

-00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

1

"DESARROLLO DE CATALIZADORES DE HDS
SOPORTADOS SOBRE MATERIALES MESOPOROSOS
TIPO MCM-41"

297340

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)

P R E S E N T A
MARIO ALBERTO CALDERON DE ANDA



MEXICO, D.F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

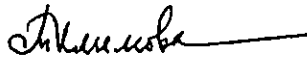
Presidente:	Dr. Jorge Ramírez Solís
Primer Vocal:	Dra. Ana M. Maubert Franco (UAM-A)
Secretario	Dr. Rafael Herrera Nájera
Primer suplente	Dra. Julia Aguilar Pliego (UAM-A)
Segundo Suplente	Dra. María de Lourdes Chávez García

Lugar donde se desarrolló la tesis:



**UNICAT, Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química, UNAM**

Director de Tesis:



Dra. Tatiana Klimova Berestneva

Sustentante:



Mario Alberto Calderón De Anda

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Tatiana Klimova por brindarme sus conocimientos, amistad, orientación y su confianza.

Al Dr. Jorge Ramírez agradezco su apoyo y consejo durante la realización de la tesis.

A la DGAPA – UNAM por el financiamiento otorgado a través del proyecto IN103599.

A todos mis compañeros de la Unidad de Investigación en Catálisis por su amistad y apoyo.

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo I Antecedentes	5
1.1 Materiales tipo MCM-41	5
1.2 Catalizadores de hidrotratamiento	9
1.3 Hidrodesulfuración	17
1.4 Objetivo	20
Capítulo II Descripción del trabajo experimental	22
2.1 Síntesis del material MCM-41	22
2.1.1 Síntesis del sólido mesoporoso MCM-41 en forma sódica	22
2.1.2 Preparación del sólido mesoporoso MCM-41 en forma ácida	24
2.2 Preparación de los catalizadores	24
2.2.1 Catalizadores de Mo	25
2.2.2 Catalizadores de NiMo	26
2.2.3 Catalizador NiMoXP / MCM-41 (SiO ₂)	27
2.2.4 Catalizadores de NiMo / XP-MCM-41 (SiO ₂)	27
2.3 Métodos de caracterización utilizados	28
2.3.1 Fisisorción de nitrógeno	28
2.3.1.1 Determinación del área específica	29
2.3.1.2 Volumen total de poros	32
2.3.1.3 Distribución de volumen de poros	33
2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)	35
2.3.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	36
2.3.4 Análisis térmico	37
2.3.4.1 Detector de conductividad térmica (TCD)	40
2.3.4.2 Teoría de TPD: Modelo de Langmuir	42
2.3.5 Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷ Al (²⁷ Al MAS-RMN)	46
2.4 Actividad catalítica	47
2.4.1 Equipo de reacción	50
2.4.2 Activación de los catalizadores	50
2.4.3 Evaluación de la actividad catalítica	51
Capítulo III Resultados	53
3.1 Fisisorción de nitrógeno	53
3.1.1 Soportes catalíticos	53
3.1.2 Catalizadores	56

3.2 Difracción de Rayos X	61
3.2.1 Soportes catalíticos	61
3.2.2 Catalizadores	64
3.3 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD)	68
3.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS)	72
3.5 Reducción a temperatura programada (TPR)	75
3.6 Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al (^{27}Al MAS-RMN)	82
3.7 Actividad catalítica en HDS de DBT	86
Capítulo IV Discusión de Resultados	94
Capítulo V Conclusiones	102
Bibliografía	105
Apéndices	112

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha incrementado la preocupación por la preservación del medio ambiente. Como respuesta a esta preocupación, una cantidad grande de países en el mundo está tomando medidas cada vez más severas en materia ambiental. Algunas de estas medidas están relacionadas con los combustibles derivados del petróleo. Las modificaciones realizadas a las normas ecológicas que rigen la calidad del combustible diesel son un ejemplo claro de ésto.

En 1998 la Unión Europea acordó especificaciones nuevas para la calidad del combustible diesel. Dichas especificaciones establecen que el contenido de azufre máximo permisible para el año 2000 sería de 350 ppm en peso y de 50 ppm en peso para el año 2005. Las especificaciones completas del combustible diesel para el año 2005 incluyen la disminución de su densidad, un contenido de hidrocarburos poliaromáticos menor, disminución en el punto de ebullición y un número de cetano mayor.

En el Reino Unido se han utilizado incentivos económicos para promover el uso de diesel con muy bajas cantidades de azufre (Ultra Low Sulfur Diesel). Dinamarca y Alemania probablemente harán algo semejante en esta década.

Por otro lado, en los Estados Unidos, la EPA (Environmental Protection Agency) propuso recientemente reducir el contenido de azufre en el combustible diesel. El punto de vista de la EPA es, que un diesel con cantidades extremadamente bajas de azufre será necesario para poder implementar en el futuro sistemas de conversión de NOx y filtros para partículas contaminantes en los tubos de escape.

En Japón, la Agencia Japonesa del Ambiente está estudiando la posibilidad de disminuir la cantidad de azufre en su combustible diesel, de 500 ppm en peso que contiene actualmente, a 50 ppm en peso.

También en la India existen planes para reducir el contenido de azufre en el diesel a cantidades menores a las 350 ppm en peso para el año 2005.

La introducción de esta nueva legislación ambiental obliga a las compañías productoras de los combustibles a aplicar tecnologías de proceso mejores y a desarrollar catalizadores más activos y selectivos.

En México se producen tres tipos de crudo principalmente:

- Olmeca
38° API
0.98 % en peso de azufre

- Istmo
33° API
1.43 % en peso de azufre

- Maya
22° API
3.6 % en peso de azufre

Las principales reservas de crudo en nuestro país son de crudo tipo Maya. Este tipo de crudo presenta contenidos altos de azufre, nitrógeno y metales como el vanadio y el níquel. La presencia de estos contaminantes en el petróleo, hacen necesaria la aplicación de tratamientos para su limpieza.

Los tratamientos utilizados para la limpieza del crudo, aplicados después de la destilación atmosférica son conocidos como procesos de hidrot ratamiento (HDT).

En la actualidad se han intensificado las investigaciones enfocadas a mejorar los catalizadores de los procesos de hidrot ratamiento (HDT), con características específicas para cada proceso (HDS, HDN, HYD, etc.) mediante variaciones en su preparación, modificaciones del soporte, de la fase activa o del promotor, que permitan lograr este objetivo a bajo costo.

La importancia de eliminar los contaminantes de la carga de proceso está relacionada con lo siguiente:

- Evitar la desactivación de los catalizadores de los procesos posteriores de importancia comercial (reformación catalítica, desintegración catalítica).
- Disminuir los problemas de corrosión de equipos y líneas de proceso.
- Mejorar la calidad y estabilidad de los productos.
- Disminuir las emisiones contaminantes a la atmósfera.
- Recuperar el azufre.
- Recuperar los metales.

Las propiedades del soporte catalítico influyen en el desempeño del catalizador. En los últimos años se ha incrementado el estudio de nuevos materiales para su aplicación como soportes catalíticos.

Recientemente se han sintetizado nuevos materiales, algunos de los cuales presentan propiedades interesantes para su aplicación como soportes en catalizadores. Tal es el caso de los materiales tipo MCM-41. Estos materiales poseen un arreglo hexagonal de mesoporos con diámetro entre los 2 y 10 nm y área específica de 700 a 1200 m²/g, dependiendo de las condiciones de síntesis.

Las propiedades que poseen los materiales tipo MCM-41 los hacen atractivos para su aplicación como soportes en catalizadores de hidrodesulfuración.

De los materiales tipo MCM-41 que se han sintetizado, los compuestos por óxido de silicio (SiO₂) son los que presentan las mejores estructuras porosas y áreas específicas. El inconveniente que presenta el material de sílice (SiO₂) para ser utilizado como soporte catalítico, es su interacción débil con los compuestos metálicos que forman la fase activa del catalizador, lo cual no permite que se tenga una buena distribución de las especies activas sobre la superficie del soporte.

En el presente trabajo se sintetizaron materiales tipo MCM-41 modificando la composición del material de sílice para obtener soportes con propiedades texturales (área específica, diámetro de poro, volumen de poros) atractivas y que además

interaccionen en mayor medida con las especies metálicas que forman la fase activa para, de esta manera, incrementar su dispersión sobre el soporte y obtener catalizadores más activos.

CAPÍTULO I
ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

1.1. MATERIALES TIPO MCM-41

A principios de los noventa, científicos de la Mobil Oil Corporation inventaron una familia de materiales de sílice mesoporosos, designados M41S [1].

Beck y col. [2] propusieron la síntesis de estos materiales aprovechando las propiedades de moléculas tensoactivas (generalmente tensoactivos catiónicos de cadena larga de alquiltrimetilamonio) para construir un arreglo molecular en una solución líquida a ciertas relaciones de tensoactivo-agua. Las estructuras de cristal líquido del tensoactivo sirven como un molde orgánico para la polimerización tridimensional de silicatos. Los arreglos micelares de moléculas tensoactivas son formados en el gel acuoso y durante la cristalización el silicato o aluminosilicato, presente entre los arreglos micelares, forma las paredes del sólido poroso.

En los cristales líquidos de sistemas tensoactivo-agua las moléculas tensoactivas se encuentran formando diferentes tipos de ordenamientos dependiendo de su concentración en el sistema. Tres principales subgrupos de los materiales M41S fueron reportados por la Mobil Oil Corporation; una fase hexagonal referida como MCM-41, una fase cúbica llamada MCM-48 y una fase lamelar no estable denominada MCM-51.

Como los materiales zeolíticos cristalinos microporosos, estos materiales son capaces de adsorber moléculas, intercambiar cationes y catalizar reacciones de importancia a nivel industrial.

El material MCM-41, muestra un arreglo hexagonal uniforme de canales mesoporosos moldeados con moléculas tensoactivas (Figura 1.1). Las dimensiones de sus canales están en el intervalo de 2 a 10 nm de diámetro y sus valores de área específica van desde los 700 hasta los 1200 m²/g, dependiendo del tensoactivo

utilizado y de las condiciones de síntesis. De acuerdo al mecanismo de moldeado que se presenta, el tamaño de la cadena del alquiltrimetilamonio tiene influencia en el diámetro de poro del material MCM-41; por ejemplo, si los carbonos que forman la cadena son 12, 14 ó 16, los diámetros de poro serán 3 nm, 3.4 nm y 3.8 nm, respectivamente.

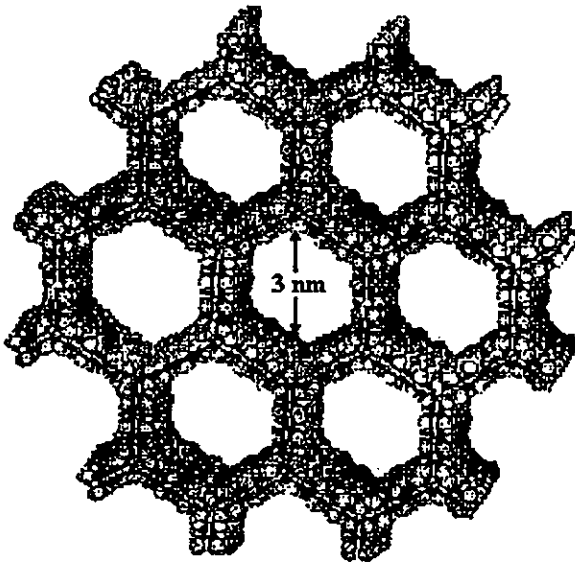


Figura 1.1. Representación de la estructura del material MCM-41.

Debido al alto grado de orden que presentan los poros de los materiales tipo MCM-41, en ocasiones son llamados “zeolitas” y descritos como “cristalinos”. Lo anterior resulta incorrecto debido a que las paredes de los poros de los materiales tipo MCM-41 son amorfas.

