoyo a la caracterización estructural de los soportes, con el fin de averiguar la presencia de ZrO_2 cristalina. Lo anterior se logra a través de la vibración de enlaces en la zirconia cristalina, con ZrO_2 se obtienen bandas a bajas frecuencias, para el sistema cristalino tetragonal se reportan las siguientes bandas: 148, 263, 325, 472, 608 y 640 cm^{-1} , para zirconia cúbica una banda en 490 cm^{-1} y para zirconia monoclinica bandas en 224, 305, 335, 347, 382, 476, 357, 559, 618 y 640 cm^{-1} .

3.5.1 SOPORTES

En la figura 3.31 se presentan los resultados para los soportes preparados por sol-gel con una relación molar de 0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 0.95 y 1.0, en la de 0.95 se observan bandas en 646 , 618 y 557 cm^{-1} , que son atribuidos a una mezcla de

ZrO₂ monoclinica y tetragonal (como se observo en DRX). En la muestra de ZrO₂ pura se observan las mismas bandas, pero más intensas, además de una banda en 478 cm⁻¹, que se puede atribuir tanto a ZrO₂ monoclinica como a ZrO₂ tetragonal. Los soportes con relaciones de 0.0, 0.2, 0.5 y 0.8 no presentan bandas intensas asignables a ZrO₂ cristalina.

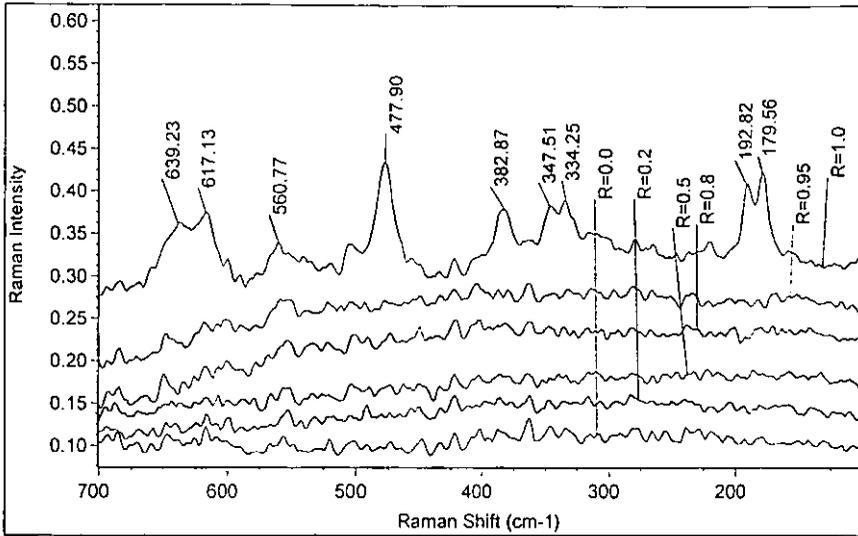


Figura 3.31 Espectros Raman de soportes Sol-gel.

En la figura 3.32 se presentan los resultados de Raman de los soportes de Al₂O₃ recubierta con ZrO₂. Los espectros no son muy claros, debido a la baja cantidad de ZrO₂, pero se logran observar algunas bandas que sobresalen. En la muestra de 10% de ZrO₂ destaca una banda a 536 cm⁻¹ asignado a zirconia monoclinica. En la muestra con 20% de ZrO₂ se pueden ver bandas a 647, 615 y 475 cm⁻¹ asignables tanto a ZrO₂ monoclinica como a ZrO₂ tetragonal, una banda en 536 cm⁻¹ y 385 cm⁻¹ asignados a ZrO₂ monoclinica. La muestra con 30% de ZrO₂ también presenta las bandas en 647, 617 y 475 cm⁻¹, además aparece una banda cerca de 600 cm⁻¹ asignado a ZrO₂ tetragonal, la banda en 538 cm⁻¹ debido a ZrO₂ monoclinica se hace relativamente menos intensa.

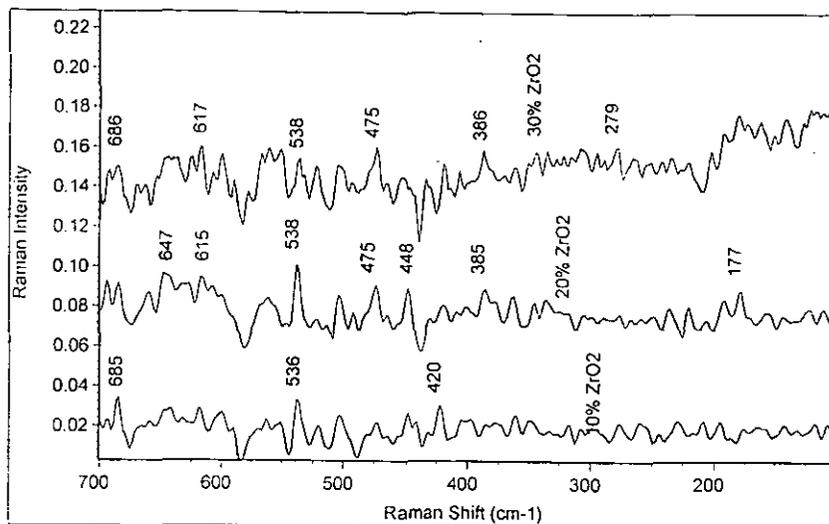


Figura 3.32 Espectros de soportes preparados por impregnación.

3.6 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA.

La espectroscopía de reflectancia difusa Ultravioleta-Visible es útil en la identificación de la coordinación de Molibdeno. Como el Mo^{6+} tiene una configuración electrónica d^0 , la absorción observada es la debida a la transferencia de carga ligando-metal (LMCT), $\text{O}-\text{Mo}^{6+}$, que se espera en el intervalo de 200 a 400 nm. Se ha reportado que las bandas de absorción en 260-280 nm y 300-320 nm se asignan a molibdatos aislados ($\text{Mo}(\text{td})$) y polimolibdatos ($\text{Mo}(\text{oh})$), respectivamente^{101,102}.

La espectroscopía UV-VIS DRS también se utilizó en la caracterización de soportes, ya que la presencia de zirconia afecta las propiedades electrónicas del soporte. Los óxidos que contienen ZrO_2 presentan una absorción debida a la transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$, que corresponde a la excitación de los electrones de la banda de valencia (con carácter O 2p) a la banda de conducción con

carácter Zr 4d). Se aprovecha esta transición para estimar el valor del ancho de banda prohibida (Band Gap).

3.6.1 ESPECTROS DRS DE SOPORTES

En la figura 3.32 se presentan los resultados de DRS UV-Visible de soportes preparados por sol-gel. El óxido mixto Al-Zr(0.5), tiene una banda de absorción en 208 nm. La muestra Al-Zr(1.0) presenta dos bandas principales, una en 229 nm y otra en 206 nm, le energía de banda prohibida ("Band Gap") es de 5.2eV.

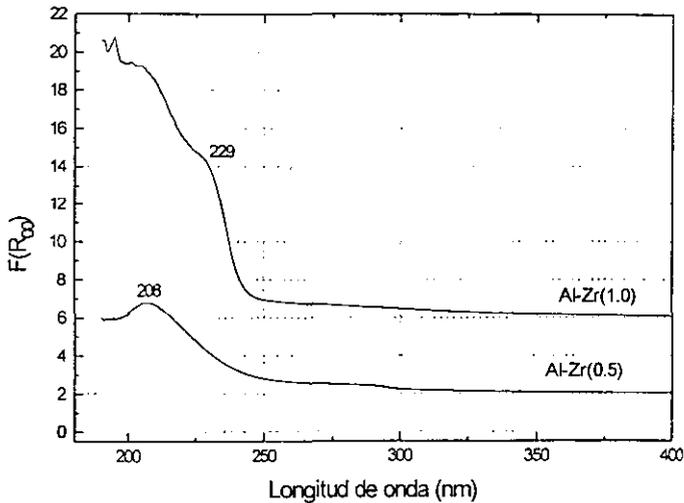


Figura 3.32 Espectros UV-Vis de Soportes preparados por Sol-gel.

En la figura 3.33 se muestran los espectros de los soportes preparados por recubrimiento de Al_2O_3 con ZrO_2 . El primer espectro es del soporte recubierto con 10% de ZrO_2 [Zr(10)-Al], presenta una banda en 211 nm y una segunda banda en 240 nm, el valor del band Gap es de 3.45 eV. El soporte con 20% de ZrO_2 [Zr(20)-Al] tiene bandas de absorción en 208 nm y 231 nm, el valor del Band Gap es de

3.24 eV. El soporte recubierto con 30% de ZrO_2 tiene dos bandas, una en 212 nm y otra en 233 nm, el valor de la energía del Band Gap es de 3.23 eV.

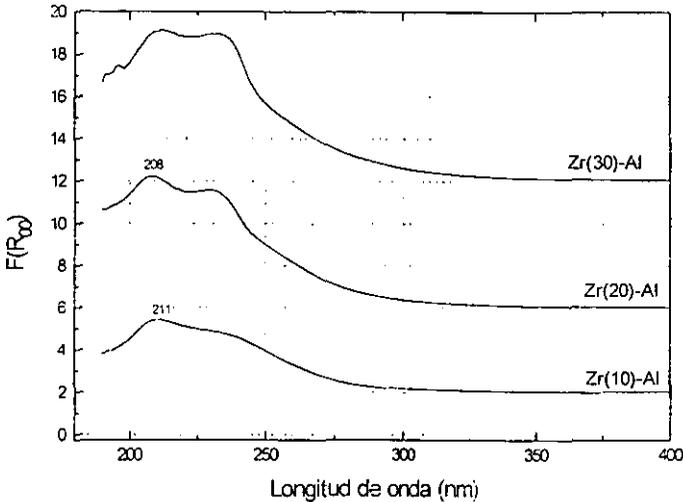


Figura 3.33 Espectros UV-Vis de Soportes de alúmina recubierta con ZrO_2 .

3.6.2 ESPECTROS DRS DE CATALIZADORES

Los espectros de catalizadores de Molibdeno soportados en óxidos mixtos preparados por sol-gel se muestran en la figura 3.35. En la zona de absorción debida a transferencia de carga $Mo^{6+}-O$ si se aprecia absorción, pero es muy difícil establecer que especie predomina, ya que la zona no está muy bien resuelta, no se ven bandas claras. Sin embargo, dado que si existe absorción es posible afirmar que existen especies de Molibdeno en coordinación octaédrica y tetraédrica. Se calculó la energía de Banda prohibida ("Band Gap") para estas muestras, esto se hizo mediante la intersección con el eje X de una línea recta ajustada de graficar E vs $(F(R_{\infty})h\nu)^2$. Los valores obtenidos fueron 3.6 eV para Mo/Al-Zr(0.0), 4.23 eV para Mo/Al-Zr(0.5) y 3.31 eV para Mo/Al-Zr(1.0).

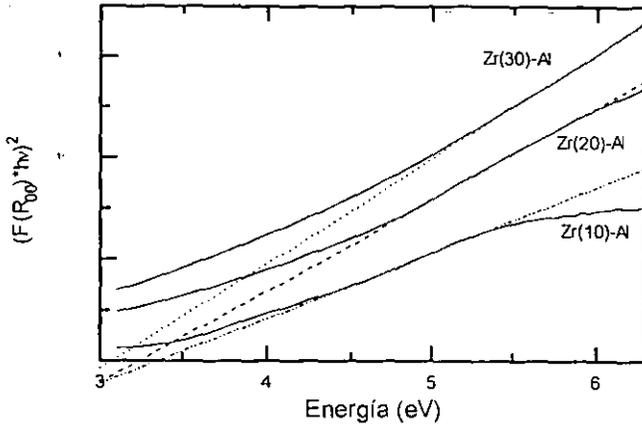


Figura 3.34 Cálculo del Band Gap.