Las investigaciones realizadas a la fecha han aportado información que permite variar los parámetros de síntesis de los materiales mesoporosos para obtener

materiales con tamaño de poro, área específica, estructura y composición deseados [3].

Diferentes autores han publicado que los materiales del tipo MCM-41 tienen una acidez media a baja [4, 5]. La incorporación de aluminio en coordinación tetraédrica como fuente de sitios ácidos Brønsted por la vía de síntesis y su estabilización en la estructura a elevadas temperaturas han tenido poco éxito para proporcionar a estos materiales altos valores de acidez. Por otro lado, hay autores que consideran que el material MCM-41 tiene un número pequeño de centros ácidos fuertes, lo que explica su aplicación exitosa en algunas reacciones de catálisis ácida (hidrocraqueo [6, 7], isomerización de parafinas [8, 9]).

El material MCM-41 ha sido probado en varios tipos de reacciones. Debido a su gran tamaño de poros combinado con la acidez de sus paredes es especialmente aplicable en el craqueo catalítico de moléculas grandes.

Aufdembrink y cols. [6] sustituyeron al catalizador de craqueo preparado con zeolita USY por un catalizador Al-MCM-41 (35 % en peso) en una matriz de sílice-alúmina-caolín, y los resultados indicaron que la selectividad hacia combustibles líquidos por parte del catalizador a base de MCM-41 es mayor que la selectividad del catalizador de zeolita USY.

Corma y cols. [10] evaluaron en la reacción de hidrocraqueo de cortes medios de petróleo (MHC) el comportamiento de los catalizadores de NiMo/MCM-41, comparándolos con los catalizadores de sílice-alúmina amorfa y de zeolita USY. Los resultados mostraron que los catalizadores basados en MCM-41 tienen mejores conversiones de hidrocraqueo, además de que en la distribución de productos presentaron la cantidad más alta de combustibles líquidos, y maximizaron la producción de diesel. Con estos mismos catalizadores realizaron la hidrogenación (HDN) y la hidrodesulfuración (HDS) de un Gas Oil con 2.53

% en peso de azufre y 2900 ppm de nitrógeno. El catalizador de MCM-41 tuvo mejores conversiones en ambas reacciones que los catalizadores de zeolita USY y sílice-alúmina amorfa.

El polietileno [11], el n-heptano y un Gasóleo de vacío [12] fueron craqueados sobre Al-MCM-41, sílice-alúmina amorfa y zeolita USY, en una unidad de evaluación de microactividad. Se encontró que para los reactivos que tienen moléculas pequeñas con las cuales la difusión se realiza fácilmente en los tres catalizadores, la actividad intrínseca de la zeolita USY es 139 veces más grande que en la MCM-41. Esta diferencia en la actividad no solo es debida a la gran cantidad de sitios ácidos Brønsted presentes sobre la zeolita, también es una consecuencia de la fuerza de los sitios ácidos en la zeolita. Desde el punto de vista de la acidez, la zeolita USY tiene mayores cantidades de sitios de acidez Brønsted, con una fuerza ácida media a alta. La acidez del soporte MCM-41 es similar a la acidez de la sílice-alúmina amorfa, ambos en número y distribución de la fuerza ácida; la mayor parte de los sitios ácidos Brønsted de ambos materiales son de fuerza débil a media. Por otro lado, al realizar el craqueo de las moléculas grandes del gasóleo, la actividad del catalizador de MCM-41 es similar a la actividad del catalizador de zeolita USY y es mayor que la actividad de la sílice-alúmina amorfa. Comparando los resultados de selectividad, el catalizador de MCM-41 produce una mayor cantidad de combustibles líquidos y menos gases y coque que la sílice-alúmina amorfa. Al comparar con la zeolita USY, el catalizador de MCM-41 favorece la formación de diesel y produce menos gasolina.

En catálisis redox en fase líquida, se han publicado resultados [13] de varias reacciones catalíticas de oxidación selectiva de un gran número de sustratos orgánicos en presencia de H_2O_2 utilizando catalizadores de materiales tipo MCM-41 con vanadio y titanio. Ejemplos de estas reacciones son la hidroxilación de fenol a

hidroquinona y catecol, la amoxilación de ciclohexeno en presencia de H_2O_2 y NH_3 , la oxidación de 2,6-di-ter-butilfenol, hidroxilación de benceno, alcanos lineales y amoxilación de ciclohexanona.

Algunas aminas han sido oxidadas sobre Ti-MCM-41 [14, 15]. Los productos formados son de gran interés en la industria química y la industria farmacéutica.

Otra aplicación de los nuevos materiales mesoporosos es en la polimerización con selectividad de forma. Así los silicatos mesoporosos pueden ser empleados para controlar la polimerización de estireno, metilmetacrilato y acetato de vinilo al utilizar sus largos poros como confinadores. Algunos investigadores sugieren que las propiedades de los polímeros varían con el grado de confinamiento, por tanto, un incremento en el confinamiento de las moléculas del polímero conduce a la formación de cadenas más largas [16].

Muchas son las posibilidades de aplicación de los materiales tipo MCM-41 en la catálisis heterogénea. Su muy bien definida estructura mesoporosa en combinación con su estabilidad térmica (hasta 800 °C) y alta área superficial hacen de estos materiales candidatos prometedores en su utilización como soportes catalíticos.

1.2. CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO

El hidrotreatmento (HDT) consiste en un grupo de procesos de refinación que se han aplicado en la industria del petróleo desde hace más de 50 años.

Los procesos de hidrotreatmento consisten en procesos de hidrorefinación y de hidroconversión. La hidrorefinación se centra en la eliminación de heteroátomos de las fracciones del petróleo :

- Hidrodesulfuración (HDS)

- Hidrodesnitrogenación (HDN)
- Hidrodesoxigenación (HDO)
- Hidrodesmetalización (HDM)

La hidroconversión incluye aquellos procesos que modifican la estructura molecular de los crudos tratados :

- Hidrogenación (HYD)
- Hidrocraqueo (HCK)
- Isomerización (ISM)
- Desaromatización (HDA).

Todos los procesos de hidrotratamiento son catalíticos y el esfuerzo dedicado a su investigación a lo largo de los años ha sido muy intenso.

Los catalizadores de HDT están formados por un metal base, un metal promotor (en algunas ocasiones no es requerido), ambos depositados en algún material que sirve como soporte catalítico.

Los catalizadores más empleados utilizan como metal base algún miembro de la familia VIB de la tabla periódica (Mo ó W) generalmente promovido por algún metal de la familia VIII de la tabla periódica (Ni ó Co) [17 - 23]. Las parejas de metales utilizadas más frecuentemente son CoMo, CoW, NiMo y NiW. La relación atómica (promotor/componente activo) óptima se encuentra en el intervalo de 0.2 a 0.6.

Los materiales utilizados como soportes catalíticos son principalmente materiales porosos con áreas específicas grandes y propiedades electrónicas y de acidez adecuadas para la reacción que será catalizada. La γ -Alúmina es el material

más utilizado como soporte para catalizadores de HDT, debido posiblemente a sus propiedades químicas, mecánicas y texturales [24].

Muchas de las modificaciones que se han hecho a los catalizadores de HDT tienen que ver con el soporte. Anteriormente se pensaba que las propiedades del soporte de un catalizador no influían de manera importante en la actividad. Actualmente se sabe que las características físicas y químicas del soporte son determinantes en gran medida para el buen desempeño de un catalizador [25 - 27].

Los catalizadores de hidrotratamiento son preparados industrialmente impregnando los poros de la Al_2O_3 con una solución acuosa de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $Co(NO_3)_2$ ó $Ni(NO_3)_2$, a continuación son secados, calcinados y sulfurados [28].

En soluciones con altos valores de pH la especie más estable es MoO_4^{2-} y con valores de pH bajos es más estable $Mo_7O_{24}^{6-}$ [29].



Es importante saber la forma en que el molibdeno se adsorbe sobre la superficie de la Al_2O_3 . La alúmina tiene un punto de carga cero (PCC) a un pH cercano a 8, lo cual indica que su superficie está cargada positivamente en valores de pH bajos de la solución (menores de 8) y cargada negativamente cuando la solución tiene pH alto. Por lo tanto, la adsorción de los aniones molibdato ocurre mejor a valores de pH bajos en la solución, cuando $pH < PCC$.

A pH bajo una solución de molibdato contiene principalmente aniones $Mo_7O_{24}^{6-}$, pero ésto no necesariamente indica que el $Mo_7O_{24}^{6-}$ será adsorbido sobre la superficie de la alúmina a pH bajo. Desde que los iones OH^- son puestos en libertad cuando los aniones heptamolibdato son adsorbidos sobre la superficie, el pH de la solución en los poros de la alúmina se incrementa [30, 31]. Como

consecuencia, los iones heptamolibdato forman MoO_4^{2-} que tienen mayor facilidad para ser adsorbidos por tener una mayor relación (carga/radio iónico).

Aparte de los tres ingredientes básicos (soporte, fase activa y promotor) otros elementos llamados aditivos forman parte de los catalizadores comerciales de hidrotratamiento. Algunos de estos aditivos son elementos como el fósforo, el boro, el flúor y el cloro, los cuales tienen influencia sobre las propiedades catalíticas y mecánicas.

El fósforo es frecuentemente utilizado como aditivo, debido a los varios niveles en los cuales este elemento puede interferir en el funcionamiento de los catalizadores de hidrotratamiento. Stanislaus y col. [32] y Prada-Silvy y col. [33] observaron que el fósforo mejora las resistencias mecánica y térmica del soporte; Colgan y col. [34] encontraron que el fósforo mejora la solubilidad de las sales de metales utilizadas en la preparación de catalizadores además de incrementar la estabilidad de la solución de impregnación; se ha visto que el fósforo, al modificar las propiedades del soporte da pie a que diferentes especies de la fase activa sean depositadas [35] y permite tener una distribución más homogénea de la fase activa sobre el soporte [36].

Se sabe que los cationes de Co^{2+} y Ni^{2+} , que son metales utilizados como promotores en catalizadores de hidrotratamiento, interactúan fuertemente con soportes como la alúmina, con la cual pueden llegar a formar una especie de espinela al incorporarse Ni^{2+} en la red de la alúmina ocupando algunos huecos octaédricos y tetraédricos [28]. El metal promotor debe permanecer en la superficie del soporte junto con la fase activa, el metal promotor no cumplirá con su función si se introduce en la red cristalina del soporte. La adición de fósforo disminuye la cantidad de iones de promotor que se difunden al interior de la red cristalina del soporte [37, 38]. Se ha relacionado al fósforo con la participación directa en la constitución de la fase activa

[39] y con la disminución de formación de coque y la formación de un coque más rico en hidrógeno [40].

El método de preparación y el contenido de fósforo son dos parámetros que son determinantes para el desempeño del catalizador. En catalizadores de Mo / Al₂O₃ no promovidos y modificados con fósforo, Fierro y col. [41] observaron que al impregnar el fósforo y el molibdeno de manera simultánea, el incremento en la actividad de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno es mayor que para la hidrogenación (HYD) de alquenos, sin embargo lo opuesto ocurre cuando se impregnó primero el fósforo (impregnación sucesiva). Cruz Reyes y col. [42], utilizaron catalizadores no promovidos de W / Al₂O₃ modificados con fósforo preparados por impregnación simultánea, y observaron un incremento en la actividad al realizar la hidrodesulfuración (HDS) de un gasóleo y la hidrodesnitrogenación (HDN) de piridina de manera simultánea. Al aumentar la cantidad de fósforo en el catalizador el incremento en la actividad fue mayor para la HDS que para la HDN. Chadwick y col. [43] y Atanasova y col. [44] estudiaron la HDS de tiofeno sobre catalizadores NiMoP/ Al₂O₃ (4% peso NiO, 15% peso MoO₃, varias cantidades de P) preparados por impregnación simultánea. En ambos estudios se observó un aumento en la actividad al incrementar el contenido de fósforo arriba del 1 % peso y una disminución en la actividad para contenidos de fósforo muy altos. Sin embargo, todos los catalizadores que contenían fósforo fueron más activos que los catalizadores sin fósforo.