En la figura 3.34 se ilustra la forma de calcular la energía de banda prohibida (Band Gap)¹⁰³. Se gráfica la energía contra $(F(R_{00})h\nu)^2$ en la zona donde exista absorción, esta gráfica presenta una zona lineal, a esta zona lineal se le aplica una regresión y la intersección con el eje X es la energía de banda prohibida. Los valores obtenidos para los catalizadores con soportes de Al_2O_3 recubierta son 4.42 para $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 3.35 eV para $\text{Mo}/\text{Zr}(10)\text{-Al}$, 3.23 eV para $\text{Mo}/\text{Zr}(20)\text{-Al}$ y 3.07 eV para $\text{Mo}/\text{Zr}(30)\text{-Al}$. La energía de Band Gap disminuye cuando se aumenta el contenido de ZrO_2 . Los catalizadores con soportes de alúmina recubierta de ZrO_2 tienen energías de Band Gap menores que los catalizadores con soportes preparados por sol-gel.

En la figura 3.36 se presentan los espectros de los catalizadores de Molibdeno soportados en Al_2O_3 recubierta con 0, 10, 20 y 30% de ZrO_2 . En esta serie se observa absorción en la zona de 200 a 400 nm y no es posible establecer que especie predomina. Sin embargo, dado que existe absorción tanto en la zona de Molibdeno tetraédrico como octaédrico se puede decir que existen los dos tipos

de especies. Además, en éstas es posible que también exista MoO_3 , ya que a 335 nm si existe absorción.

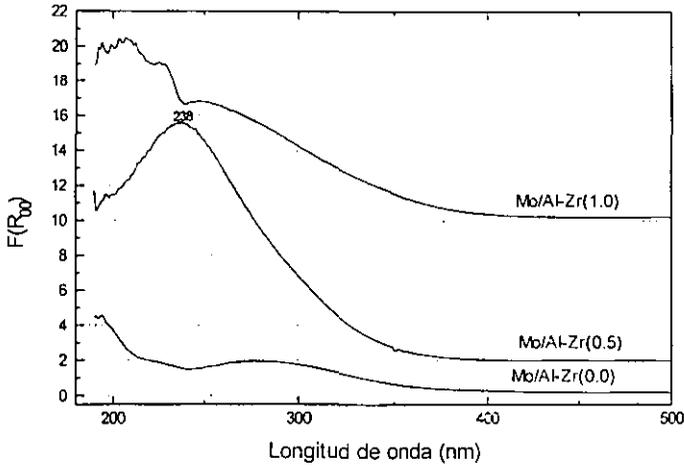


Figura 3.35 Espectros de DRS Catalizadores de Mo en soportes sol-gel.

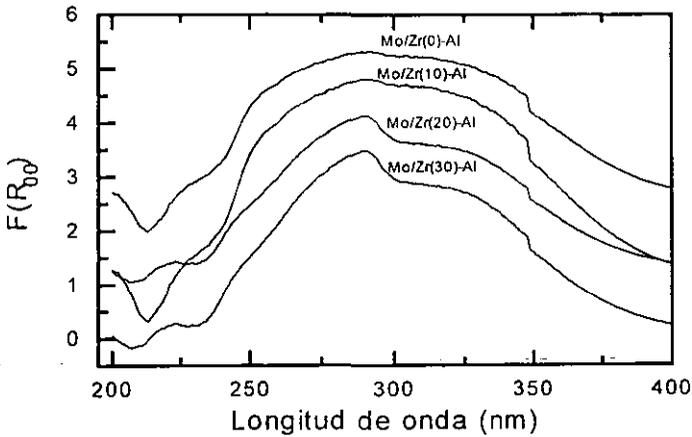


Figura 3.36 Espectros de Catalizadores de Mo sobre Al_2O_3 recubierta con ZrO_2 .

3.6.3 ESPECTROS DRS DE CATALIZADORES PROMOVIDOS

Los resultados de DRS UV-Visible de la serie de catalizadores NiMo soportados en óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ preparados por sol-gel se presentan en la figura 3.37. Las bandas reportadas de Níquel son 280 nm de Ni(oh) en NiMoO_4 y 400-425 nm de Ni(oh) en NiO. Para NiO másico en 385, 405, 560 y 456 nm. Ninguna de estas bandas se observa con claridad, seguramente debido a que la cantidad de óxido de níquel es muy baja (menor a 2% en peso). Sin embargo, algún efecto se puede apreciar al analizar los resultados de Band Gap. Para NiMo/ $\text{Al-Zr}(0.0)$ la energía del Band Gap es de 4.42 eV, mayor que en Mo/ Al_2O_3 , para NiMo/ $\text{Al-Zr}(0.5)$ es de 4.0 eV y para NiMo/ $\text{Al-Zr}(1.0)$ de 3.06 eV. Estos dos últimos valores son menores que los correspondientes en catalizadores no promovidos.

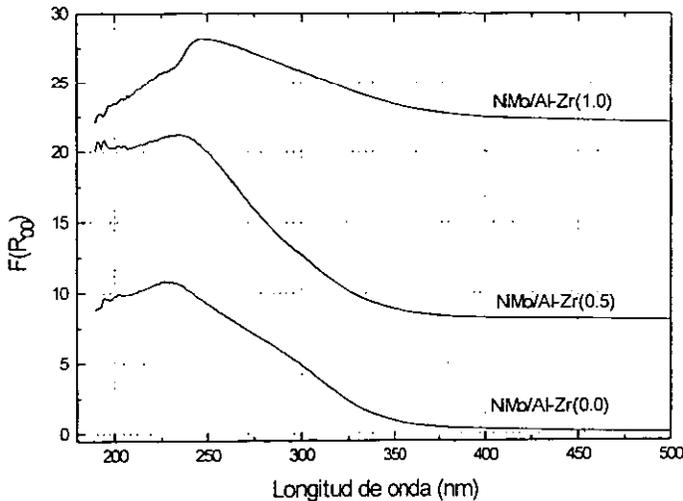


Figura 3.37 Espectros de DRS de NiMo/Soportes sol-gel.

La segunda serie de catalizadores promovidos con Níquel es la de Al_2O_3 recubierta con 0, 10, 20 y 30% de ZrO_2 . Los resultados se presentan en la figura 3.38. Como sucedió en los soportados en óxidos sol-gel, no se aprecian bandas

de absorción atribuibles a Níquel. En todos los espectros se aprecia absorción en la zona de 240 a 350 nm, así que en principio pueden contener especies octaédricas y tetraédricas, la mayor absorción se da en la zona de Molibdeno tetraédrico y se observa que se hace relativamente menos intensa conforme se incrementa la proporción de ZrO_2 en el soporte. Los valores de Band Gap son 3.6 eV para NiMo/Zr(0)-Al, 3.2 eV para NiMo/Zr(10)-Al, 2.6 eV para NiMo/Zr(20)-Al y 2.89 eV para NiMo/Zr(30)-Al. Estos valores son menores a los NiMo/sol-gel, esto puede ser un indicio de que los catalizadores soportados en Al_2O_3 recubierta con ZrO_2 tienen mejores propiedades electrónicas que los soportados en óxidos Sol-gel. Aunque los espectros son muy parecidos a los de catalizadores no promovidos, los valores de Band Gap son muy diferentes, en el caso de Zr(20)-Al el valor para NiMo es 0.63 eV menor que para Mo, y para Zr(0)-Al el valor de NiMo es 0.82 eV menor que para Mo.

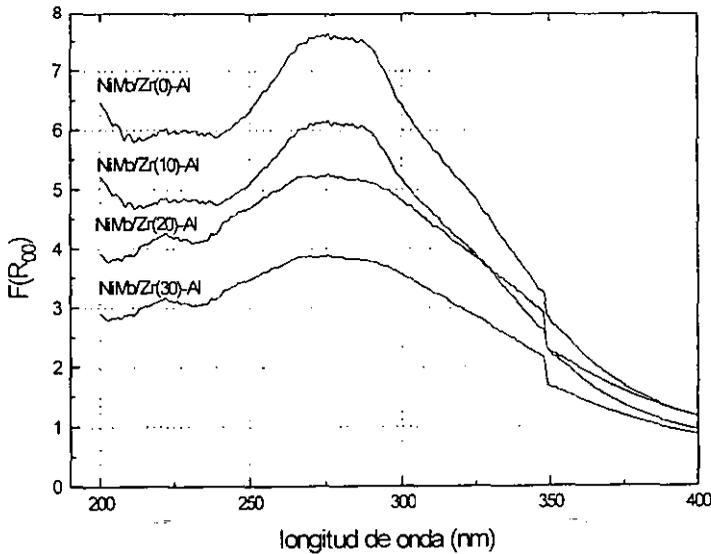


Figura 3.38 Espectros DRS de NiMo/soportes de alúmina recubierta con ZrO_2 .

Los espectros de los catalizadores promovidos con Cobalto en soportes preparados por sol-gel se presentan en la figura 3.39. Las bandas reportadas para Cobalto son 625, 588 y 549 nm para $\text{Co}(\text{td})$ y 752 nm y 450 nm de $\text{Co}(\text{oh})$. Nuevamente las bandas de Cobalto no se detectan debido a su baja concentración. Para toda la serie en la zona de Molibdeno si se observa absorción, así que en principio puede tener especies tanto octaédricas como tetraédricas e incluso MoO_3 . Las energías de Band Gap son 4.25 eV para $\text{CoMo}/\text{Al-Zr}(0.0)$, 3.40 eV para $\text{CoMo}/\text{Al-Zr}(0.5)$ y 3.08 eV para $\text{CoMo}/\text{Al-Zr}(1.0)$. En el caso de los soportes puros (Al_2O_3 y ZrO_2), los valores de Band Gap son muy parecidos a los de NiMo , pero en el caso del soporte mixto $\text{AlZr}(0.5)$ el Band Gap es muy diferente en NiMo que en CoMo (4.0eV y 3.4eV respectivamente, el valor del catalizador no promovido es de 4.23eV).

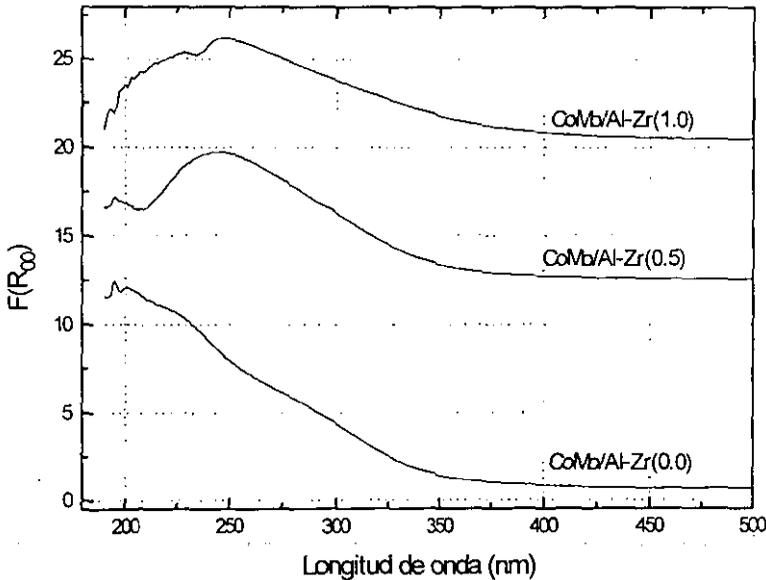


Figura 3.39 Espectros DRS de CoMo/soportes sol-gel

3.7 ACTIVIDAD CATALÍTICA EN HDS DE DBT.

En el presente trabajo para evaluar la actividad catalítica en HDS se escogió como reactivo al Dibenzotiofeno, de acuerdo a la bibliografía existen dos rutas principales de reacción, la hidrodeshulfuración directa y la pre-hidrogenación-desulfuración. La primera da como resultado la formación de Bifenilo, mientras que con la segunda se obtiene ciclohexilbencilo (vía un intermediario).

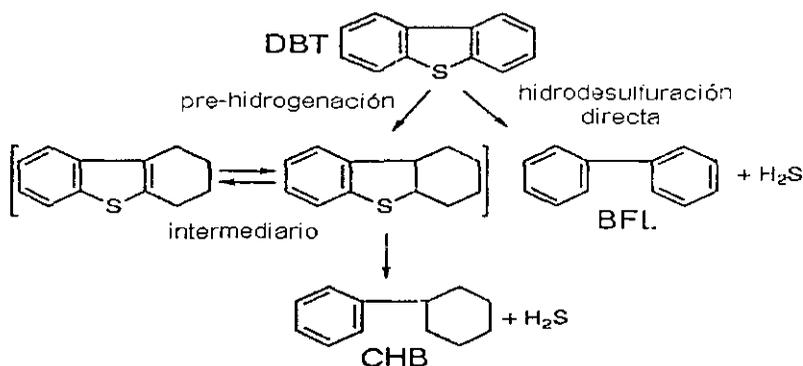


Figura 3.40 Esquema de reacción de HDS de DBT

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron en un reactor Batch, la selectividad hacia Ciclohexilbencilo (en adelante designada únicamente como selectividad) se calcula como la relación CHB/BFL, para fines comparativos se calcula a la misma conversión en todos los catalizadores (10% en el caso de catalizadores no promovidos y 10 y 45% en el caso de catalizadores promovidos). Un parámetro adicional es el rendimiento, obtenido como el cociente de un producto y la cantidad inicial de reactivo. Es decir, representa la fracción de reactivo inicial que se convierte en un producto dado. En este trabajo el rendimiento se calcula según la siguiente definición:

$$R_{CHB} = (CHB / (DBT^0 - DBT)) * 100 \quad (3.10)$$

$$R_{BFL} = (BFL / (DBT^0 - DBT)) * 100 \quad (3.11)$$

Este rendimiento representa qué fracción de DBT consumido pasa a determinado producto hasta ese punto de la reacción. Está definido de tal manera que $R_{CHB} + R_{BFL} = 100$. Otro parámetro que surge a consecuencia de la selectividad es el tiempo al que se calcula dicha selectividad, ya que se calcula a la misma conversión. El valor de conversión escogido se alcanza a diferentes tiempos en los catalizadores estudiados y puede ser un indicio de que catalizador es más activo, este tiempo se designa como t_{10} para el 10% de conversión y t_{45} para 45% de conversión. Cabe mencionar que a este tiempo se realiza una interpolación para calcular la concentración de los reactivos y así poder calcular la selectividad y el rendimiento.

3.7.1 CATALIZADORES NO PROMOVIDOS.

Los resultados de actividad catalítica en la serie de catalizadores de molibdeno soportados en óxidos mixtos preparados por sol-gel se presentan en la figura 3.41. Aquí se presenta la conversión en función del tiempo para los catalizadores con soportes de relación molar de 0.0, 0.5 y 1.0 (Mo/Al-Zr(0.0), Mo/Al-Zr(0.5) y Mo/Al-Zr(1.0) respectivamente). La conversión alcanzada después de 8 horas de reacción es de 14.5% para Mo/Al-Zr(0.0), 12.5% para Mo/Al-Zr(0.5) y 14.9 para Mo/Al-Zr(1.0). Esta conversión tiene como base el Dibenzotiofeno, esto es, representa la fracción porcentual del DBT inicial que pasa a productos.

En la tabla 3.12 se presentan los parámetros descritos anteriormente para las dos series de catalizadores de Molibdeno (soportes preparados por sol-gel y por impregnación). Tal como sucede con la conversión, el t_{10} no cambia significativamente en la serie Mo/soportes sol-gel (Al-Zr(0.0), Al-Zr(0.5) y Al-Zr(1.0)). En cuanto a la selectividad y el rendimiento, estos tienden a aumentar drásticamente en la serie, al grado tal que los valores para Mo/Al-Zr(0.5) y para Mo/Al-Zr(1.0) son 26 y 32 veces mayor respectivamente que para Mo/Al-Zr(1.0).

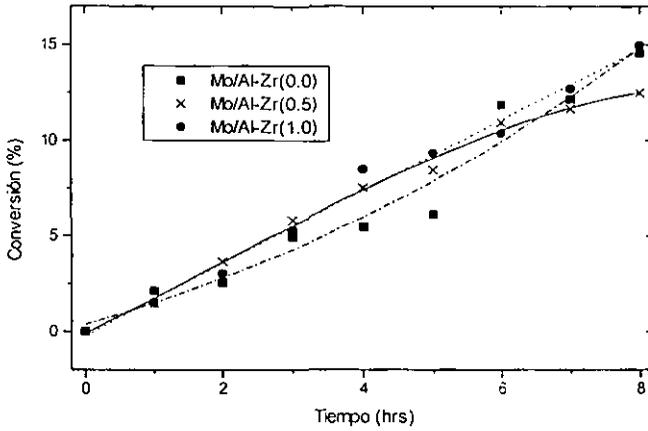


Figura 3.41 Actividad de Mo/soportes sol-gel.

Tabla 3.12 Catalizadores no promovidos

Catalizador	Conversión 3h (%)	Conversión 5h (%)	Conversión 8h (%)	t ₁₀	Selectividad	R _{CH₈}
Mo/Al-Zr(0.0)	4.3	7.8	14.6	5'40"	0.004	0.46
Mo/Al-Zr(0.5)	5.5	9.1	12.5	5'38"	0.147	12.99
Mo/Al-Zr(1.0)	5.5	9.2	15.0	5'38"	0.190	15.99
Mo/Zr(0)-Al	3.2	5.6	11.3	7'24"	0.090	8.27
Mo/Zr(10)-Al	5.2	6.6	10.8	7'43"	0.152	13.24
Mo/Zr(20)-Al	3.0	5.9	19.8	6'29"	0.060	6.22
Mo/Zr(30)-Al	2.3	5.3	11.4	7'22"	0.133	11.47
Mo(6.7)/ZrO ₂			23.0	9'25"	0.156	15.91

La segunda serie de catalizadores de molibdeno es la de soportes preparados por recubrimiento de Al_2O_3 con ZrO_2 vía impregnación. Las conversiones finales en la serie son muy parecidas excepto para $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ recubierta con 20% de ZrO_2 , que presenta un fenómeno interesante; en las dos últimas horas de reacción la rapidez se incrementa drásticamente. Esto indica que se generan más especies activas en condiciones de reacción. Para esta reacción se repitió la evaluación catalítica y se encontraron prácticamente los mismos resultados. La figura 3.42 presenta la conversión en función del tiempo los catalizadores de alúmina recubierta con ZrO_2 , el tiempo necesario para alcanzar una conversión del 10% es de un poco más de 7 horas para toda la serie, excepto para $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ recubierta con 20% de ZrO_2 que es casi una hora menor a la de la serie. La selectividad tiende a incrementarse con el aumento en la proporción de ZrO_2 , esto significa que se forman más productos hidrogenados, pero nuevamente la excepción es $\text{Mo}/\text{Zr}(20)\text{-Al}$, cuya selectividad es aún menor que la referencia de $\text{Mo}/\text{Zr}(0)\text{-Al}$. La misma tendencia se observa con el rendimiento.

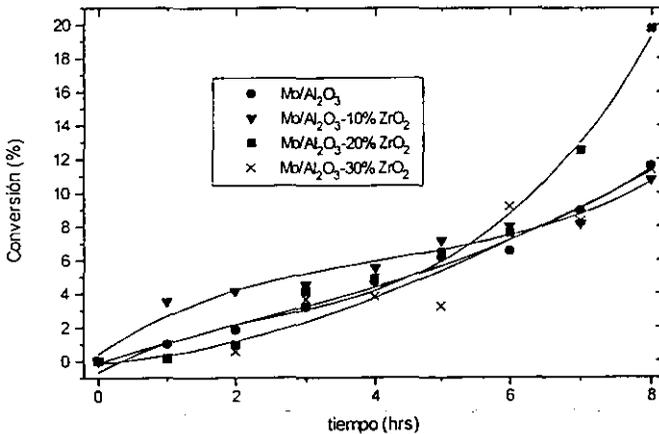


Figura 3.42 Resultados de HDS de DBT de catalizadores soportados en alúmina recubierta con ZrO_2

La prueba adicional de Mo/ZrO_2 con $2.8 \text{ \AA}/\text{nm}^2$ no presentó actividad catalítica, seguramente debido a que como consecuencia de la baja área específica de ZrO_2 la cantidad de Molibdeno es también muy pequeña. Así que se preparó una muestra de una capa monomolecular de Mo/ZrO_2 (el valor reportado es de $6.67 \text{ \AA}/\text{nm}^2(10^4)$). Por el comportamiento observado en la muestra de Al_2O_3 recubierta con 20% de ZrO_2 se decidió continuar la reacción por más tiempo y se hizo hasta 10 horas, además de utilizar una mayor cantidad de catalizador para poder medir mejor la actividad. El efecto observado fue muy similar al de la muestra con 20% de ZrO_2 , con la diferencia de que el tiempo al que se reactiva el catalizador es mayor, un reflejo de esto es que t_{10} es de 9 horas 15 minutos, pero la conversión es mayor que en cualquiera de los catalizadores no promovidos. Los parámetros obtenidos de la reacción para $\text{Mo}(6.67 \text{ \AA}/\text{nm}^2)/\text{ZrO}_2$ se presentan en la tabla 3.13. La selectividad y el rendimiento hacia CHB son mucho mayores que en $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$.

3.7.2 CATALIZADORES PROMOVIDOS CON NÍQUEL.

Los resultados de actividad en Catalizadores NiMo soportados en muestras preparadas por sol-gel se presenta en la figura 3.43. La conversión de NiMo/Al-Zr(0.0) es de 90.6%, para NiMo/Al-Zr(0.5) baja a 73.0% y para NiMo/Al-Zr(1.0) es de 88.8%. La conversión de 45% se alcanza en 2 horas 50 min con NiMo/Al-Zr(0.0), 4 horas con 45 minutos para NiMo/Al-Zr(0.5) y 3 horas 2 minutos con NiMo/Al-Zr(1.0). En la tabla 3.13 se presentan los parámetros obtenidos de la reacción en estos catalizadores. Para poder compararlos con los catalizadores no promovidos se presenta también t_{10} , que para la mayoría de los catalizadores promovidos con Níquel es un valor bajo (menor a dos horas). Por esto se presentan dos valores de selectividad y rendimiento hacia CHB, unos que se calcularon interpolando a t_{10} y otros a t_{45} . A diferencia de los catalizadores no promovidos, en los promovidos con níquel la selectividad tiende disminuir al incrementarse la proporción de ZrO_2 en el soporte. Es decir, se incrementa la preferencia hacia la hidrogenólisis al aumentar la proporción de ZrO_2 . Esto se

confirma con la disminución del rendimiento hacia CHB (Esto implica un aumento en el rendimiento hacia BFL, ya que $R_{CHB} + R_{BFL} = 100$).

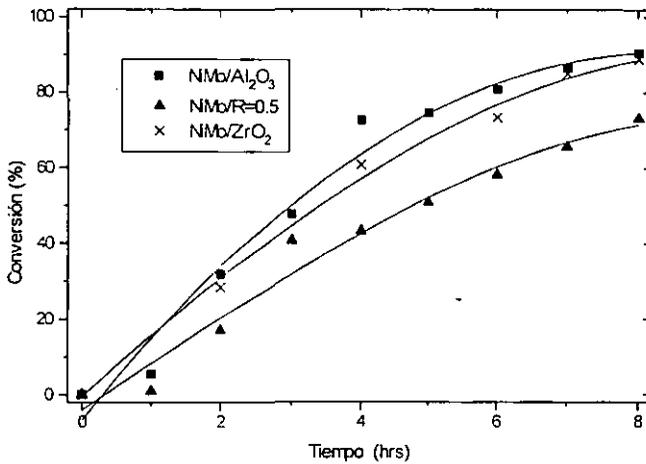


Figura 3.43 Actividad catalítica de Catalizadores NiMo/Al₂O₃-ZrO₂ sol-gel.