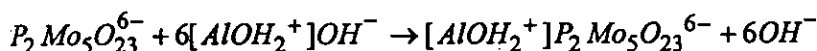
Usando catalizadores NiMoP/ Al₂O₃ preparados por impregnación sucesiva (en orden P, Mo y Ni), Eijsbouts y col. observaron un incremento en la HDN de quinolina, mientras que la actividad en HDS de tiofeno prácticamente no fue afectada [45]. Efectos de envenenamiento para HDS de tiofeno han sido reportados en catalizadores de CoMo soportados en carbón preparados por impregnación

sucesiva (en orden P, Mo, Co) [46, 47], sin embargo en un estudio posterior con catalizadores CoMo soportados en Al_2O_3 preparados por impregnación sucesiva y utilizados en la misma reacción, la presencia del fósforo no afectó de manera importante al catalizador.

El fósforo puede ser adicionado durante la preparación como ácido fosfórico o como fosfato de amonio para mejorar la solubilidad del molibdato por la formación de complejos de fosfomolibdatos.

Van Veen y col. [48] encontraron que cuando molibdato y fósforo están presentes en la solución se forman aniones complejos como $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$, $PMo_9O_{31}(OH)_3^{6-}$, $PMo_{11}O_{39}^{7-}$, $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ y $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$, dependiendo del pH y de las concentraciones de fósforo y molibdeno.

Un estudio de RMN de ^{95}Mo realizado por Cheng y col. [49] de una solución de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + H_3PO_4$ (P:Mo = 2:5) en los poros de la alúmina, mostró únicamente el pico correspondiente a MoO_4^{2-} , el cual fue tomado como prueba de la descomposición de $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$, de acuerdo con las siguientes reacciones:



La adsorción de $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ por intercambio iónico libera iones OH^- , los cuales descomponen el $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ a molibdato y fosfato ácido, que son adsorbidos fuertemente sobre la superficie de la alúmina por intercambio iónico. Sin embargo, ésto no constituye una prueba de la descomposición completa del complejo fosfomolibdato. La señal correspondiente al MoO_4^{2-} en la RMN de ^{95}Mo en estado líquido pudo haberse registrado al descomponerse tan solo una parte del $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$. Las mediciones de RMN de ^{31}P y ^{95}Mo en estado sólido serían más apropiadas para

verificar si existe una descomposición completa del ion fosfomolibdato sobre la superficie de la alúmina. En un estudio hecho por van Veen y col. [50], espectros Raman y RMN de ^{31}P en estado sólido realizados a alúmina impregnada con $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, indicaron la presencia de $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ y HPO_4^{2-} sobre la superficie. Aparentemente tuvieron lugar una descomposición completa de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ provocada por iones OH^- dando lugar a la formación de $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y una descomposición parcial de $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ a HPO_4^{2-} y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. La descomposición incompleta del $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ fue atribuida a un número insuficiente de grupos OH^- en la superficie de la alúmina.

Después del secado, los catalizadores son normalmente calcinados en aire a 500°C . Después, al ser expuestos al aire se rehidratan rápidamente formando grupos hidroxilo tan pronto como adsorben agua. La presencia de grupos OH^- sobre catalizadores Mo/Alúmina con altas cargas de molibdeno (observados por IR y $^1\text{H-NMR}$), indican que los complejos de heptamolibdato no cubren completamente la superficie de la alúmina como una monocapa. La fase de polimolibdato consiste probablemente en pequeñas islas con diferentes espesores de capa, que dejan partes de la superficie de la alúmina sin cubrir. Cuando los catalizadores Mo/Alúmina son calcinados a altas temperaturas ($>650^\circ\text{C}$), comienza a formarse molibdato de aluminio, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Por otro lado, los catalizadores Mo-P/Alúmina calcinados a alta temperatura primero forman AlPO_4 y después de los 700°C forman el molibdato de aluminio [28].

Los precursores oxidados pueden ser sulfurados en una mezcla de hidrógeno y alguna molécula que contenga azufre como H_2S , tiofeno, CS_2 ó disulfuro de dimetilo. Las propiedades finales del catalizador sulfurado dependen fuertemente de la sulfuración y la calcinación. Altas temperaturas de calcinación inducen a una fuerte interacción entre el soporte y los iones de Mo y Co(Ni) en el estado oxidado,

haciendo difícil su transformación a sulfuros. Para lograr una buena actividad en el hidrotratamiento es necesario utilizar altas temperaturas de calcinación y sulfuración. Se debe tener cuidado al utilizar altas temperaturas, ya que podrían producir sinterización de la fase activa. Se ha determinado que las temperaturas óptimas están entre 400 y 500 °C [51].

Durante la sulfuración las condiciones son altamente reductoras, con H_2S siempre presente; la termodinámica predice que el molibdeno se encuentra en la forma MoS_2 . Estudios de EXAFS muestran que el promedio de los iones Mo en catalizadores sulfurados Mo/Alúmina se encuentran en un ambiente como el de un Mo en MoS_2 [52]. El MoS_2 tiene una estructura en capas y la interacción azufre - azufre entre las diferentes capas es débil. Los cristales de MoS_2 en general son largos pero no muy altos. Un estudio realizado por HREM a catalizadores muestra que los cristales de MoS_2 tienen una relación alto/ancho entre 0.4 y 0.7 [53]. Algunos cristales se encuentran de manera horizontal sobre la superficie, otros formando un ángulo diferente de cero; lo anterior sugiere que los cristales se encuentran unidos a la superficie de alúmina por enlaces Mo-O-Al.

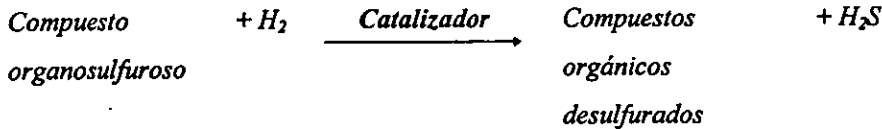
En la forma sulfurada el cobalto puede estar presente como cristales de Co_9S_8 sobre el soporte, en una fase Co-Mo-S y en los sitios tetraédricos de la red de alúmina [54]. De manera similar pasa con el níquel, el cual puede estar presente como Ni_3S_2 , en forma de Ni-Mo-S y como iones níquel en el soporte. Un catalizador sulfurado contiene cantidades relativamente grandes de Co_9S_8 o de Co-Mo-S, dependiendo de las concentraciones de Co y Mo y dependiendo también de su pretratamiento. Delmon [55] relacionó el efecto promotor del cobalto y del níquel en las reacciones de HDS con el concepto de activación por control remoto de sitios activos por hidrógeno-spill-over; Wibell, Candia y cols. [54, 56] atribuyeron el efecto promotor a la presencia de la fase de alta actividad Co(Ni)-Mo-S; Harris [57]

propuso que la promoción está asociada con un incremento en la densidad electrónica sobre las especies de molibdeno; y Ledoux y cols. [58] sugirieron que la función principal del promotor es estabilizar la dispersión de partículas muy pequeñas de la fase activa de sulfuro de molibdeno (MoS_2).

1.3. HIDRODESULFURACIÓN

La reacción de hidrodesulfuración (HDS) es una de las reacciones de hidrotratamiento aplicadas al petróleo durante la refinación.

El proceso de HDS es aquel en que se remueve el azufre del petróleo y sus derivados, obteniendo como productos H_2S (que es enviado a la planta productora de azufre) e hidrocarburos desulfurados. Las reacciones de HDS tienen la siguiente forma :



Por su importancia en la eliminación de contaminantes, la reacción de HDS ha sido estudiada ampliamente.

La HDS de los sulfuros orgánicos del petróleo es termodinámicamente completa y esencialmente irreversible bajo condiciones normales de operación industriales (250 - 400 °C y 45 - 170 atm) [59, 60].

Todas las reacciones de HDS son exotérmicas con valores de constantes de equilibrio grandes a las temperaturas empleadas en el proceso, sin embargo, si no es empleado un catalizador la reacción no se efectúa, aún a 550 °C, ésto nos deja ver que los factores que controlan el desarrollo de la reacción son de tipo cinético.

El catalizador toma un papel fundamental en el proceso de HDS, ya que modifica el comportamiento de la rapidez de reacción, además de favorecer la selectividad hacia un producto específico. Debido a ésto, se hace necesario el estudio de nuevos catalizadores que permitan tener procesos de hidrotratamiento más eficientes.

La rapidez de reacción de un gran número de compuestos organosulfurosos ha sido publicada como de pseudo primer orden, las diferencias estructurales entre las diferentes moléculas que contienen azufre tienen su propia cinética de hidrogenólisis que es usualmente compleja debido a la gran cantidad de etapas sucesivas de equilibrio involucradas.

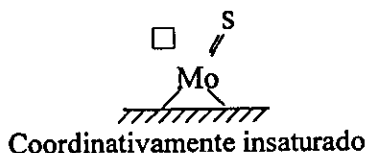
Una gran variedad de moléculas que contienen azufre y que son susceptibles a la hidrodesulfuración están presentes en los cortes de petróleo y muestran reactividades diferentes. Los tioles son los más reactivos y por lo tanto su azufre es eliminado con mayor facilidad, mientras que el azufre de compuestos como el tiofeno o dibenzotiofeno que forma parte de anillos aromáticos, debido a la resonancia que presenta, es difícil de eliminar.

Se ha propuesto que los sitios catalíticos para la activación de compuestos de azufre, nitrógeno e hidrógeno son diferentes. En estudios realizados [61 - 65] en catalizadores de hidrotratamiento el papel atribuido a cada tipo de sitio se puede resumir en lo siguiente :

• **Sitios Tipo I :**

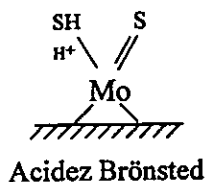
- a) Son sitios vacantes de S (\square) asociadas con átomos de molibdeno;
- b) Muralidhar y col. [64] propusieron que los sitios vacantes en las esquinas son sitios para HDS, dado que los sitios vacantes en las orillas están involucrados en hidrogenación;
- c) Son fácilmente envenenados con bases de nitrógeno;

d) Estos sitios podrían facilitar la hidrogenólisis, por ejemplo, el rompimiento de enlaces sencillos C-N, C-S ó C-O.



• Sitios Tipo II :

- a) Son sitios ácidos de Brønsted, que consisten de H^+ en la superficie formado a partir de la disociación del H_2S en la superficie del catalizador, como discutió Hadjiloizou [66];
- b) Facilitan la hidrogenólisis, isomerización y craqueo que involucra un mecanismo carbocatión;
- c) Son menos vulnerables al envenenamiento por bases de nitrógeno que los sitios I.



La adsorción y disociación de una molécula de H_2S puede convertir una vacancia de azufre (\square) en un sitio ácido de Brønsted (H^+) y en un grupo sulfhídrico (SH).

1.4. OBJETIVO

La revisión bibliográfica realizada indica que los nuevos materiales mesoporosos MCM-41 que tienen propiedades texturales muy atractivas (área superficial y porosidad muy altas) pueden presentar una opción interesante como soportes de los catalizadores de hidrodesulfuración con base en molibdeno promovidos con níquel. Sin embargo, los materiales de SiO_2 puro no son capaces de proveer una buena dispersión a las fases metálicas de Mo y Ni. Por lo tanto, en el presente trabajo se propone modificar los soportes mesoporosos MCM-41 con aluminio ó fósforo.

El objetivo general planteado para el presente trabajo de investigación es el siguiente :

Evaluar el efecto que presenta la modificación del soporte mesoporoso del tipo MCM-41 con aluminio ó fósforo sobre las características de las fases metálicas (Ni y Mo) depositadas y su comportamiento catalítico en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Como objetivos particulares cabe mencionar :

- Preparar y caracterizar materiales MCM-41 modificados con diferentes cantidades de aluminio durante la síntesis hidrotérmica. Se espera que la incorporación del aluminio en el material cambiará sus propiedades estructurales, de textura y ácidas, lo cual puede tener un efecto sobre la interacción del soporte obtenido con las fases metálicas depositadas (Ni y Mo).
- Estudiar el efecto que tiene la forma en que se encuentra el aluminio incorporado al soporte y su contenido sobre las características de las fases metálicas depositadas y, si es posible, definir el contenido óptimo de aluminio en el soporte.

- Evaluar la viabilidad del uso de fósforo como modificador en los catalizadores de NiMo soportados en MCM-41 de sílice pura, que permitirá mejorar la dispersión de las fases metálicas depositadas y aumentar la actividad catalítica de estos catalizadores.

CAPÍTULO II

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen el procedimiento utilizado para la síntesis del material mesoporoso ordenado tipo MCM-41, los métodos de preparación de los catalizadores y las técnicas empleadas para caracterizar los soportes catalíticos y los catalizadores.

2.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL MCM-41

Se sintetizaron materiales mesoporosos del tipo MCM-41 con las siguientes relaciones molares $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 15, 30$. También fue sintetizado el material mesoporoso ordenado a base de SiO_2 puro ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$). La síntesis se realizó utilizando la metodología publicada por Franke y cols. [67].

2.1.1. Síntesis del sólido mesoporoso MCM-41 en forma sódica

REACTIVOS.

- Hidróxido de aluminio [$\text{Al}(\text{OH})_3$] 50-55 % en peso como Al_2O_3 , de Aldrich.
- Hidróxido de sodio [NaOH] con una pureza del 98.44 %, de J.T. Baker.
- Agua desmineralizada [H_2O].
- Hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), solución al 20 % en peso de $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$, de Aldrich.
- Sílice coloidal (LUDOX), solución 40 % en peso de SiO_2 , de Aldrich.
- Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr), solución al 25 % en peso de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, de Aldrich.

PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS

1. En un vaso de precipitados de 10 ml se disuelve NaOH en H₂O hasta obtener una solución clara, a continuación se agrega Al(OH)₃ y se calienta ligeramente hasta obtener una solución clara, para formar el aluminato de sodio.

2. En otro vaso de precipitados se agrega la solución TEAOH a la cual se le adiciona la solución de aluminato de sodio preparada en el paso 1 y se agita vigorosamente durante 5 minutos para conseguir una mezcla homogénea.

3. En un vaso de teflón se agrega la cantidad requerida de LUDOX y se adiciona la mezcla obtenida en el paso 2 manteniendo una agitación vigorosa. En este paso el TEAOH tiene la función de disolver el silicato, el cual es soluble en medio alcalino. Finalmente se adiciona la solución de tensoactivo (CTMABr) y se agita durante 5 minutos. La función del CTMABr es dar origen a las micelas que servirán de plantilla para la formación del material mesoporoso.

4. La mezcla de reacción contenida en el vaso de teflón se coloca en una autoclave con agitación vigorosa, manteniendo una temperatura de 104 °C durante 24 horas.

El sólido resultante es recuperado por filtración y es lavado con 200 ml de agua y después con 200 ml de etanol.

El polvo que se obtiene después de la filtración es lavado en un Soxhlet con etanol durante 8 horas para extraer el tensoactivo antes de calcinar, y así evitar que la estructura porosa se destruya durante la calcinación. Finalmente el sólido es calcinado en atmósfera de aire a 600 °C durante 22 horas.

2.1.2. Preparación del sólido mesoporoso MCM-41 en forma ácida

El material tipo MCM-41 en forma sódica es sometido a un intercambio iónico para obtener el sólido mesoporoso en forma ácida. El intercambio iónico se realizó de la siguiente manera :

1. En un reactor se coloca 1 g de sólido calcinado, a continuación se agregan 250 ml de solución 0.5 M de NH_4NO_3 , se agita vigorosamente y se mantiene la temperatura a 70 °C durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se deja precipitar el sólido durante 30 minutos, se cambia la solución de NH_4NO_3 y se repite el procedimiento durante 2 horas más.

2. El sólido se recupera por filtración, se lava con 200 ml de agua y después con 200 ml de etanol a vacío.

3. Finalmente el material intercambiado se calcina a 600 °C durante 22 horas.

2.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los materiales tipo MCM-41 sintetizados en forma ácida, con diferentes relaciones $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, fueron utilizados como soportes para preparar los catalizadores. Se prepararon catalizadores de molibdeno (12 % en peso como MoO_3) y catalizadores de níquel y molibdeno (3 % en peso como NiO y 12 % en peso como MoO_3). Adicionalmente, se prepararon catalizadores de níquel, molibdeno y fósforo soportados en el material tipo MCM-41 de sílice. Se preparó una serie de catalizadores en los cuales se impregnó el soporte de sílice primeramente con fósforo (1, 2 y 3 % en peso como P_2O_5), se calcinó y después se incorporaron los metales, níquel y molibdeno, de manera simultánea; y un catalizador en el cual los metales y

el fósforo (2 % en peso como P_2O_5) se incorporaron en el soporte de sílice de manera simultánea.

Con el fin de conocer la manera como se incorpora el níquel en cada uno de los soportes, se prepararon y caracterizaron los soportes catalíticos impregnados únicamente con níquel. Los cálculos de la preparación de los catalizadores se muestran en los apéndices.

Los catalizadores serán denominados Ni / MCM-41 (Y), Mo / MCM-41 (Y) y NiMo / MCM-41 (Y) si únicamente contienen metales; si el fósforo y los metales fueron impregnados de manera simultánea se denominará NiMoXP / MCM-41 (SiO_2); y NiMo / XP-MCM-41 (SiO_2) si el fósforo fue impregnado al soporte catalítico antes que los metales. En esta nomenclatura, la letra X representa el porcentaje en peso de P_2O_5 en el catalizador y la letra Y corresponde a la relación molar $SiO_2:Al_2O_3$ en el material MCM-41 utilizado como soporte.

2.2.1. Catalizadores de Mo

A continuación se describe la técnica de preparación de los catalizadores de Mo:

IMPREGNACIÓN : El catalizador fue preparado mediante la impregnación incipiente del soporte correspondiente utilizando una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (pH = 5.5). Fue utilizado el heptamolibdato de amonio $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ de MERCK, con una pureza mínima del 99 %.

MADURACIÓN : Se dejó reposar el catalizador durante 24 horas a temperatura ambiente, con el fin de obtener una difusión adecuada del metal en los poros.

SECADO : Con el propósito de evacuar el solvente el catalizador fue secado en una estufa de convección durante 24 horas a una temperatura de 100 °C.

CALCINACIÓN : El objetivo de calcinar es el de obtener el óxido del metal (MoO_3), precursor de la fase activa. La calcinación se realizó a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

El procedimiento de impregnación de níquel en los soportes es similar al procedimiento de impregnación del molibdeno. La sal de níquel utilizada para la impregnación es nitrato de níquel hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de Aldrich.

2.2.2. Catalizadores de NiMo

La técnica utilizada en la preparación de estos catalizadores fue la de impregnación incipiente. Los metales níquel y molibdeno se impregnaron de manera simultánea. El procedimiento de preparación es el siguiente :

IMPREGNACIÓN : El soporte fue impregnado utilizando una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado y nitrato de níquel hexahidratado. Se utilizaron heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de Merck, con una pureza mínima del 99 % y nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de Aldrich.

MADURACIÓN : Se dejó reposar el catalizador durante 24 horas a temperatura ambiente, con el fin de obtener una difusión adecuada de los metales en los poros.

SECADO : Con el propósito de evacuar el solvente, el catalizador fue secado en una estufa de convección durante 24 horas a una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$.

CALCINACIÓN : La calcinación se realizó para obtener los óxidos de los metales (MoO_3 y NiO), los cuales son precursores de la fase activa. La calcinación se llevó a cabo a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2.3. Catalizador NiMoXP / MCM-41(SiO₂)

En este catalizador el fósforo, el níquel y el molibdeno fueron impregnados al mismo tiempo. A continuación se describe la preparación de los catalizadores :

IMPREGNACIÓN : Mediante impregnación incipiente, se realizó la impregnación utilizando una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado, nitrato de níquel hexahidratado y ácido fosfórico. Fue utilizado el ácido fosfórico H₃PO₄ de Aldrich.

MADURACIÓN : Se dejó reposar el catalizador durante 24 horas a temperatura ambiente.

SECADO : A una temperatura de 100°C durante 24 horas.

CALCINACIÓN : Con el fin de obtener los óxidos de los metales (MoO₃ y NiO) y el óxido de fósforo (P₂O₅), se calcinó el catalizador a una temperatura de 400 °C durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

2.2.4. Catalizadores de NiMo / XP-MCM-41(SiO₂)

En la preparación de estos catalizadores primeramente se impregnó el fósforo en el soporte catalítico y después del secado y calcinación del soporte con fósforo, de manera simultánea se impregnaron los metales níquel y molibdeno. El procedimiento de preparación es el siguiente :

PRIMERA IMPREGNACIÓN : El soporte fue impregnado por medio de la impregnación incipiente con una solución acuosa de ácido fosfórico. Se utilizó ácido fosfórico de ALDRICH.

MADURACIÓN : 24 horas a temperatura ambiente.

SECADO : A una temperatura de 100 °C durante 24 horas.

CALCINACIÓN : A 500 °C durante 4.5 horas.

SEGUNDA IMPREGNACIÓN : Mediante impregnación incipiente. Se utilizó una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado y nitrato de níquel hexahidratado.

MADURACIÓN : 24 horas a temperatura ambiente.

SECADO : A una temperatura de 100 °C durante 24 horas.

CALCINACIÓN : A 400 °C durante 2 horas.

2.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADOS

La caracterización de los catalizadores es una parte importante en el estudio de nuevos sistemas catalíticos. En la caracterización se utilizan una serie de técnicas físicas y fisicoquímicas, las cuales nos ayudan a conocer y tratar de entender mejor nuestro sistema catalítico.

2.3.1. Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno es la técnica de caracterización que se empleó para obtener información acerca de las propiedades texturales de los soportes catalíticos y de los catalizadores preparados. Las principales propiedades texturales de los

soportes y catalizadores son el área específica, el diámetro de poro y el volumen total de poros. Para determinar estas propiedades se utilizó el equipo ASAP 2000 de Micromeritics.

La técnica utilizada para la obtención de estas características comprende dos etapas:

- 1.- La desgasificación de las muestras.
- 2.- La medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de N_2 .

2.3.1.1. Determinación del área específica

El área específica es una característica textural de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico y está dada por unidad de masa de catalizador.

El método más común para la medición de áreas específicas se basa en la adsorción física (fisisorción) de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido al equilibrio en el punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera.

El punto de partida del método es una isoterma de adsorción física de un gas sobre un sólido. La interpretación de los resultados experimentales en el trazo de la isoterma se realiza generalmente a través del método BET (Brunauer, Emmett y Teller) en el cual se supone que la adsorción es física en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores [68].

Es tal la aceptación del método BET, que ha sido adoptado por varios organismos oficiales como un procedimiento estándar para la determinación del área específica (British Standard, Deutsch Normen, Norme Française, American National Standard) [69 - 72].

Brunauer, Emmett y Teller enfocaron su atención en el proceso de intercambio de moléculas entre la fase gas y la película adsorbida, de acuerdo con el modelo propuesto por Langmuir en 1916. Langmuir veía la superficie del sólido como un arreglo de sitios de adsorción, cada sitio capaz de adsorber una molécula. Él postuló que cuando la fase gas golpea un sitio de adsorción vacío, se condensa ahí, se mantiene un periodo de tiempo (tiempo medio de permanencia) y después se re-evapora. Langmuir enfocó su atención en los casos donde la adsorción fue restringida a una monocapa. Brunauer, Emmett y Teller se refirieron a la posibilidad de que el mecanismo evaporación-condensación pudiera aplicarse a la segunda, tercera y demás capas.