La segunda serie de catalizadores NiMo es la soportada en Al₂O₃ recubierta con ZrO₂. La conversión en función del tiempo para estos catalizadores se presenta en la figura 3.44. Claramente la conversión disminuye con el incremento en la proporción de ZrO₂ en el soporte. De acuerdo a lo anterior, al aumentar la cantidad de ZrO₂, t_{10} y t_{45} aumentan. Sin embargo, tanto la selectividad como el rendimiento a CHB se incrementan, esto es, la presencia de ZrO₂ favorece la hidrogenación. En las dos series es visible un decremento en la actividad catalítica conforme se aumenta la proporción de ZrO₂ (excepto en ZrO₂ pura). Es decir no se observa un mejoramiento en la actividad catalítica. El efecto promotor del Níquel si se presenta y es más marcado en los catalizadores con soportes puros (Al₂O₃ y ZrO₂), pero disminuye en soportes mixtos. Esto indica que la presencia de ZrO₂ en Al₂O₃ inhibe el efecto promotor de Níquel.

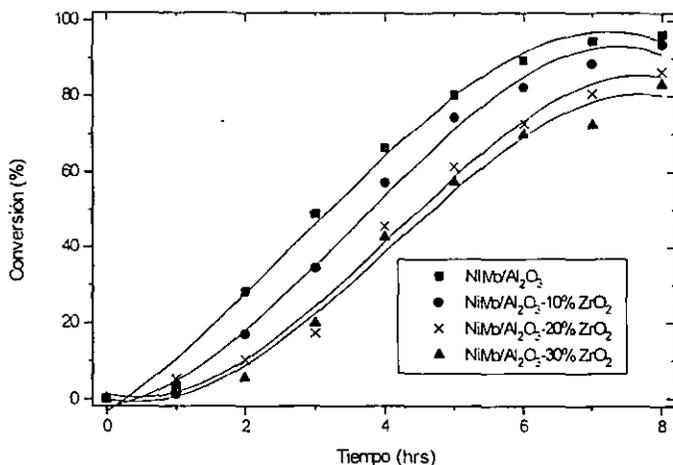


Figura 3.44 Actividad catalítica de catalizadores NiMo/ Al₂O₃ recubierta.

3.7.3 CATALIZADORES PROMOVIDOS CON COBALTO.

A los catalizadores de Molibdeno con soportes preparados por sol-gel se les impregnó con Cobalto. Los resultados de conversión se ilustran en la figura 3.45. Las conversiones alcanzadas después de 8 horas de reacción son 95.6%, 44.1% y 58.4% en soportes Al-Zr(0.0), Al-Zr(0.5) y Al-Zr(1.0) respectivamente. Como en el caso del Niquel, el tiempo necesario para alcanzar 10% y 45% de conversión es considerablemente mayor en el catalizador con el soporte mixto Al-Zr(0.5) que en Al-Zr(1.0) y Al-Zr(0.0). El rendimiento a CHB calculado a t_{10} disminuye con el incremento en la proporción de ZrO₂ (el mismo efecto se observó en los catalizadores promovidos con Niquel). Sin embargo, a t_{45} no existe una tendencia clara. Las propiedades catalíticas empeoran considerablemente en los catalizadores promovidos cuyos soportes contienen ZrO₂. Este efecto se hace aún más evidente cuando el promotor es Cobalto. De tal suerte que los resultados de actividad catalítica de catalizadores promovidos en soportes mixtos Al₂O₃-ZrO₂

parecen ser desfavorables y desalentadores. Sin embargo, los resultados de los catalizadores no promovidos indican lo contrario. En particular un resultado interesante es el de la muestra de Mo ($6.67 \text{ \AA}/\text{nm}^2$)/ ZrO_2 . En otras palabras, la ZrO_2 esta actuando como un promotor, sin embargo, este efecto promotor se genera en condiciones de reacción, en el caso de la muestra de monocapa de Molibdeno en ZrO_2 se da después de las 8 horas de reacción (tiempo que se tiene como un estándar para las reacciones de HDS de DBT). En el caso de la muestra de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ recubierta con 20% de ZrO_2 se observó entre la hora 6 y 7 de reacción, pero es de menor magnitud que en Zirconia pura. Por lo que puede pensarse que este efecto este asociado a la interacción $\text{Mo}-\text{ZrO}_2$.

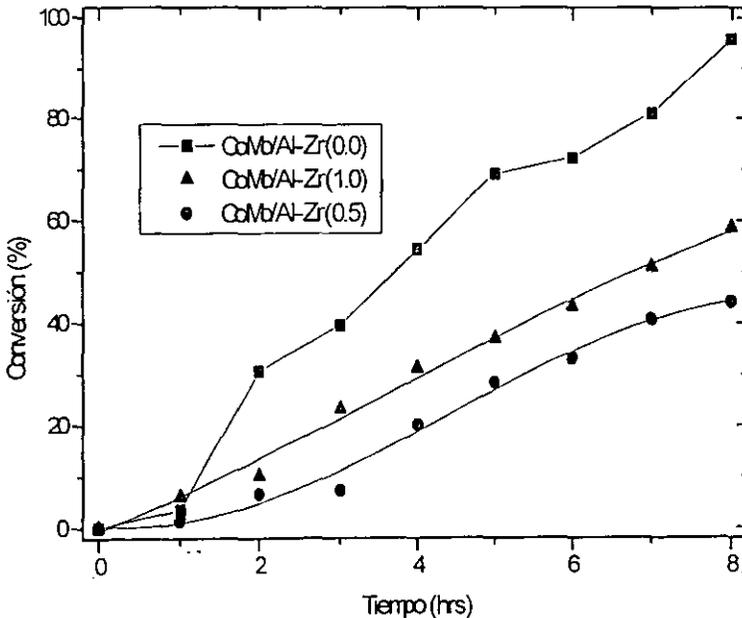


Figura 3.45 Actividad catalítica de catalizadores CoMo/soportes sol-gel.

Tabla 3.13 Catalizadores Promovidos.

Catalizador	Conv 3h (%)	Conv 5h (%)	Conv 8h (%)	t_{10}	t_{45}	Sel_{10}	Sel_{45}	R_{CH_4} 10min	R_{CH_4} 45min
CoMo/Al-Zr(0.0)	40.2	64.7	95.6	1'14"	3'23"	0.034	0.066	2.35	2.36
CoMo/Al-Zr(0.5)	11.0	26.8	44.1	3'12"	8'15"	0.022	0.032	2.24	3.07
CoMo/A-Zr(1.0)	21.2	37.0	58.4	1'58"	6'15"	0.018	0.030	1.77	2.87
NiMo/A-Zr(0.0)	48.4	76.0	90.6	1'10"	2'49"	0.061	0.066	5.16	6.28
NiMo/A-Zr(0.5)	31.7	52.0	73.1	1'34"	4'44"	0.050	0.039	3.46	3.72
NiMo/A-Zr(1.0)	44.5	67.7	88.9	43"	3'02"	0.027	0.031	2.60	3.08
NiMo/Zr(0)-Al	46.1	79.9	96.3	1'16"	2'48"	0.086	0.068	6.51	6.34
NiMo/Zr(10)-Al	35.1	71.2	93.6	1'34"	3'27"	0.055	0.074	5.59	6.94
NiMo/Zr(20)-Al	24.3	58.7	86.3	1'58"	3'59"	0.088	0.098	6.06	8.96
NiMo/Zr(30)-Al	22.3	55.1	83.0	2'19"	4'10"	0.121	0.120	10.69	10.74

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN

Las propiedades texturales de Al_2O_3 son mucho mejores que las de ZrO_2 , estas propiedades físicas de un material suelen ser muy importantes en la elección de un óxido para ser usado como soporte. Las propiedades texturales de óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por sol-gel son parecidas a las de Alúmina aun a proporciones de 50%mol de ZrO_2 , mientras que las muestras ricas en ZrO_2 ($R \geq 0.8$) tienen propiedades texturales más pobres.

En el método de preparación sol-gel se puede esperar la obtención de óxidos mixtos con un buen grado de mezclado, sin embargo, la gelación de los hidróxidos de aluminio y zirconio puede no ocurrir a la misma velocidad, de tal manera que existe la posibilidad de no tener óxidos mixtos perfectamente mezclados. En vez de eso puede haber aglomerados de Al_2O_3 y ZrO_2 entremezclados e incluso aislados, esto parece verse más claro cuando las muestras son ricas en ZrO_2 ($R \geq 0.8$). Se estudió un segundo método de preparación que se denominó como recubrimiento o impregnación, que consistió en recubrir Al_2O_3 con ZrO_2 mediante la impregnación por volumen de poro con propóxido de Zirconio. Las propiedades texturales de estos materiales son parecidas a las de Al_2O_3 , con la diferencia de que parte de la Zirconia tapa los poros, lo que provoca una disminución en el área específica, además de que no hay evidencia de un sistema poroso de ZrO_2 , que en el caso del sol-gel si se detectó. En el método de recubrimiento, se recubre una superficie ya formada, lo que puede garantizar una mejor distribución de ZrO_2 en la superficie que en el método sol-gel. Debido a la tendencia en las propiedades texturales, la capacidad de dispersión de los óxidos mixtos sol-gel tiende a disminuir con el aumento en la proporción de ZrO_2 . Esto se puso en evidencia con la tremenda disminución que en el área específica exhibieron las muestras ricas en ZrO_2 cuando se impregnaron con Molibdeno, ya que todas las muestras fueron impregnadas con heptamolibdato de amonio para obtener 12% en peso de MoO_3 . Otro hecho

importante es que aparentemente los poros que se tapan son los de Al_2O_3 . Así que tal vez en estos soportes el molibdeno tenga preferencia por la superficie de Al_2O_3 . Cuando a los catalizadores se les agrega el promotor, el efecto en el reacomodo superficial de Molibdeno (dispersión), también tiende a presentarse primordialmente en las muestras ricas en Al_2O_3 , lo que es lógico si se piensa que en los soportes ricos en ZrO_2 no hay superficie disponible para redispersar el molibdeno. Por otro lado, en los materiales obtenidos por recubrimiento, ocurre que la pérdida en el área específica disminuye con el aumento en el contenido de ZrO_2 , tanto en los catalizadores promovidos como en los no promovidos. Esto es, la presencia de ZrO_2 superficial ayuda en la dispersión de Molibdeno.

Las estructuras cristalinas de un soporte juegan un papel muy importante en la distribución de las especies depositadas sobre ellos y en la interacción con dichas especies. Para ZrO_2 , por ejemplo, se atribuyen propiedades superácidas sólo a la fase tetragonal. Con el método sol-gel aparecen materiales cristalinos sólo a muy altas concentraciones de ZrO_2 ($R \geq 0.95$). En ZrO_2 pura apareció principalmente la fase monoclinica, mientras que en el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ $R=0.95$ apareció preferentemente la fase tetragonal, esto debido seguramente a que la presencia de Al_2O_3 estabiliza esta fase cristalina. Por otro lado, la muestra de Al_2O_3 pura apareció como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los óxidos mixtos intermedios no presentaron estructuras cristalinas detectables en DRX. La posibilidad de que presentaran microcristalinidad se descartó por FT-Raman, ya que no se encontraron bandas asignables a vibraciones de enlaces de ZrO_2 cristalina. Cuando estos soportes sol-gel fueron impregnados sólo en las muestras ricas en ZrO_2 se detectó MoO_3 cristalino, debido a su baja disponibilidad de superficie. En la muestra $\text{Mo/Al-Zr}(0.95)$ aumenta la cristalinidad de ZrO_2 tetragonal cuando se promueven con Ni o Co, lo que no se vio en ninguna otra muestra. Las muestras preparadas por recubrimiento si son cristalinas, se identificaron ZrO_2 monoclinica y tetragonal, además de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cristalinidad de ZrO_2 aumenta con su contenido. Sin embargo, la distribución de las fases cristalinas se comporta diferente, se encontró que con 20% de ZrO_2 recubriendo Al_2O_3 , la proporción de ZrO_2 tetragonal es máxima. Aquí hay que observar que este máximo de ZrO_2 tetragonal

se obtuvo con 20% de ZrO_2 cuando la temperatura de calcinación fue de $700^\circ C$, si esta temperatura se cambiará, también lo haría el porcentaje de ZrO_2 al cual la proporción de ZrO_2 tetragonal es máxima, ya que la evolución de las fases cristalinas depende fuertemente de la temperatura de calcinación. Cuando las muestras de Al_2O_3 recubiertas con ZrO_2 se impregnaron con Mo, no se detectó MoO_3 cristalino y la proporción de fases cristalinas prácticamente no cambió, lo que confirma que estas muestras tienen una buena capacidad de dispersión. Cuando estos catalizadores se promovieron con Níquel, la proporción de fases cristalinas cambió ligeramente, con la adición de Níquel aumentó la proporción de fase tetragonal.