En 1938, Brunauer, Emmett y Teller extendieron el mecanismo de Langmuir para la segunda y mayores capas moleculares.

La ecuación para la isoterma representada por BET es la siguiente :

$$\frac{P / P_0}{V_a(1 - P / P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{C V_m P_0} \quad (1)$$

Donde:

- P = Presión del gas adsorbido (adsorbato).
- P₀ = Presión de saturación del gas adsorbido.
- V_a = Volumen del gas adsorbido a condiciones de Temperatura y Presión Standard.
- V_m = Volumen del N₂ que corresponde a la formación de una monocapa completa.
- C = Constante = K₁/K.

Siendo:

K = Constante de equilibrio (nitrógeno gas \leftrightarrow nitrógeno líquido).

K_1 = Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

El área específica del sólido se determina conociendo el volumen de una monocapa completa (V_m), ésta se determina trazando la ecuación (1); $(P/P_0)/V_a(1-P/P_0)$ en función de P/P_0 . Para la región lineal de la ecuación de BET, generalmente se utilizan presiones relativas en el intervalo de 0.05-0.3.

De la gráfica resultante se puede determinar el valor de la ordenada al origen (intercepción) I , junto con la pendiente de la línea recta, m . Obteniéndose dos ecuaciones:

$$I = \frac{1}{V_m C} \quad (2)$$

$$m = \frac{C-1}{V_m C} \quad (3)$$

De donde se puede calcular el valor de V_m :

$$V_m = \frac{1}{I+m} \quad (4)$$

El valor de V_m puede utilizarse para calcular el área específica del sólido. El área específica de la muestra se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$S \text{ (m}^2 \text{ / g)} = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad (5)$$

Donde:

- σ = Área transversal de la molécula de nitrógeno ($16.2 \cdot 10^{-20}$ m²/molec.).
- N_a = Número de Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol).
- V_m = Volumen de una monocapa completa de N₂ (mL/g).
- V = Volumen molar de gas adsorbido a SPT (22414 mL/mol).

Sustituyendo el valor de σ para el nitrógeno y el volumen de la monocapa V_m , calculado por la ecuación (4), la ecuación anterior se reduce a:

$$S \text{ (m}^2 \text{ / g)} = \frac{4.35}{I + m} \quad (6)$$

2.3.1.2. Volumen total de poros

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros de una partícula catalítica se estima con base en la cantidad total de N₂ adsorbido sobre la muestra a presión cercana de saturación.

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 éstos. 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.

2.3.1.3. Distribución de volumen de poros

La distribución del volumen de poros se determina utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [73].

Este modelo supone que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas 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.

Se considera un modelo en el que los espacios vacíos se representan como poros cilíndricos con una misma longitud pero de diámetro diferente. El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio r_c de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. Puede suceder que el poro de radio r_c no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor (δ), y el espacio libre que queda en el poro, estará dado a través del radio libre (r), el cual es igual a :

$$r[A] = r_c - \delta$$

A su vez el radio libre se relaciona con la presión del gas que está en contacto con las moléculas condensadas por medio de la ecuación de Kelvin :

$$r_c - \delta[A] = - \frac{2 \tau \omega \cos \alpha}{RT \rho \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)}$$

τ = Tensión superficial del adsorbato (para la fase líquida del nitrógeno es igual a 8.85 erg cm^2).

ω = Volumen molar del nitrógeno líquido (34.65 cm³ / mol).

α = Ángulo de contacto.

T = Temperatura (77.2 K).

R = Constante universal de los gases (8.314*10⁷ erg / mol K).

Cuando el adsorbato es nitrógeno la ecuación anterior se reduce a :

$$r_c - \delta [\text{Å}] = - \frac{9.52}{\ln\left(\frac{P}{P_o}\right)}$$

Así mismo se ha encontrado una relación empírica que relaciona el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa :

$$\delta [\text{Å}] = - \frac{3.54}{\left[- 5 / \ln\left(\frac{P}{P_o}\right) \right]^{\frac{1}{3}}}$$

El diámetro promedio de los poros (D_{pp}) es otra característica que frecuentemente es utilizada para describir la estructura porosa de los sólidos. Wheeler desarrolló una ecuación suponiendo que todos los poros de una partícula son rectos, cilíndricos, no interconectados, con la misma longitud y el mismo r_{pp} . La ecuación de Wheeler es :

$$D_{pp} [\text{Å}] = \frac{4V}{S}$$

Donde :

V = Volumen total de poros en 1 gramo de sólido.

S = Área correspondiente a 1 gramo de sólido.

El intervalo de diámetros de poros que se determina con la técnica de fisisorción de nitrógeno es de 17 - 600 Å.

2.3.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X nos permite determinar la periodicidad del arreglo de poros en los materiales tipo MCM-41 e identificar las fases cristalinas de los óxidos de los metales depositados. El análisis se realizó en un equipo SIEMENS D 5000 de 35 kV y 30 mA. La radiación empleada para el análisis es radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Se utilizaron, una rejilla de divergencia de 1 mm, una rejilla de convergencia también de 1 mm y la rejilla del detector de 0.1 mm con un monocromador secundario de grafito. La velocidad de barrido fue $1^\circ 2\theta$ /minuto, con un paso de $0.01^\circ 2\theta$ y un tiempo de 0.6 segundos por paso.

En este momento las técnicas de difracción de mayor uso son la de Rayos X, la de neutrones y la de 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 a las 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, éste emite radiación X por efecto de la colisión entre los electrones incidentes y electrones de las capas internas de los átomos del metal bombardeado; una colisión expulsa un electrón y un electrón de mayor energía (de capas externas del átomo) desciende a la vacante, emitiendo el exceso de energía como un fotón de Rayos X [74].

Al resultado de la difracción de Rayos X de un material, obtenido por el método 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, 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.

2.3.3. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa son utilizados para identificar los tipos de coordinación (tetraédrica u octaédrica) que presentan los óxidos de molibdeno y níquel en los catalizadores. Los espectros electrónicos UV-Visible-NIR de los

soportes y catalizadores de Mo y NiMo se realizaron en el intervalo de longitud de onda de 200-2500 nm, tomando como referencia en la línea base el soporte correspondiente. El análisis se efectuó en un espectrómetro Cary 5E UV-Visible-NIR.

La espectroscopía de reflectancia difusa es una técnica capaz de caracterizar la superficie y el seno de un catalizador. Proporciona información de los enlaces químicos, la coordinación y el grado de oxidación de sólidos con iones de metales de transición; así como el ambiente local de los grupos superficiales perturbados por la adsorción de moléculas patrón en un análisis cuantitativo. Con ella es posible estudiar transiciones d-d, las cuales son características de los elementos de transición; y otras transiciones características de la transferencia de carga del ligante al metal o viceversa. Además, se puede obtener información directa de la estructura electrónica primera esfera de coordinación de los iones examinados. En un estado de oxidación particular, se pueden estudiar también el tipo, número y coordinación de los ligantes.

2.3.4. Análisis térmico

Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA)

Reducción a temperatura programada (TPR)

El uso del análisis térmico en la caracterización de materiales sólidos se basa en el hecho de que, en un intervalo de temperatura seleccionado 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 se emplea el análisis térmico para 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) fue desarrollada en 1963 por Amenomiya y Cvetanovic [75], y fue una extensión a polvos sólidos de la técnica de "Desorción instantánea" (Flash Desorption) de gases de filamentos metálicos calentados en alto vacío [76]. 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. Una representación esquemática de un aparato de TPD-TPR se presenta en la figura 2.1. 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 efluente, usando un detector de conductividad térmica (Katarómetro).

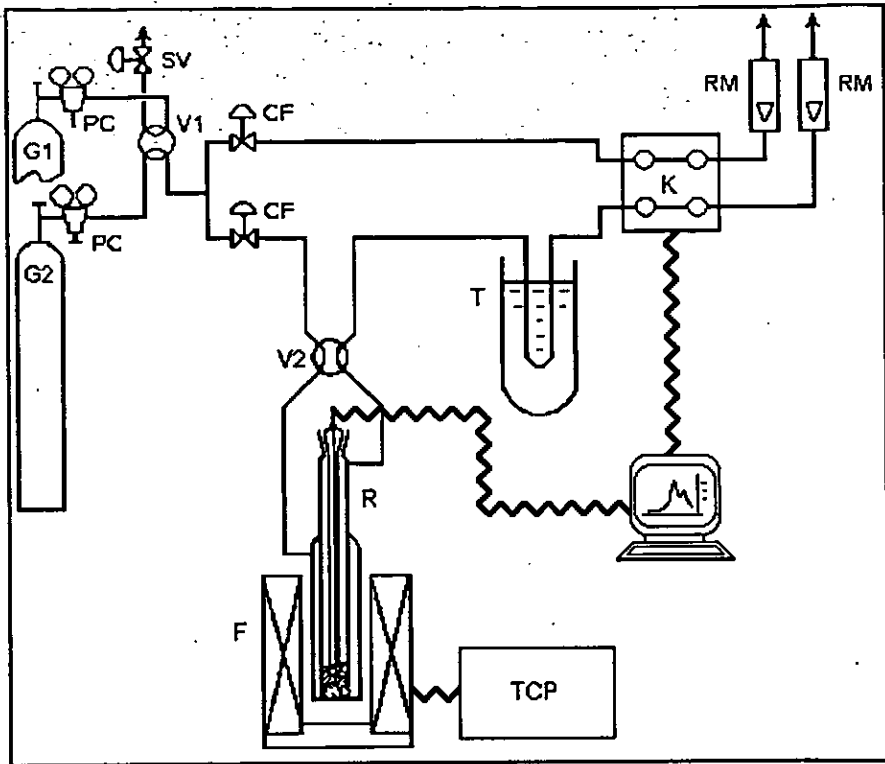


Figura 2.1. Equipo de TPD-TPR

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 a temperatura ambiente; K, katarómetro; XY, registrador; RM, rotámetro.

2.3.4.1. Detector de conductividad térmica (TCD)

En los experimentos de TPD o TPR, los gases efluentes se monitorean comúnmente usando un detector de conductividad térmica (TCD), 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 2.2. Consiste de dos filamentos gemelos (figura 2.2a) 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 está 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 está en contacto con el gas por analizar. Los filamentos están montados eléctricamente en un puente de Whentstone, como se ilustra en la figura 2.2b.

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 en la resistencia eléctrica. La diferencia de potencial medida, está dada por :

$$v = K_s \cdot dx$$

donde K_s es la sensibilidad del katarómetro.

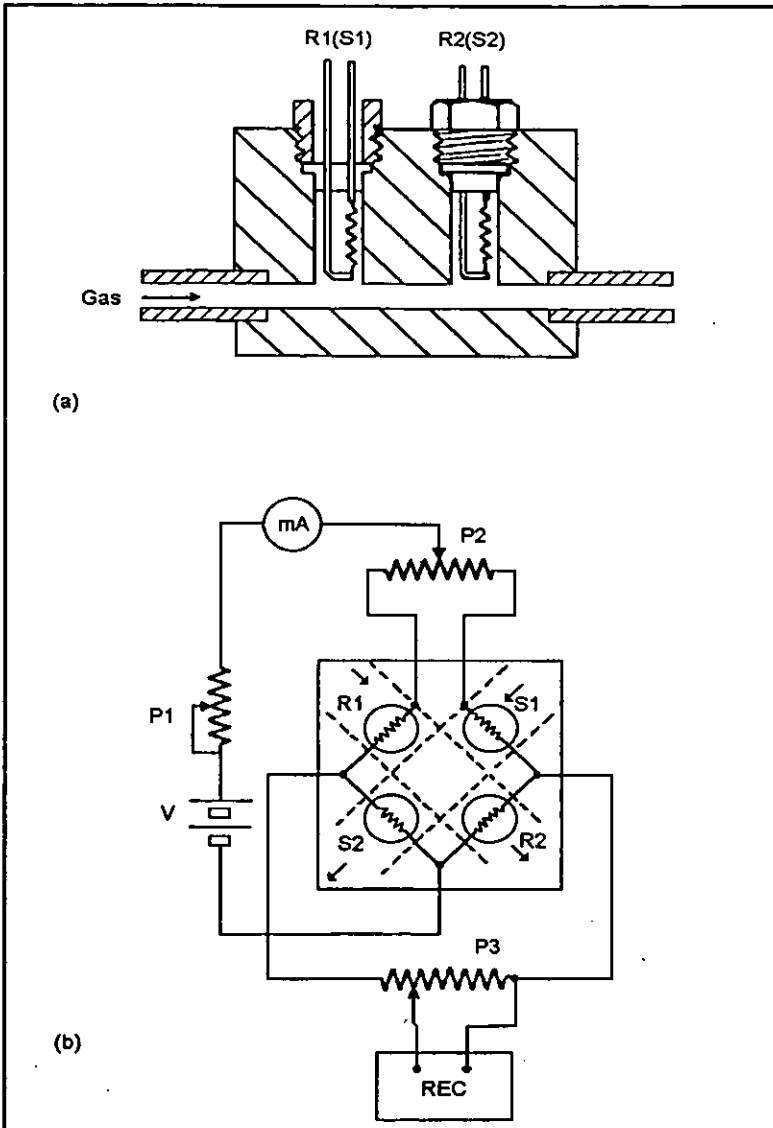


Figura 2.2 Detector de Conductividad Térmica

2.3.4.2. Teoría de TPD : Modelo de Langmuir

El modelo teórico más simple que describe la adsorción gas 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 :

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

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 :

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

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:

$$P = C \cdot R \cdot T$$

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

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

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

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

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

$$\Delta H_a = E_a - E_d$$

La ecuación A 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.

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 Amenomiya [77] desarrollaron 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 (T_M) está relacionada con la energía de activación de desorción (E_d) [78 - 80]:

$$2 \cdot \log T_M - \log \beta = \frac{E_d}{2.303 \cdot R \cdot T_M} + \log \left(\frac{E_d \cdot am}{R \cdot K_o} \right)$$

En la cual β es la razón de incremento lineal de temperatura, am es la cantidad adsorbida a saturación, y K_o el factor preexponencial en la expresión de rapidez de

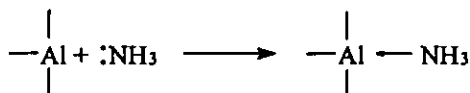
desorción. Cuando se varía β , T_M cambiará y una gráfica de $2\log T_M - \log \beta$ contra $1/T$ permite la determinación de E_d si la cinética de desorción es de primer orden. Aunque la heterogeneidad de la superficie, alta área específica y microporosidad presente en los catalizadores reales causan desviaciones de este comportamiento ideal, cada pico de TPD representa un grupo de sitios cuya distribución de energía es continua en un intervalo finito [78].

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.

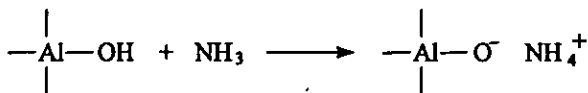
La desorción a temperatura programada de amoníaco permite obtener la siguiente información [81] :

a) El número de especies adsorbidas, lo cual es igual al número total de sitios ácidos.

Se sabe que el amoníaco como base puede interactuar con dos tipos de sitios ácidos :



Centro ácido de Lewis



Centro ácido de Brønsted

Por lo tanto con el método de TPDA se obtiene información sobre la cantidad total de ambos tipos de centros ácidos en la superficie de un sólido.

b) La población aproximada de centros de diferente fuerza ácida.

La temperatura de desorción del amoniaco dependerá de la fuerza ácida del sitio en que se encuentre adsorbido. Para los centros ácidos más fuertes, las temperaturas de desorción del amoniaco son más altas. Por lo tanto, observando la cantidad de amoniaco desorbido a diferentes temperaturas se puede opinar sobre la cantidad de centros de acidez débil, media y fuerte en la muestra.

c) La energía de enlace entre el adsorbato y la superficie.

Para la realización del análisis por TPDA se empleó un equipo ISRI modelo RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica.

2.3.5. Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al (^{27}Al MAS-RMN)

La espectroscopía de ^{27}Al MAS-RMN de las muestras en estado sólido se realizó a temperatura ambiente en un equipo Bruker ASX300 con un CP-MAS Probe de 4 mm, una velocidad de rotación de 3.5 kHz y tetrametilsilano (TMS) como referencia del corrimiento químico.

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es la herramienta más poderosa de la que se dispone para la determinación de la estructura de los compuestos y tiene la ventaja de emplear una mínima cantidad de muestra sin alterarla.

La técnica de RMN está basada en que la mayoría de los núcleos tienen campos magnéticos propios, pero los efectos de los campos nucleares son demasiado pequeños para poder observarse dentro del campo magnético de la Tierra.

Sin embargo, en un campo magnético intenso los núcleos pueden adquirir una orientación específica con los correspondientes niveles de energía potencial. De esta forma fueron ideadas algunas técnicas para poder detectar las pequeñísimas cantidades de energía absorbidas o emitidas cuando el núcleo pasa de un nivel energético a otro. Así, cuando se coloca una sustancia en un campo magnético manteniendo la frecuencia de radiación constante y variando la intensidad del campo, se obtienen un grupo de señales conocidas como Espectro de Resonancia Magnética Nuclear. Estas señales se producen cuando los núcleos absorben o emiten energía.

El espectro de RMN mostrará varias señales, las cuales reflejarán cuántos tipos diferentes de núcleos existen en la molécula; las posiciones de las señales nos darán información acerca del ambiente electrónico de cada tipo de núcleo; las áreas de las señales revelarán cuantos núcleos de cada tipo existen; y la división de la señal en varios picos indicará el ambiente del núcleo con respecto a otros cercanos.

2.4. ACTIVIDAD CATALITICA

Una gran variedad de moléculas que contienen azufre y que son susceptibles a la hidrodesulfuración están presentes en los cortes de petróleo y muestran reactividades diferentes. Los tioles son los más reactivos y por lo tanto su azufre es eliminado con facilidad, mientras que el azufre de compuestos como el tiofeno o el dibenzotiofeno que forma parte de anillos en la molécula, debido a la resonancia que presenta, es difícil de eliminar.

Las principales reservas de hidrocarburos de nuestro país están clasificadas como crudo pesado. Se sabe, que conforme los crudos son más pesados, el contenido de compuestos organosulfurosos heterocíclicos es mayor.

Debido a que los compuestos tiofénicos son los sulfuros menos reactivos, con frecuencia son utilizados por los investigadores para realizar estudios de hidrosulfuración.

Nag y cols. [82] realizaron experimentos para establecer las reactividades del tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y benzonaftotiofeno a condiciones de operación semejantes a las industriales (71 atm y 300 °C). Las pruebas las realizaron en un reactor tipo Batch, que contenía partículas suspendidas de un catalizador comercial de hidrosulfuración $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurado. Establecieron, que las reacciones de hidrosulfuración siguen una cinética de pseudo-primer orden, debido a que la concentración molar de hidrógeno en la mezcla era mucho más alta que la de los compuestos organosulfurados, y por lo tanto considerada como constante. Observaron además, que la reactividad para un compuesto que contiene tres anillos es menor que para compuestos con uno o dos anillos, pero prácticamente la misma que para un compuesto con cuatro anillos.

Para evaluar la actividad de los catalizadores, en el presente trabajo, se eligió la molécula de dibenzotiofeno como molécula prueba debido a la dificultad con que sobre ella se realiza la hidrosulfuración.

La hidrosulfuración de dibenzotiofeno fue estudiada por Houlla y cols. [83] y por Broderick y Gates [84].

Houlla y cols. realizaron la HDS de dibenzotiofeno a 300 °C y 102 atm, en un reactor de flujo continuo y en un reactor Batch, utilizando un catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Encontraron como principales productos de reacción compuestos de bifenilo sulfurados y desulfurados parcialmente hidrogenados. Subsecuentemente, estos compuestos se convierten en el producto secundario, ciclohexilbenceno, que se hidrogena para dar como producto terciario el dicitclohexilo (DCH). Además, observaron que la distribución de los productos dependía de la concentración de H_2S

presente, el cual inhibe la HDS del dibenzotiofeno con respecto a la reacción de hidrogenación para la formación del ciclohexilbenceno. Detectaron que aumentando la concentración de hidrógeno se incrementaba la rapidez de hidrogenación.

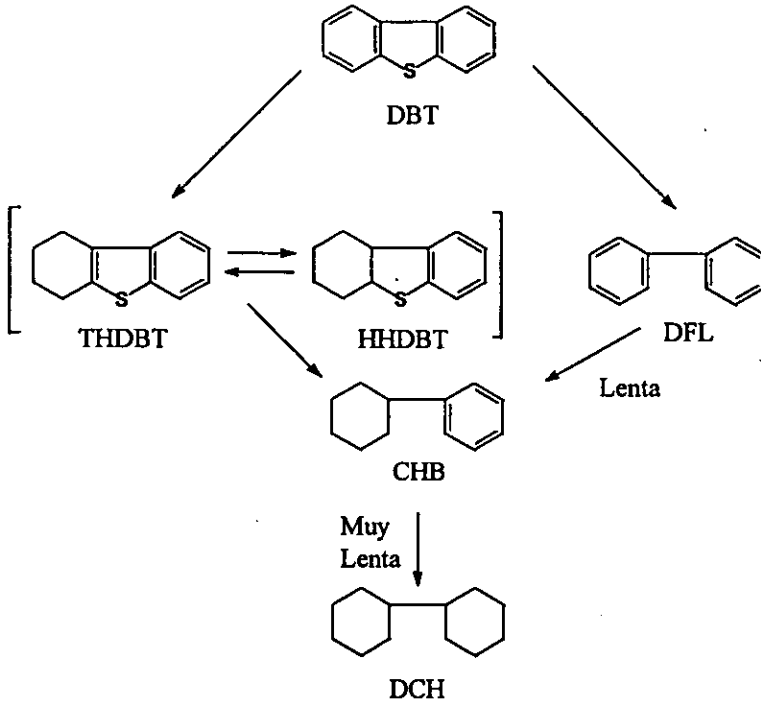


Figura 2.3. Esquema de reacción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Broderick y Gates tomaron en cuenta el mecanismo de reacción propuesto por Houlla y realizaron sus experimentos en condiciones semejantes en un reactor de flujo pistón isotérmico, utilizando un catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La reacción de DBT les dio como resultado los mismos productos de reacción que a Houlla y cols., ciclohexilbenceno (CHB), Difenilo (DFL), 1, 2, 3, 4 - tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y 1, 2, 3, 4, 10, 11 - hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). En el esquema de

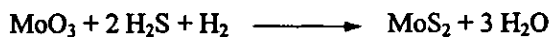
reacción que plantearon se aprecian dos reacciones principales (Figura 2.3). Una de ellas consiste en la hidrogenación de un anillo aromático que provoca un equilibrio en la mezcla de THDBT y HHDBT, cuya hidrodeshidrosulfuración ocurre rápidamente para dar ciclohexilbenceno; la otra reacción es la hidrodeshidrosulfuración directa del DBT a difenilo (hidrogenólisis), seguida por la hidrogenación de bifenilo para dar ciclohexilbenceno.