La distribución de las especies de Molibdeno observada por TPR indicó que en las muestras con soportes sol-gel sólo se observa mejoría con altos contenidos de ZrO_2 , de hecho en óxidos mixtos aún con contenidos intermedios de ($R=0.5$) la distribución de especies de Molibdeno y su reducibilidad empeoran con relación al óxido de aluminio puro. Sobre ZrO_2 pura la reducibilidad de las especies de Molibdeno fue mucho mejor que en Al_2O_3 . En las muestras cuyos soportes se prepararon por recubrimiento conforme se incrementa el contenido de ZrO_2 aumentan la proporción de especies en coordinación octaédrica, es decir, aumenta el grado de reducción y el pico de reducción de $Mo(OH)$, además de que disminuye la superficie disponible de los soportes. En los soportes preparados por recubrimiento, el pico de reducción de TPR asignado a MoO_3 polimérico es agudo y tiende a aumentar ligeramente con el contenido de ZrO_2 . Al comparar los dos métodos de síntesis de soportes se observó que con menos cantidad de ZrO_2 se logra mejorar la distribución de especies de Molibdeno y su reducibilidad con el método de recubrimiento que con el de sol-gel. El hecho de tener una mejor distribución de especies de Molibdeno no garantiza que los catalizadores sean más activos, esto es, la fase precursora de MoS_2 es el molibdeno octaédrico, sin embargo, tal vez no todo el molibdeno octaédrico sea sulfurable a las condiciones de sulfuración, además la disposición o crecimiento de los cristales de MoS_2 puede resultar en menos sitios activos. Sin embargo, es claro que una mayor proporción de especies de Molibdeno Octaédrico de fácil reducción puede generar

una mayor cantidad de sitios activos. Se observó que la Zirconia puede reducirse y que incluso esa reducción puede consumir más hidrógeno que la debida a la reducción del promotor, además que ya en los catalizadores el Molibdeno favorece una mayor reducción del soporte. Se comprobó también que la Zirconia tiene gran influencia en la temperatura de reducción del promotor (Ni o Co). Con ésto se concluyó que el esquema de reducción de NiMo/Al₂O₃ resultó muy distinto de NiMo/ZrO₂. Pero fue claro que se reduce más fácil el molibdeno sobre ZrO₂ que sobre Al₂O₃. Aún más se observó que la Zirconia actúa como un promotor, en cuanto a reducibilidad de molibdeno, pero es diferente en cuanto a su propia temperatura de reducción, los promotores Níquel o Cobalto se reducen a temperaturas mucho más bajas que ZrO₂.

Se investigó la acidez de los soportes preparados por recubrimiento, se encontró que la presencia de ZrO₂ cambia principalmente la proporción de sitios ácidos débiles, que desorben amoniaco alrededor de 90°C, así que estos sitios pueden ser responsables de una mayor proporción de Molibdeno octaédrico, ya que la tendencia observada en estos sitios ácidos y el Molibdeno octaédrico es la misma (aumentan con el porcentaje de ZrO₂ que recubre Al₂O₃). Con TPD-A se observó que aumenta tanto la proporción como la densidad de estos sitios ácidos.

Desde el punto de vista electrónico, con UV-VIS DRS se pudo comprobar a través del cálculo del Band Gap que los óxidos que contienen ZrO₂ tienen una mayor capacidad de entrar en un ciclo redox que los de Al₂O₃ pura. Con esta técnica se pudo comprobar también la existencia de especies en coordinación octaédrica y tetraédrica en casi todas las muestras. En las muestras de Al₂O₃ recubierta se observa que el Band Gap disminuye con el aumento en el contenido de ZrO₂. También se observó que los valores de Band Gap de los catalizadores soportados en óxidos recubiertos fueron menores que los soportados en óxidos sol-gel. En catalizadores promovidos el Band Gap disminuyó con el aumento en la proporción de ZrO₂ (en los dos métodos de preparación), excepto en el catalizador NiMo soportado en Al₂O₃ recubierta con 20% de ZrO₂ en el que se presentó un mínimo en el Band Gap (2.6eV). La presencia del promotor (Ni o Co) disminuye

considerablemente el valor del Band Gap. Lo mismo se vio con la adición de ZrO_2 , lo que confirma que también electrónicamente la ZrO_2 actúa como un promotor.

En cuanto a la conversión en la reacción de HDS de DBT, no se observaron grandes diferencias entre las muestras soportadas en Al_2O_3 y en ZrO_2 . En los catalizadores no promovidos en soportes sol-gel, la conversión es prácticamente la misma, se observó que sobre el óxido mixto $R=0.5$ la conversión es menor que sobre Al_2O_3 y ZrO_2 , confirmándose la tendencia de la caracterización de no ser un buen soporte. Las diferencias entre Mo/Al_2O_3 y Mo/ZrO_2 son mínimas en cuanto a conversión, sin embargo, la selectividad y por tanto el rendimiento hacia CHB son muy diferentes. Los soportes de Al_2O_3 y ZrO_2 tienen propiedades texturales muy diferentes, en particular, la dispersión que se pueda lograr en cada uno de ellos con la misma cantidad de Molibdeno es muy distinta. Mientras que sobre Al_2O_3 con 12% en peso de MoO_3 se está alrededor de una monocapa (2.8 át/nm^2), sobre ZrO_2 se sobrepasa en más de tres veces el valor de la monocapa (a pesar de que sobre ZrO_2 es un valor mayor, 6.7 át/nm^2). Así que sobre Al_2O_3 se tiene Molibdeno bien disperso y sobre ZrO_2 se tiene Molibdeno aglomerado. Es decir, son dos sistemas físicamente distintos, y sin embargo, los resultados de actividad catalítica son prácticamente los mismos. Esto podría explicarse de distintas maneras, una es pensando que sobre Al_2O_3 no todo el Molibdeno es capaz de generar sitios activos debido a su fuerte interacción con el soporte (se sabe que esto sí sucede, el molibdeno tetraédrico no es sulfurable) y que la fracción de Molibdeno que pueda generar sitios activos es similar a la de la ZrO_2 , mientras que en ZrO_2 se pueda pensar que una gran cantidad de Molibdeno está fuera de posibilidad de generar sitios activos por encontrarse en una subsuperficie (atrapado entre Molibdeno superficial y la superficie de ZrO_2).

Con el método de preparación de recubrimiento de Al_2O_3 el problema de sobrepasar la monocapa se resolvió, sin embargo, nuevamente los parámetros obtenidos de los resultados de actividad catalítica son muy parecidos a los soportados en Al_2O_3 con excepción de la muestra con 20% de ZrO_2 , en la que después de seis horas de iniciada la reacción, se incrementó la actividad catalítica drásticamente. Hay que recordar que en esta muestra se encontró que tiene la

mayor proporción de ZrO_2 tetragonal de todos los catalizadores no promovidos. Existen dos posibles explicaciones a este cambio en la actividad catalítica durante la reacción; que los sitios activos lleguen a ser más activos en determinado punto de la reacción o que se generen nuevos sitios en condiciones de reacción. De los resultados de TPR se concluyó que sobre ZrO_2 hay mayor proporción de especies de Molibdeno octaédrico y que son más fáciles de reducir, sin embargo, su sulfuración puede no ser tan sencilla y es posible que no todas las especies susceptibles de sulfurarse lo hagan en condiciones de sulfuración. Pero que en condiciones de reacción, las especies que no pudieron sulfurarse lo hagan con el sulfhídrico generado en la reacción.

Lo anterior da lugar a la siguiente interrogante: la forma de analizar la actividad de los catalizadores soportados en ZrO_2 es adecuada? Esto es, se está analizando un sistema con soportes $Al_2O_3-ZrO_2$ y el marco de referencia son los muy estudiados catalizadores soportados en Al_2O_3 , por lo que casi todas las pruebas y la caracterización se hicieron como si se tratará de un soporte de Al_2O_3 pura, pero la presencia de ZrO_2 puede influir tanto en el sistema que sea necesario modificar el sistema de evaluación-caracterización. Todas las caracterizaciones apuntan a un mejor catalizador cuando se soporta en ZrO_2 que cuando se soporta en Al_2O_3 . Sin embargo, la actividad catalítica observada no reflejó los resultados de la caracterización. Hay que considerar que se está estudiando un sistema en el que se busca caracterizar a los precursores de la fase activa, es decir, a las especies en estado oxidado que puedan dar lugar a los sitios activos de MoS_2 . Sin embargo, el proceso de sulfuración puede requerir condiciones distintas sobre ZrO_2 que sobre Al_2O_3 (mayor temperatura de sulfuración, mayor flujo de H_2S/H_2 o más tiempo de sulfuración), ya que ninguna caracterización se dirigió hacia la fase activa, no es posible afirmar que la sulfuración de las especies de Molibdeno sobre ZrO_2 sea incompleta. Pero los resultados de la "reactivación" del catalizador en condiciones de reacción lo sugieren. Así pues, el hecho de cambiar la naturaleza del soporte puede resultar en que incluso se tenga que replantear el sistema de caracterización y evaluación de la actividad catalítica.

El efecto visto en el catalizador Mo/Al₂O₃ recubierta con 20% de ZrO₂ dio lugar a un experimento adicional de una monocapa de Molibdeno sobre ZrO₂ que se dejó reaccionar por más tiempo para poder ver el fenómeno de la reactivación, que si se observó, pero a un tiempo mayor a 8 horas de reacción, que se tiene como estándar para la medición de la actividad catalítica. De tal manera que la actividad catalítica alcanzada con la reactivación fue tan alta como la de los catalizadores promovidos con Níquel o Cobalto. Por lo que aquí surge una segunda interrogante; el tiempo de reacción fue suficiente en los catalizadores en los que el soporte contiene ZrO₂? En otras palabras, si todas las reacciones se hubieran dejado por más tiempo se habría presentado el mismo efecto en todas las muestras que contengan ZrO₂?. Los resultados obtenidos indican que esta reactivación se presentó en una muestra con una buena proporción de ZrO₂ tetragonal y con una buena capacidad de entrar en un ciclo redox. Así que en este trabajo aún pueden hacerse pruebas y caracterizaciones adicionales para poder explicar los resultados, especialmente el de la reactivación en condiciones de reacción.

En los catalizadores promovidos tampoco se observó un mejoramiento en la actividad catalítica cuando el soporte contiene ZrO₂, a pesar de que la caracterización también apunta a mejores propiedades. Es más se observó que las propiedades catalíticas empeoran respecto a los catalizadores soportados en Al₂O₃. A través de la caracterización se comprobó que la Zirconia puede actuar como un promotor, pero por la experiencia de los catalizadores no promovidos este efecto promotor puede requerir una "activación", mientras que con Ni o Co el efecto promotor se puede apreciar desde el principio de la reacción. Así que otra cuestión importante es si el efecto promotor tiene un límite. De los catalizadores promovidos con Níquel o Cobalto se sabe que la relación atómica óptima esta alrededor de 0.3. Si la zirconia actúa de forma parecida a los promotores tradicionales (Ni o Co), entonces la promoción de la actividad catalítica está ya en un punto límite y por eso no es posible observar mejoría con respecto a NiMo/Al₂O₃ o CoMo/Al₂O₃. Entonces puede pensarse que uno de los dos sería innecesario (promotor o ZrO₂). Una explicación para la disminución de la actividad

catalítica en los catalizadores promovidos con Níquel soportados en Al_2O_3 recubierta con ZrO_2 respecto a $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, es que en TPR se observó que el Níquel soportado en ZrO_2 se reduce a temperaturas bajas ($<500^\circ\text{C}$). Sin embargo, en el soporte Zr(30)-Al el Níquel se reduce cerca de 650°C , que corresponde a Níquel interactuando fuertemente con el soporte (alúmina), esto puede provocar que una fracción importante de Níquel quede imposibilitada para actuar como promotor y se tenga menor actividad catalítica que $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. De la caracterización se observó que la Zirconia mejora las propiedades del catalizador NiMo (la temperatura de reducción de Níquel fue mucho más baja sobre ZrO_2 que sobre Al_2O_3 y el Band Gap calculado de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ recubierta con 20% de ZrO_2 fue el menor de todos los catalizadores). Por lo que se puede pensar que, en concordancia con los resultados de los catalizadores no promovidos, el catalizador requiera de una "activación". Es decir, en los catalizadores promovidos no se pudo observar el mejoramiento en la actividad catalítica de acuerdo a su potencial debido posiblemente a un inadecuado proceso de activación.