2.4.1. Equipo de reacción

La prueba de actividad catalítica se realizó en un reactor Batch de acero inoxidable marca Parr serie 4561. La mezcla de reacción utilizada consistió en una solución de dibenzotiofeno (DBT de Aldrich, con una pureza mínima del 98 %) en n-Hexadecano ($C_{16}H_{34}$ de Sigma, con una pureza mínima del 99 %). La concentración de dibenzotiofeno en la solución es equivalente a 0.26 % en peso de azufre.

2.4.2. Activación de los catalizadores (Sulfuración)

Los catalizadores antes de ser sometidos a la reacción prueba con dibenzotiofeno requieren ser sulfurados para de este modo dar lugar a la fase activa, formada por los sulfuros metálicos, ocurriendo la reducción del Mo (VI) a Mo (IV), de acuerdo a la reacción:



y el promotor níquel, presente como NiO es sulfurado:



El procedimiento para sulfurar los catalizadores es el siguiente:

- 1) Pesar la cantidad de catalizador a utilizar (0.15 g) y colocarlo dentro del reactor de sulfuración.
- 2) Montar el reactor en el equipo de sulfuración.
- 3) Introducir el termopar en el termopozo del reactor, subir el horno hasta cubrir el reactor y tapan el horno.
- 4) Pasar una corriente de N_2 e iniciar el calentamiento (aprox. $10\text{ }^\circ\text{C}$ por minuto) hasta la temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$.
- 5) Una vez alcanzados los $150\text{ }^\circ\text{C}$ se cambia el flujo de N_2 por un flujo de mezcla (H_2S / H_2 , 20 % vol.) de 20 mL/min, y se continúa calentando hasta los $400\text{ }^\circ\text{C}$, manteniendo estas condiciones durante 4 horas.

2.4.3. Evaluación de la actividad catalítica

El experimento se llevó a cabo de la siguiente manera :

Se cargó el reactor Batch con 40 ml de mezcla de reacción y 0.15 g de catalizador sulfurado. Una vez que el reactor estuvo cerrado, se introdujo hidrógeno. Enseguida, se acopló el reactor al motor de agitación, a la malla de calentamiento y al sistema de control de la temperatura. Las condiciones de reacción fueron las siguientes :

Temperatura de reacción : 573 K

Presión manométrica : 7.6 MPa

Velocidad de agitación : 1000 rpm

Tiempo de reacción : 8 horas

La temperatura se mantuvo constante durante todo el tiempo de reacción.

Las muestras de reacción fueron tomadas cada hora y fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Serie II con columna capilar HP-1 de 50 metros de longitud y detector de ionización de flama.

CAPÍTULO III
RESULTADOS

RESULTADOS

3.1.FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

3.1.1.Soportes catalíticos

A continuación se muestran las características texturales de los materiales utilizados como soportes catalíticos.

La caracterización por fisiorción de nitrógeno de los materiales tipo MCM-41 sintetizados (Tabla 3.1), muestra que el material compuesto de sílice pura tiene el valor de área específica mayor. Los resultados indican que a medida que aumenta la cantidad de aluminio en la composición de los materiales tipo MCM-41 el valor de área específica disminuye. Así, el soporte catalítico que contiene mayor cantidad de aluminio, MCM-41 (15), presenta un área específica 35 % menor que el soporte compuesto de sílice pura, MCM-41 (SiO₂).

SOPORTE	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	D _{poro promedio} (Å)	D _{mesoporos} (Å)
MCM-41(SiO ₂)	1224	0,960	27	26
MCM-41(30)	813	0,931	43	25
MCM-41(15)	781	0,755	43	23
2P-MCM-41(SiO ₂)	796	0,686	35	24

Tabla 3.1. Características texturales de los soportes catalíticos.

El diámetro de poro promedio (D_{poro promedio}) incrementa su tamaño al incorporar aluminio en el material, sin embargo, el diámetro de los mesoporos (D_{mesoporos}) se mantiene prácticamente constante. Lo anterior puede deberse a que no todo el

aluminio, agregado en la síntesis del material, se incorpora en la estructura tipo MCM-41 y de esta forma parte del aluminio se encuentra como aluminio extra red. Lo anterior provoca una pérdida de la estructura porosa dando como resultado material amorfo de baja área específica. De esta forma, al perder porosidad el material también pierde área específica. La formación de material amorfo da como resultado un aumento en la cantidad de macroporos, los cuales pueden ser poros internos de las partículas amorfas ricas en alúmina o poros entre las partículas de material. Lo anterior produce aumento en el valor del diámetro promedio de los poros en el material.

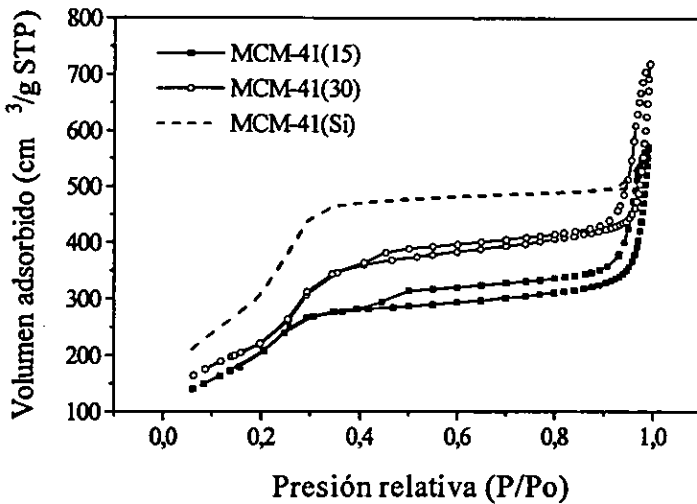


Figura 3.1. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno en los materiales tipo MCM-41.

La ausencia de histéresis entre las isotermas de adsorción y desorción es una característica de los materiales tipo MCM-41. De acuerdo con la clasificación

realizada por De Boer [85] la ausencia de histéresis indica la presencia de poros cilíndricos con diámetro uniforme. La figura 3.1 muestra las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno en los soportes catalíticos, las cuales prácticamente no presentan histéresis en el intervalo de presiones relativas entre 0.2 - 0.3, que corresponde a los poros internos del material.

Al comparar las isothermas de los tres materiales es posible darse cuenta que el material de sílice pura presenta un mayor volumen de nitrógeno adsorbido a valores de presión relativa alrededor de 0.3, que corresponde a la región de los mesoporos. A medida que la cantidad de aluminio en la composición del material es mayor, la cantidad de nitrógeno adsorbido en la zona de los mesoporos disminuye. Los materiales que contienen aluminio presentan mayor volumen de nitrógeno adsorbido que el material de sílice pura a presiones relativas mayores a 0.9, correspondiente al nitrógeno adsorbido por los poros entre partículas.

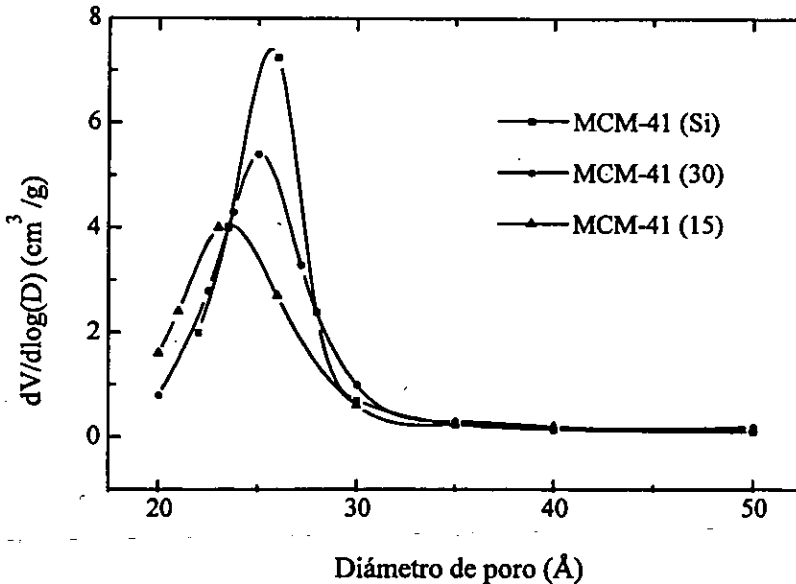


Figura 3.2. Distribución de tamaño de los poros en los soportes catalíticos.

Los soportes catalíticos MCM-41 (X) presentan distribuciones de tamaño de poros monomodales en la zona de los mesoporos (Figura 3.2). Los valores de los máximos se localizan alrededor de los 25 Å de diámetro.

La altura del pico obtenido en la distribución de los poros, disminuye a medida que aumenta la cantidad de aluminio en la composición del material, lo cual indica que los materiales con aluminio adsorben una menor cantidad de nitrógeno en la región de los mesoporos que el material de sílice pura.

Para conocer la influencia del fósforo sobre las propiedades texturales del soporte de silicio, se caracterizó dicho soporte catalítico impregnado con fósforo (2% en peso de P_2O_5). La adición de fósforo resulta en una disminución del 35 % en el área específica, una pérdida en el volumen de los poros de alrededor del 28 % y en el incremento del diámetro de poros promedio. Sin embargo, el diámetro de los mesoporos se mantiene prácticamente constante. Estos resultados indican una destrucción parcial de la estructura tipo MCM-41.

3.1.2. Catalizadores

Para darse cuenta de que manera se integran cada uno de los metales (Ni y Mo) en la superficie del soporte y cómo modifican las propiedades de cada soporte, se prepararon y se caracterizaron materiales tipo MCM-41 impregnados únicamente con níquel y materiales impregnados únicamente con molibdeno.

Los resultados indican que al impregnar níquel en los soportes catalíticos el diámetro de los mesoporos prácticamente no se modifica (Tabla 3.2).

La impregnación de níquel en el material tipo MCM-41 de sílice pura, tiene como consecuencia pérdidas de área específica y de volumen total de los poros cercanas al 30 %. Sin embargo, el diámetro de los mesoporos se mantiene

prácticamente igual, lo cual sugiere que las pérdidas de área específica y del volumen total de los poros son el resultado de la obstrucción de algunos de los poros y/o la destrucción parcial del sistema de poros.

	MCM-41(SiO ₂)			MCM-41(30)			MCM-41(15)		
	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	D _{mesoporos} (Å)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	D _{mesoporos} (Å)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	D _{mesoporos} (Å)
Ni	861	0,685	25	788	0,795	25	687	0,668	24
Mo	829	0,618	23	731	0,739	25	636	0,652	25
NiMo	763	0,675	23	662	0,674	25	613	0,576	25

Tabla 3.2. Propiedades texturales de los materiales tipo MCM-41 impregnados con metales.

Los silicoaluminatos tipo MCM-41 presentan pérdidas de área específica y volumen total de poros menores que el material de sílice al impregnarse con níquel. En la figura 3.3 se muestra la curva de distribución del tamaño de los poros del soporte MCM-41 (30) impregnado con níquel, el cual presenta un máximo de altura menor a la del máximo de la curva de distribución del soporte. Este resultado nos indica que existe una disminución en la adsorción de nitrógeno con mesoporos, ocasionada posiblemente por la obstrucción de algunos poros con cristales de óxido de níquel aglomerado y/o la destrucción de los poros.

Por otro lado, al impregnar molibdeno en los soportes se puede observar que existe una caída considerable del área específica. El material de sílice pura presenta una pérdida mayor de área específica, alrededor del 32 %. Mientras que los silicoaluminatos MCM-41 (30) y MCM-41 (15) presentan pérdidas de área específica de 10 % y 18 %, respectivamente.

La pérdida de área en el material de sílice pura posiblemente sea consecuencia de la obstrucción de algunos poros con especies de óxido de molibdeno aglomeradas. Dichas especies se aglomeran debido a que la interacción existente entre el soporte y el óxido de molibdeno es muy débil. Por otro lado, no se puede excluir la consideración de una posible destrucción del material mesoporoso como resultado de la interacción con el molibdeno depositado.