En los soportes mixtos preparados por sol-gel las propiedades texturales fueron buenas para poder ser usados como soportes, sin embargo, las propiedades estructurales, superficiales y electrónicas son más parecidas a las de Al_2O_3 que a las de ZrO_2 . Por lo que este método no resultó adecuado para los fines de este trabajo (propiedades texturales parecidas a las de Al_2O_3 con propiedades superficiales similares a las de ZrO_2). Sin embargo, óxidos mixtos con proporciones altas de ZrO_2 preparados por sol-gel pueden ser interesantes de estudiar, ya que la Alúmina presente puede estabilizar la fase tetragonal de ZrO_2 y mejorar un poco las propiedades texturales, pero el contenido de Molibdeno debería de ajustarse para quedar alrededor de una monocapa. Una justificación de utilizar altas cantidades de Molibdeno sobre ZrO_2 es que con cantidades equivalentes a una monocapa de Molibdeno sobre Al_2O_3 la Zirconia no exhibe actividad catalítica. En este trabajo se tomó de la literatura el valor de la monocapa de ZrO_2 como $6.7 \text{ \AA}/\text{nm}^2$ que fue determinada por la medición de la desaparición de los hidroxilos de la ZrO_2 al incrementar la carga de Molibdeno.

En el método de recubrimiento de Al_2O_3 con ZrO_2 resultó más adecuado para obtener propiedades superficiales de ZrO_2 con buenas propiedades texturales. Sin embargo, la evolución cristalina de ZrO_2 es un tanto independiente y es difícil obtener la fase metaestable tetragonal de ZrO_2 que se espera sea la que mejore la actividad catalítica en los catalizadores de HDS cuando se usa como soporte.

A lo largo de este trabajo se plantea que la ZrO_2 actúa como un promotor y con la ayuda de varias técnicas de caracterización se demostró que actúa de manera similar a Ni o Co. Pero un detalle importante es que la temperatura de reducción en TPR es distinta, los promotores Ni o Co se reducen a temperaturas cercanas a las de reducción de las especies de Molibdeno precursoras de la fase activa. Mientras que la reducción de ZrO_2 se da a temperaturas más altas, en el soporte se reduce a 700°C , mientras que en los catalizadores es muy difícil determinar a que temperatura se reduce, pero se puede esperar que la presencia de Molibdeno o promotor (Ni o Co) disminuya esa temperatura de reducción. De tal manera, que si se requiere que la ZrO_2 se sulfure o reduzca parcialmente para que se genere mayor actividad catalítica que sobre Al_2O_3 , la temperatura de activación o reacción resultan insuficientes para este fin.

CONCLUSIONES

Mediante dos métodos de preparación se intentó combinar las propiedades texturales de Al_2O_3 con las propiedades superficiales y electrónicas de ZrO_2 . Se encontró que con el método sol-gel la ZrO_2 queda atrapada dentro de una matriz de Al_2O_3 , por lo que las propiedades deseables de ZrO_2 en la superficie sólo se logran con muy altos contenidos de ZrO_2 . En el método de recubrimiento si se logró una buena combinación de las propiedades de los dos óxidos. Por tanto, la cantidad de ZrO_2 necesaria para mejorar las propiedades superficiales del soporte mixto fue mucho menor en el método de recubrimiento que en el método sol-gel, además de que en el sol-gel cuando se logran buenas propiedades superficiales las texturales son ya muy pobres.

Desde el punto de vista estructural, se encontró la posibilidad de que la Zirconia tetragonal sea la responsable del mejoramiento en la actividad catalítica. Sin embargo, ésta es una fase metaestable del óxido de Zirconio, que generalmente requiere de un componente adicional para estabilizarse (Al_2O_3 , Itria, el ion Sulfato,...). Con el método sol-gel se encontró que con la adición de 5% de Al_2O_3 se puede estabilizar esa fase cristalina. Sin embargo, con ello no se resuelve el problema de las malas propiedades texturales de ZrO_2 . En el método de recubrimiento la evolución estructural de ZrO_2 es en la superficie ya formada de Al_2O_3 , esta resulta un tanto independiente, por lo que la estabilización de la fase tetragonal no es tan buena, pero se aprovechan mejor las propiedades texturales que aporta la alúmina

El esquema de reducción de catalizadores soportados en óxidos que contienen ZrO_2 resultó diferente de los soportados en Al_2O_3 . Se encontró que la presencia de ZrO_2 favorece una mayor proporción de Molibdeno octaédrico y que la reducción de los promotores se da a temperaturas más bajas que en Al_2O_3 . Además de que la ZrO_2 puede reducirse con un mayor consumo de Hidrógeno incluso que el de los promotores tradicionales (Níquel o Cobalto).

Las propiedades Redox de los sistemas con ZrO_2 también se modificó sustancialmente respecto a los de Al_2O_3 pura. Particularmente en la muestra de Al_2O_3 recubierta con 20% de ZrO_2 se encontró el menor valor de Band Gap de los catalizadores promovidos con Niquel, comprobando así que electrónicamente también la ZrO_2 actúa como un promotor.

De la evaluación de la actividad catalítica en HDS de DBT se observó que la selectividad cambia con el contenido de ZrO_2 . Pero el resultado más notable es el fenómeno de la "reactivación" (aumento drástico de la actividad catalítica durante la reacción), que se observó en el catalizador con soporte de Al_2O_3 recubierta con 20% de ZrO_2 , y que después se corroboró con una muestra de una monocapa de Molibdeno en ZrO_2 . Desafortunadamente, con las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo no es posible explicar la naturaleza de esta reactivación.

La mayoría de los resultados de caracterización indicaron que las propiedades de acidez, reducibilidad, estructurales y electrónicas mejoran cuando el soporte contiene ZrO_2 . Sin embargo, la evaluación de la actividad catalítica no reflejó esos resultados. El cambiar la naturaleza química de un soporte puede influir tanto en el sistema que se piense en la necesidad de rediseñar el procedimiento de la evaluación de la actividad catalítica y aún de la caracterización para poder explicar el fenómeno de cambio de la actividad catalítica durante la reacción de HDS de DBT.

BIBLIOGRAFÍA:

1. Knudsen, K. G., Cooper, B. H., Topsoe, H. *Appl. Catal.* **189**(1999)205.
2. Mochida, I. Sakanishi, K. Ma, X., Nagao, S., Isoda, T., *Catal. Today* **29**(1996)185.
3. Whitehurst, D.D., Isoda, I., Mochida, I. *Adv. Catal.* **42**(1998)343.
4. M. V. Landau. *Catal. Today* **36**(1997)393.
5. J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsoe. *Catal. Letter* **13**(1992)1.
6. L. S. Byskov, B. Hammer, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsoe: *Catal. Letter* **47**(1997)177.
7. P. Faye, E. Payen, D. Bougeard, *J. Catal.* **189**(1998)560.
8. C. L. Thomas "Catalytic Processes and proven catalysts". Ac. Press, New York 1970.
9. B. Delmon and J. T. Yates "Preparations of catalysts" in *Studies in Surface science and catalysis*. Elsevier Amsterdam, 1976.
10. L. Wang and W. K. Hall. *J. Catal.* **77**, 232, 1982.
11. G. C. Bond, S. Flamerz and L. Van Wijk. *Catal. Today* **1**, 2286, 1987.
12. J. Haber, T. Machej and R. Grabowski. *Solid state ionics*, **32/33**, 887, 1989.
13. K. Y. S. Ng, E. Gulari, *J. Catal.* **95**(1985)29.
14. Y. Okamoto, Y. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.* **120**(1989)29.
15. H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, A. Nishijima. *J. Catal.* **120**(1998)275.
16. E. Rodenas, T. Hideshi, Hattori and K. Tanabe, *J. Catal.* **69**(1981)433.
17. W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, E. L. Sham, P. Grange and B. Delmon, *Appl. Catal.* **63**(1990)305.
18. W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, P. Grange and B. Delmon. *Appl. Catal.* **75**(1991)179.
19. M. A. Stranich, m. Houalla and D. M. Hercules, *J. Catal.* **106**(1987)362.
20. K. Foger, and J. R. Anderson. *Appl. Catal.* **23**(1986)139.
21. V. Harle, M. Vrinat, M. Breyse, J. Ramirez, L. Ruiz-ramirez, L. Cedeño. *Appl. Catal.* **93**(1993)163.
22. J. Ramírez, A. Gutierrez-Alejandre, *J. Catal.* **170**(1997)108.
23. S. Yoshinaka, K. Segawa, *Catal. Today* **45**(1998)293.
24. K. C. Pratt, J. V. Sanders, V. Christov, *J. Catal.* **124**(1990)416.
25. C. Phopal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa. *Catal. Today* **39**(1997)21.
26. M. P. Borque, A. López-Agudo, E. Olguin, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramirez, *Appl. Catal. A*: **180**(1999)53.
27. E. Lecrenay, K. Sakanishi, T. Nagamutsu, I. Mochida, T. Susuka. *Appl. Catal. B*: **18**(1998)325.
28. C. V. Cáceres, J. L. G. Fierro, J. Lázaro, A. López-Agudo, J. Soria, *J. Catal.* **122**(1990)113.
29. F. P. Daly, H. Ando, J. L. Schmitt, E. A. Sturm., *J. Catal.* **108**, 401(1987).
30. P. Afanasiev, C. Geantet and M. Breyse., *J. Catal.* **153**, 17(1995).
31. S. Damyanova, P. Grange, B. Delmon., *J. Catal.* **168**(1997)421.
32. E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, T. Susuka, *Appl. Catal. A*: **175**(1998)237.

33. T. Klimova, M. L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas and J. Ramirez. *Microporous and Mesoporous Mats*. Vol. 29, No 4-6. 1998.
34. V. Indovina. *Catal. Today* 41(1998)95.
35. J. Ramirez, R. Cuevas. C. Castillo, M. L. Rojas and T. Klimova. *Bulgarian Chem. Comm.* Vol. 30, num ½, 1998.
36. D. Stropoulou, C. Yiokari, C. G. Vayenas, S. Ladas.. *Appl. Catal. A*: 183(1999)15.
37. K. Chen, S. Xie, E. Iglesia and A. T. Bell., *J. Catal.* 189(2000)421.
38. N. Yamagata. Y. Owada, S. Ozaki and K. Tanabe., *J. Catal.* 47(358)1977.
39. L. Wang, and W. K. Hall., *J. Catal.* 66, 251(1980).
40. H. Jeziorowski. H. Knozinger, E. Taglaver and C. Vogdt., *J. Catal.* 80, 286(1983).
41. F. J. Gil-Llambias, A. Escudéy-Castro, A. López-Agudo and J. L. Fierro, *J. Catal.* 90(1984)323.
42. V. H. J. De Beer, M. J. M. Van der Aalst, C. J. Machiels and G. C. A. Schuit.. *J. Catal.* 43(1976)78.
43. V. H. J. De Beer, J. C. Duchet and R. Prins, *J. Catal.* 72, 369(1981).
44. J. C. Duchet. E. M. Van Oers, V. H. J. De Beer and R. Prins, *J. Catal.* 80, 386 (1983).
45. A. J. Bridgewater, R. Buron and P. C. H. Mitchell, *Appl. Catal.* 11, 1(1984).
46. Y. I. Yermakov, A. N. Starsev and V. A. Burmistrov, *Appl. Catal.* 4, 267(1982).
47. T. Fransen, P. Mars and P. J. Gellings, *J. Colloid and interface sci.* 70, 97(1979).
48. G. Muralidar, F. E. Massoth and J. Shabtai., *J. Catal.* 85, 44(1984); *J. Catal.* 85, 53(1984).
49. T. Khono, T. Yokono, Y. Sanda, K. Yamashita, H. Hattori and K. Makino, *Appl. Catal.* 22, 201(1986).
50. R. Cid, J. Villaseñor, F. Orellana, J. L. G. Fierro and A. López-Agudo, *Appl. Catal.* 18, 357(1985).
51. K. Y. S. Ng and E. Gulari, *J. Catal.* 92, 340(1985); *J. Catal.* 95, 33(1985).
52. L. Wang and W. K. Hall, *J. Catal.* 77, 232(1982).
53. D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42(1998)345.
54. S.J. Gregg and K. S. W. Sing "Adsorption, Surface Area and Porosity", Ac. Press. London & New York (1967).
55. British Standard, 4539Ñ part Y (1969).
56. American National Standard, ASTM D 3663-78 :(1978).
57. D. H. Everett, "In Termochimie" (De M. Latitte) (Colloques Internationaux du Centre National de la Reserche Scientifique, No. 201, Marseille), p. 54 C.N.R.S., Paris(1972).
58. J. H. De Boer " The Structure and Propierties of Porous Materials", *J. Of Colloid & Interface Sci.* 21, 405 (1958).
59. S. Brunauer, P. H. Emmet and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 60. 309 (1936).
60. Deutsche Normen, DIN 66131, Bestimmung der Spezifischen Oberflachevon Fetstoffen durch Gasadsorption nach, Emmet and Teller (BET) (1973).

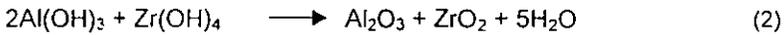
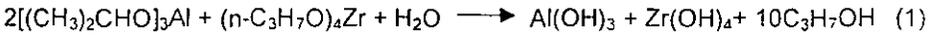
61. Norme Francaise. Determination de laire massique (Surface Specifique) des poudres par adsorption gas. 11-621 (1975).
62. P. H. Emmet and S. Brunauer, *J. Amer. Soc.* 59, 1553(1937).
63. E. P. Barret, L. G. Joynr and P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 373(1951).
64. Y. Amenomiya and R. J. Cvetanovic, *J. Phys. Chem.*, 67, 144(1963).
65. G. Ehrlich, *Adv. Catal.*, 14:256(1963).
66. S.D. Robertson, B. D. Menicol, J. M. De Baas, and J. W. Jenkins, *J. Catal.*, 37:424(1975).
67. R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Adv. Catal.*, 17, 67(1967).
68. Y. Amenomiya, *Chem. Tech.*, 6: 21(1972)
69. R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Adv. Catal.*, 17, 103(1967).
70. R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Catal. Rev.*, 6: 21 (1972).
71. K. Klier, in *Vibrational Spectroscopies for adsorbed Species* (A. T. Bell and M. L. Llar eds.) ACS. Symp. Ser., 137: 141 (1980).
72. K. Klier, *J. Opt. Soc. Amcr.*, 62: 882 (1972).
73. Lord Rayleigh, *Scientific Papers.* 5, 540 (1900)
74. C.V.Raman, *Nature.* 108, 367 (1921)
75. K.R.Ramanathan, *Proc. Ind. Assoc. Cult. IV Sci.*, 8, 181 (1923)
76. C.V.Raman, K.S.Krishnan, *Nature.* 121, 619 (1928)
77. A.Smekal, *Naturwis.* 11, 873 (1923)
78. G.R.Landsberg, L.Mandelstam, *Rus. J. Phys. Chem.*, 60, 335 (1928)
79. R.S.Krishnan, R.K.Shankar, *J. Raman Spectrosc.*, 10, 1 (1981)
80. *Nature*, 126, 898 (1930)
81. G.Herzberg, "The Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand. New York (1945)
82. H. Bosch and F. Jansen, *Catal. Today*, 2, 369 (1988).
83. P.J. Mangus, A. Bos, and J.A. Moulijn, *J. of Catal.* 146, 437 (1994).
84. P. Arnoldy, M.C. Franken, B. Scheffer, and J. A. Moulijn, *J. of Catal.* 96, 381(1985).
85. P. Arnoldy, J. L. De Booy, B- Scheffer, and J. A. Moulijn, *J. of Catal.* 96, 122 (1985).
86. N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones, and B. D. McNicol, *Catal. Rev.* 24, 233 (1982).
87. P. Arnoldy, and J. A. Moulijn, *J. of Catal.* 93, 38 (1985).
88. H. Knozinger and H. Jeziorowski, *J. Phys. Chem.* 82, 2002 (1978).
89. H. Knozinger and H. Jeziorowski, *J. Phys. Chem.* 83, 1116 (1979).
90. L. Wang and W. K. Hall, *J. Catal.*, 66, 251 (1980).
91. L. Wang and W. K. Hall, *J. Catal.*, 83, 2421 (1983).
92. H. Knozinger, H. Jeziorowski, P. Grange, and P. Galardo, *J. Phys. Chem.* 84, 1825 (1980).
93. H. Hu and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 99, 10897(1995).
94. D. S. Kim, K. Segawa, T. Soeya and I. E. Wachs, *J. Catal.* 136, 539 (1992).
95. K. Y. S. Ng and E. Gular, *J. Catal.* 92, 340 (1985).

96. T. Ono, H. Miyata and Y. Kubokawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **83**, 1761 (1987).
97. H. Miyata, S. Tokuda, S. Ono, T. Ohno and F. Hayatama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2291 (1990).
98. L. Dong, and Y. Chen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 4589 (1996).
99. P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot and J. P. Bonelle, *J. Phys. Chem.* **85**, 2344 (1981).
100. L. Zheng and Y. Chen. *J. Catal.* **177**, 314 (1998).
101. N. Giordano, J. Bart, A. Vaghi, A. Castellán and A. Martinotti, *J. Catal.* **36**, 81 (1975).
102. P. Afanasiev, C. Geantet and M. Breyse. *J. Catal.* **153**, 17 (1995).
103. R. S. Weber, *J. Catal.* **151**, 470 (1995).
104. G. Ramis, Y. Li, G. Busca, M. Del Arco, C. Martín, V. Rives and V. Sanchez Escribano, *Materials Chemistry And Physics*, **55**, 173 (1998).
105. Hamon, D., Vrinat, M., Breyse, M., Duyand, B., Jebrouni, M., Roubin, M., Magnoux, P., and Des Courieres, T., *Catal Today* **10**, 613 (1991).
106. Matsuoka, Y., Niwa, M., and Murakami, Y., *J. Phys. Chem.* **94**, 1477 (1990).
107. Ono, T., Miyata, H., and Kubokawa, Y., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **83**, 1761 (1987).
108. Miyata, H., Tokuda, S., Ono, T., Ohno, T., and Hatayama, F., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2291 (1990).
109. Mestl, G., & Srinivasan, T., *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **40**(4), 451-570 (1998).
110. A.D. Desikan, L. Huang, and S. T. Oyama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**(22), 3357(1992).
111. Yori, J.C., Luy, J. C., and Parera, J. M., *Catal. Today* **5**, 493 (1989).
112. Ishida, T., Yamaguchi, T., and Tanabe, K., *Chem. Letter.*, 1869(1988).
113. D. L. Poster and A. H. Hever, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 935 (1979).
114. A. Corma, V. Fornés, M. Jan-Rajadell, and J. M. López, *Appl. Catal.* **116**, 151(1994).

APENDICE A

CÁLCULO DE LAS CANTIDADES NECESARIAS PARA LA PREPARACIÓN DE
ÓXIDOS MIXTOS SOL-GEL

La preparación de óxidos mixtos $Al_2O_3-ZrO_2$ involucra las siguientes reacciones:



Las cantidades de cada reactivo se calcularon según lo siguiente:

- Preparar una cantidad preestablecida de óxido mixto (Fijar M en la ecuación 3).
- Controlar la relación molar $Al_2O_3-ZrO_2$, $R=ZrO_2/(ZrO_2+Al_2O_3)$.

Lo anterior se puede expresar como sigue:

$$m_{Al_2O_3} + m_{ZrO_2} = M \quad (3)$$

$$X_{ZrO_2} \cdot n_{Al_2O_3} - X_{Al_2O_3} \cdot n_{ZrO_2} = 0 \quad (4)$$

$$X_{ZrO_2} = \frac{n_{ZrO_2}}{n_{ZrO_2} + n_{Al_2O_3}} \quad (5)$$

con $PM = \frac{m}{n} \quad (6)$

La ecuación 4 queda:

$$\frac{m_{Al_2O_3} \cdot X_{ZrO_2}}{PM_{Al_2O_3}} - \frac{m_{ZrO_2} \cdot X_{Al_2O_3}}{PM_{ZrO_2}} = 0 \quad (7)$$

Dada una relación molar $Al_2O_3-ZrO_2$, se necesita resolver el sistema de ecuaciones formado por 3 y 7, donde las incógnitas son las masas de alúmina y zirconia.

Tomando en cuenta la estequiometría de las reacciones 1 y 2, y la pureza de los reactivos:

Propóxido de zirconio líquido (PZ), 70% en volumen, $\rho = 1.058$ g/ml. $PM=327.58$ g/mol.

Moles:

$$n_{ZrO_2} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol Zr(OH)}_4}{1 \text{ mol ZrO}_2} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ mol PZ}}{1 \text{ mol Zr(OH)}_4} \right) = n_{PZ}$$

masa:

$$n_{PZ} \cdot (PM_{PZ}) = m_{PZ}$$

Volumen:

$$m_{PZ} \cdot \rho_{PZ} = V_{PZ}$$

iso-propóxido de aluminio sólido (IPA), 98% en peso, $PM = 204.25$ g/mol.

Moles:

$$n_{Al_2O_3} \cdot \left(\frac{2 \text{ mol Al(OH)}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \right) \cdot \left(\frac{2 \text{ mol IPA}}{2 \text{ mol Al(OH)}_3} \right) = n_{IPA}$$

masa:

$$n_{IPA} \cdot PM_{IPA} \cdot \left(\frac{1}{0.98} \right) = m_{IPA}$$

Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 2.1 Cantidades utilizadas en la preparación de óxidos mixtos por sol-gel

R	IPA ^a (g)	PZ ^b	n-propanol (ml)	H ₂ O (ml)
0.0	22.866		1200	320
0.2	18.293	5.0	1200	286
0.5	11.433	12.4	600	239
0.8	4.557	19.8	600	192
0.95	1.143	23.5	600	168.5
1.0		24.7	600	160

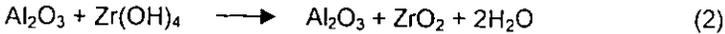
a.- IPA = isopropóxido de aluminio (Aldrich, 98%)

b.- PZ = propóxido de zirconio (Fluka, 70% en propanol, $\rho = 1.058$)

APENDICE B

CÁLCULO DE LAS CANTIDADES NECESARIAS PARA LA PREPARACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS POR RECUBRIMIENTO

La preparación de óxidos de alúmina recubiertos con ZrO₂ involucra las siguientes reacciones:



Las cantidades de cada reactivo se calcularon según lo siguiente:

- Preparar una cantidad preestablecida de óxido mixto (Fijar M en la ecuación 3).
- Controlar el porcentaje en peso de ZrO₂.

Lo anterior se puede expresar como sigue:

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{ZrO}_2} = M \quad (3)$$

$$X_z = \frac{m_z}{M} \quad (4)$$

$$m_A = M - m_z = M - X_z M = M(1 - X_z) = M \cdot X_A \quad (5)$$

Tomando como base la masa de Al₂O₃, m_A=1g

Y fijando la fracción peso de ZrO₂, X_z = 0.1, 0.2 y 0.3

Cantidad necesaria de propóxido de Zirconio, 70% v/v, r = 1.068 g/ml

$$m_z \left(\frac{1}{PM_z} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Pro-Zr}}{1 \text{ mol ZrO}_2} \right) \left(\frac{PM \text{ Pro-Zr}}{1} \right) \left(\frac{1}{\rho \text{ Pro-Zr}} \right) \left(\frac{1}{0.70} \right) = \text{Vol. Pro-Zr} \quad (6)$$

Cantidad necesaria de Propóxido de Zirconio para impregnar 1g de Alúmina

Fracción Masa (X)	Masa de ZrO ₂ , m _x	Vol. de Pro-Zr (ml)
0.1	0.1111	0.40
0.2	0.25	0.90
0.3	0.4286	1.54

APENDICE C

CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE HEPTAMOLIBDATO DE AMONIO NECESARIA
PARA OBTENER 12% EN PESO DE MoO₃

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O \quad PM = 1235.86 \text{ g/gmol}$$

$$PM \text{ Mo} = 95.94 \text{ g/gmol}$$

$$MoO_3 \quad PM = 143.91 \text{ g/gmol}$$

Con

M = masa final de catalizador,

mMo = masa de MoO₃, 12 % en peso de MoO₃

mS = masa del soporte, sin impregnar Molibdeno

$$mS + mMo = M$$

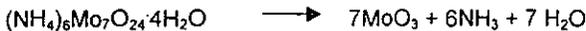
$$\text{tomando como base } mS = 1 \text{ g}$$

$$X_{Mo} = 0.12 = mMo/M$$

$$mS + 0.12M = M$$

$$M = 1/(1-0.12) = 1.1364 \text{ g}$$

$$mMo = 0.1364 \text{ g}$$



$$0.1364 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ mol } MoO_3}{143.91 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \right) \left(\frac{1235.86 \text{ g}}{1 \text{ mol HMA}} \right) = mHMA$$

Se requieren 0.1673g de HMA por cada gramo de soporte

APENDICE.D

Tarjetas del Joint Committee of Powder Diffraction Standards

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database

Quality: *

		d Å	Int.	h k l
Titanium Dioxide				
Crystal, synth				
Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-spr: Diff. 2θ: 17.7 Int: Diffractometer I/Icor: 2.6 Curdie, E. et al., Powder Diffraction, 1 275 (1956)				
Monoclinic S.G.: P21/a (14)				
a: 3.792(4)	b: 5.2125(4)	c: 5.1471(5)	β: 1.0193	C: 0.1875
Z: 4				
Colorless				
Slight intensities. The mean temperature of the data collection was 25.5°C. Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1950) and was heated to 1300 deg. for 48 hours. CAS no.: 1314-23-4. Spectrographic analysis indicates that this sample contained less than 0.01% each of Al, Ni and Mn and less than 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and K. Pattern reviewed by Holmér, J., and Curdie, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid 1987-1988. Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional reflections (indicated by brackets) were observed. $\text{sigma}(Iobs) = 2.0$. There are a number of polymorphic forms of TiO2 stable at different temperatures and pressures. The structure of TiO2 (baddeleyite) was determined by McCullough and Trueblood (1) and confirmed by Smith and Newkirk (2). TiO2 type. Also called: zirconium dioxide. Also called: tirkite. Also called: zirconia. Ag, FP used as internal standards. PSC: rP12. To replace ICDD 36-420 and validated by calculated pattern 24-1165. Structure references: (1) McCullough, J.D., Trueblood, K.W., Acta Crystallogr., 17 507 (1960); (2) Smith, D.K., Newkirk, H.W., Acta Crystallogr., 18 953 (1961). Misc: Volume[CD]: 140.76.				
2.657	3	0 0 1		
3.645	14	1 1 0		
3.635	10	0 1 0		
3.165	100	1 1 1		
2.841	68	1 1 1		
2.623	21	2 0 0		
2.626	11	0 2 0		
2.545	13	0 0 1		
2.494	3	-2 0 1		
(2.3425)	1	(-2 1 0)		
2.3240	4	1 2 0		
2.2645	<1	0 1 2		
2.2527	<1	-2 1 1		
2.2136	11	-1 1 1		
2.1915	5	2 0 1		
2.1305	5	-1 2 1		
2.0203	7	1 0 1		
1.9910	3	0 0 2		
1.8543	2	1 1 1		
1.8481	16	2 2 0		
1.8167	22	0 2 2		
1.8055	13	-2 2 1		
1.7850	5	-1 2 1		
1.6537	11	0 0 1		
1.6772	<1	2 2 1		

Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
11	1 2 2	1.4262	2	-2 3 1	1.2455	1	-1 1 4
11	3 1 0	1.4201	6	0 2 3	1.2321	<1	3 3 0
9	-3 1 1	1.4165	4	-1 3 2	1.2250	<1	4 0 1
6	0 3 1	1.3515	1	2 3 1	1.2127	1	0 3 3
7	-1 1 3	1.3494	<1	3 2 1			
4	-1 3 1	1.3398	<1	-3 2 2			
3	-2 2 2	1.3253	2	-2 2 3			
8	1 3 1	1.3217	4	-4 0 1			
7	-2 0 3	1.3113	1	4 0 0			
5	3 1 1	1.3089	1	-2 3 2			
5	-3 1 2	1.3035	<1	0 4 0			
8	1 1 3	1.3005	<1	3 1 2			
1	3 2 0	1.2862	<1	-3 1 3			
2	2 3 0	1.2700	2	0 0 4			
<1	0 3 2	1.2647	4	1 4 0			

lines: 3.16/Å 2.84/7 1.82/2 2.62/2 1.85/2 3.70/1 2.54/1 1.30/1

17-923

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database

Quality:

				d Å	Int.	h k l		
ZrO ₂				2.96	100	1	1	1
Zirconium Oxide				2.60	18	0	0	2
				2.54	25	2	0	0
				2.12	6	1	1	2
				1.83	65	2	0	2
Ref: Cuka	Lambda: 1.5405	Filter: Ni	d-sp:	1.81	35	2	2	0
Cut-off:	Int: Diffractometer	1/corr:		1.71	2	2	2	1
Ref: U.S. Bureau of Mines, Open File Report				1.575	25	1	1	3
				1.547	45	3	1	1
				1.493	12	2	2	2
Sys: Tetragonal	S.G.: P-4E2 (115)			1.377	2	3	1	2
a: 5.12	b:	c: 5.25	A: [4]	1.363	2	3	2	1
Ref: Ibid.	B:	C:	Z: 1.0254	1.312	4	0	0	4
				1.261	8	4	0	0
Pa: 5.947	Da:	SS/PGM: F23=3(1.152,59)		1.253	2	1	1	4
Ref:	mb:	ey:	Sign: 20:	1.204	2	3	3	0
				1.190	12	3	1	3
				1.179	8	3	3	1
Pattern at 1020 C. CAS no.: 1314-23-4. PSC: tP12. Mat: 123.22. Volume[CD]: 137.63.				1.169	6	2	0	4
				1.161	4			
				1.147	4	4	2	0
				1.064	6	2	2	4
				1.053	10	0	0	5
				1.018	4	3	1	4

Strong lines: 2.96/1 1.83/7 1.55/5 1.81/4 2.54/3 1.58/3 2.60 2 1.49/1

38-1469										wavelength= 1.5418									
ZrMoO4jz	d(Å)	Int.	h	k	l	d(Å)	Int.	h	k	l									
Zirconium Molybdenum Oxide	7.65	2	0	0	2	1.4063	2	1	1	8									
	4.11	1	2	0	1	1.3675	8	5	2	2									
	3.834	100	1	1	2	1.3575	8	4	1	6									
	3.507	1	1	0	3	1.3092	1	0	0	4									
	3.199	1	2	1	1	1.2682	1	2	0	8									
Ref: Cuka	a: 1.5418	Filter: Ni	Beta	d-sp: Diff.		1.2228	41	5	0	9									
Cut off:	Int: Diffract.	1/corr:				1.2026	41	0	0	4									
Ref: Auriv. M., Quarten, M., Tarte, P., Powder Diffraction, 2, 36 (1967)						1.2005	19	2	2	0									
						1.1935	19	1	1	4									
						1.1829	12	2	2	2									
						1.056	1	3	1	3									
Sys: Hexagonal	S.G.: P31c (163)				1.060	1	2	0	5										
a: 10.1409(3)	b:	c: 11.7097(5)	A:	C: 1.1547	1.0356	1	3	2	1										
x:	B:	y:	Z: 2	mp:	1.0517	1	0	0	6										
Ref: Ibid.					1.0168	14	4	1	0										
					1.0168	14	2	2	4										
					1.0215	23	4	1	2										
					1.0215	23	1	1	6										
Da: 3.927	Dm: 3.910	SS/PGM: F23 = 33(.0065, 90)				1.0897	7	3	3	0									
					1.0234	9	3	3	2										
					1.0234	9	0	0	6										
					1.0010	9	5	0	3										
Synthesized by solid state reaction between Zr O ₂ and Mo O ₃ .																			
High temperature phase. Undergoes a phase transition at 950 K.																			
Splice used as an internal stand. PSC: hP06. Nwt: 411.10.																			
Volume[CD]: 1042.87.																			

25-1424

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database

Quality: 1

Chemical		Quality		h k l	
CoO ₁₁ MoO ₃		d Å	Int.	h	k l
Cobalt molybdenum Oxide		6.25	70	1	1 0
		5.53	28	1	1 1
		4.61	10	0	0 0
		4.23	5	0	0 0
		4.23	10	1	1 1
Part: Cu Lambda: 1.54056 Filter: Ni d-sp:		3.75	20	0	2 1
Cu: Int: Diffraction: I/I ₀₀₁ :		3.45	60	0	0 0
Ref: Piyasova, Karakchiev, Inorg. Mater. (Engl. Transl.), 8 100 (1972)		3.27	5	0	0 0
		3.175	100	0	0 0
		2.775	5	1	1 0
Sys: Monoclinic S.G.: C2/m (12)		2.775	55	1	2 1
a: 1.67 b: 0.65 c: 7.76 A: C: Z: 1		2.721	48	1	3 1
Ref: Smith, Acta Crystallogr., 19 259 (1965)		2.457	5	1	3 1
D ₁ : D ₂ : SS/FOV: F30=21(.018,81)		2.453	5	1	1 0
		2.346	25	1	3 1
Ref: n=3: ey: Sign: 25:		2.250	5	0	1 0
		2.211	25	0	0 0
		2.112	12	0	4 1
C.D. Cell: a=9.650, b=8.850, c=7.760, beta=112.54, a/b=1.0904, c/b=0.8768,		2.065	60	-3	3 0
S.G.=I2/m (12). PCC=mc7. Wt: 218.87. Volume(CD): 607.53.		2.071	10	2	2 2
		1.978	10	1	2 0
		1.622	40	-1	3 3
		1.677	0	0	2 2
		1.735	30	5	1 0
		1.717	5	-1	5 1

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.582	10	1 1 1						
1.551	30	-3 0 1						
1.513	35	1 1 2						
1.478	25	-6 2 3						

Strong lines: 3.13/8 6.25/7 3.55/6 2.09/6 2.77/5 2.72/4 1.93/4 1.55/4

35-609

C

MoO ₃	d Å	Int.	hkl	d Å	Int.	hkl
Molybdenum Oxide	6.25	70	100	1.7501	2	100
	5.53	28	110	1.6912	3	110
	4.61	10	040	1.6025	10	112
	4.23	5	120	1.6501	9	042
	4.23	100	021	1.6235	9	122
	3.68	7	150	1.5999	12	121
	2.73	15	101	1.5999	9	180
	2.63	26	111	1.5745	7	122
	2.58	3	140	1.5682	11	081
	2.527	7	041	1.5079	1	142
	2.329	8	131	1.5039	3	150
	2.258	21	060	1.4776	10	221
	2.207	13	130	1.4585	1	181
	2.131	7	141	1.4432	7	082
	1.992	2	160	1.4337	3	122
	1.912	8	200	1.4088	4	170
	1.925	12	061	1.3931	1	231
	1.929	1	151	1.3882	3	0100
	1.951	1	220	1.3858	1	152
	1.875	15	002	1.3518	3	202
	1.826	9	230	1.3453	3	122
	1.780	2	022	1.3380	1	191
	1.725	2	170	1.3099	1	221
	1.759	2	161	1.2975	4	122
	1.722	13	211	1.2788	1	172

See following card

© JCPDS 1985

654