En el caso de los materiales MCM-41 (30) y MCM-41 (15) que contienen aluminio en su estructura, la pérdida de área específica al depositar el molibdeno es mucho menor que en el caso descrito anteriormente. Los valores porcentuales de la disminución de área específica (10 - 18 %) son del mismo orden que el incremento del 12 % en la densidad de la muestra como resultado del recubrimiento del soporte mesoporoso con 12 % en peso de MoO_3 . Es posible que la pérdida de área en los silicoaluminatos también sea ocasionada en parte por una pérdida de porosidad del material. Dicha pérdida de porosidad puede ser debida a la destrucción del material mesoporoso que forma la estructura tipo MCM-41, al interactuar con el molibdeno, con la formación de material amorfo de baja porosidad ó con los poros obstruidos con MoO_3 . Lo anterior es posible suponerlo debido a que el diámetro de los mesoporos de los soportes no es modificado al depositar el molibdeno (Tabla 3.2).

Sin embargo, se debe mencionar que la influencia de los últimos dos factores en el caso de materiales que contienen aluminio es menor que en la muestra de SiO_2 pura, indicando que con la incorporación de aluminio en la estructura de MCM-41 se disminuye la formación de MoO_3 cristalino.

La impregnación simultánea de níquel y molibdeno en los soportes catalíticos resulta en una pérdida de área específica de alrededor del 30% para el soporte de sílice pura y de alrededor del 20 % en los soportes con aluminio. El diámetro de los mesoporos de los diferentes soportes no es modificado al impregnar los metales.

La disminución del área específica en el material de sílice pura posiblemente se deba a la obstrucción de poros con especies aglomeradas de los metales. En los silicoaluminatos la pérdida de área puede deberse a la obstrucción de algunos de los poros o quizá sea una consecuencia de la interacción aluminio - molibdeno que provoca la salida del aluminio de la estructura tipo MCM-41 para formar material amorfo de área específica baja.

La figura 3.3 muestra la distribución del tamaño de los poros en el soporte MCM-41 (30) y las distribuciones de tamaño de los poros al impregnar Ni, Mo, y NiMo en dicho soporte.

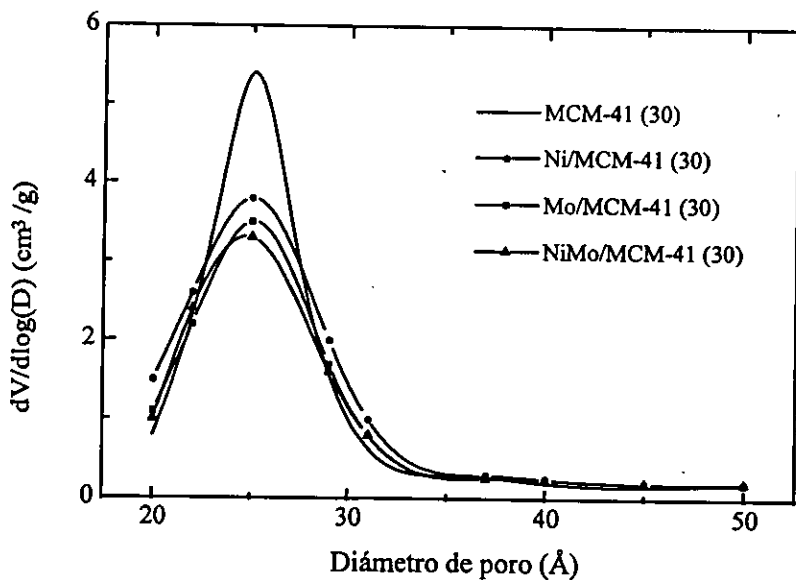


Figura 3.3. Distribuciones de tamaño de poros en soporte y catalizadores MCM-41 (30).

La impregnación de los metales en el soporte tiene como resultado una disminución en el máximo de la curva de distribución, sin embargo, no existe un desplazamiento en la ubicación del máximo hacia valores de diámetros de poros mayores o menores. Por lo tanto, en este caso la incorporación de los metales no tiene influencia sobre el tamaño de los poros. La disminución del máximo sin una variación en el tamaño de los poros podría indicarnos la obstrucción de algunos de los poros por especies metálicas o la pérdida de porosidad del material tipo MCM-41.

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 3.3, la preparación de catalizadores de NiMo/MCM-41 (SiO₂) con fósforo resulta en catalizadores con valores de área específica y volumen de poros menores a los que presentan los catalizadores de NiMo en sílice sin fósforo. El diámetro de los mesoporos no se ve afectado por la adición de fósforo en la preparación y se mantiene prácticamente constante. La pérdida de área específica y volumen de poros puede deberse a la destrucción parcial del arreglo mesoporoso.

	MCM-41(SiO ₂)			
	2P NiMo	NiMo/1P	NiMo/2P	NiMo/3P
S _{BET} (m ² /g)	542	503	599	637
V _{poro} (cm ³ /g)	0,503	0,414	0,472	0,500
D _{mesoporos} (Å)	24	24	23	26

Tabla 3.3. Propiedades texturales de los catalizadores NiMo en MCM-41 (SiO₂) adicionados con fósforo.

3.2.DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.2.1.Soportes catalíticos

La técnica de difracción de rayos X aplicada en los materiales tipo MCM-41 nos permite determinar la distancia entre los planos formados por el sistema de poros paralelos.

Debido a que las señales de difracción características de los materiales tipo MCM-41 se observan alrededor de los $2.4^\circ 2\theta$, es necesario aplicar la técnica de difracción de rayos X a ángulos bajos.

Se aplicó la técnica de difracción de rayos X a ángulos bajos a los soportes catalíticos. Los resultados indican que la estructura del sistema de poros en los soportes es del tipo MCM-41. En los difractogramas aparece el pico de difracción característico de un arreglo hexagonal de mesoporos.

Los difractogramas de la figura 3.4 muestran que a medida que aumenta la cantidad de aluminio en el material, el pico ubicado alrededor de los $2.4^\circ 2\theta$ que corresponde a la distancia entre los planos (1,0,0) (d_{100}) disminuye en intensidad y se hace más ancho. Esto puede deberse a una disminución del grado de ordenamiento de los poros al incorporar aluminio en la estructura del material. Este efecto se debe a que la incorporación de aluminio puede inducir la formación de silicoaluminato amorfo que no tenga el arreglo de poros característico de MCM-41 ó producir una variación del espesor de pared del material como resultado de una distorsión de la estructura del material por el cambio silicio por aluminio. Adicionalmente, es posible también la formación de partículas de alúmina "extrared", las cuales pueden estar distribuidas en los poros del material.

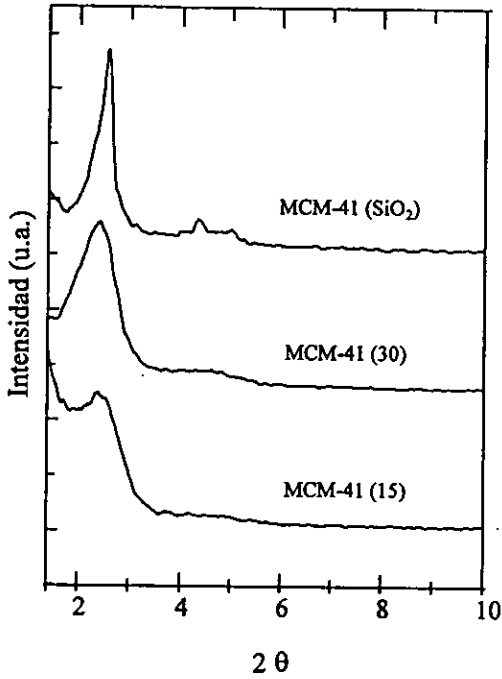


Figura 3.4. Difractogramas de ángulos bajos de los soportes catalíticos.

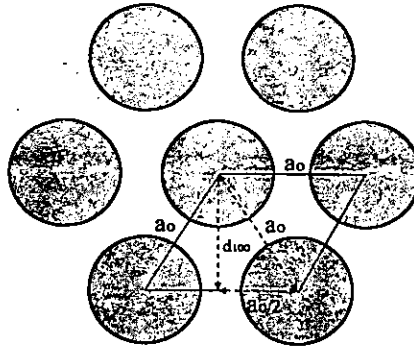
De acuerdo con Corma y col. [86], es posible calcular el espesor de la pared de los poros restando al parámetro de celda a_0 el valor del diámetro de poro determinado por el método de fisorción de nitrógeno. Tomando en cuenta el arreglo hexagonal de los poros, el parámetro de celda a_0 se calcula a partir de la siguiente deducción:

$$a_o^2 = d_{100}^2 + \left(\frac{a_o}{2}\right)^2$$

$$d_{100}^2 = \frac{3}{4} a_o^2$$

$$2d_{100} = \sqrt{3} \cdot a_o$$

$$a_o = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$



A partir de la posición del pico de difracción en la escala 2θ de las gráficas de difracción de rayos X de los diferentes materiales y aplicando la Ley de Bragg, es posible calcular la distancia interplanar d_{100} . La Ley de Bragg está representada por la siguiente ecuación :

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación X utilizada en el análisis, d_{100} la distancia entre los planos reflejantes y θ el ángulo formado entre el plano reflejante y el rayo reflejado.

SOPORTE	$D_{\text{mesoporos}} (\text{Å})$	$d_{100} (\text{Å})$	$a_o (\text{Å})$	Espesor pared (Å)
MCM-41 (S1)	26	34,49	39,83	13,8
MCM-41 (30)	25	36,75	42,44	17,4
MCM-41 (15)	23	37,29	43,06	20,1

Tabla 3.4. Distancia entre los planos (1,0,0), parámetro de celda y espesor de pared de los soportes catalíticos.

El espesor de la pared es modificado con el aumento de aluminio en la composición de los materiales. Los resultados indican que los materiales que contienen aluminio en su estructura presentan un espesor de pared mayor, que el material de sílice pura (Tabla 3.4). Lo anterior se debe a que el ion Al^{3+} es de mayor diámetro que el ion Si^{4+} (1 Å y 0.82 Å respectivamente), además de que el enlace Al-O-Al es de mayor longitud que el enlace Si-O-Si.

3.2.2. Catalizadores

Los resultados de la difracción de rayos X de ángulos bajos de los soportes impregnados únicamente con níquel indican que la estructura tipo MCM-41 de los materiales prácticamente no se modifica (Figura 3.5 A). Es posible ver que no hay un cambio significativo en la estructura de los soportes, puesto que el pico de difracción localizado alrededor de los $2.4^\circ 2\theta$, característico de la estructura tipo MCM-41, no presenta modificaciones.

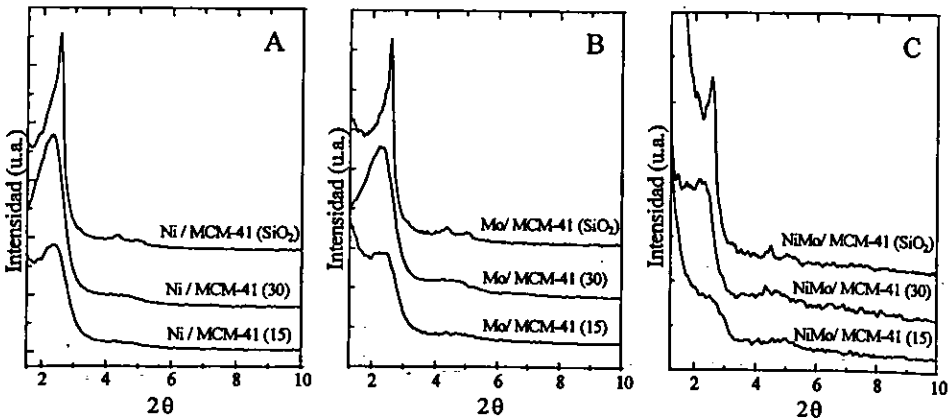


Figura 3.5. Difractogramas de ángulos bajos de los soportes impregnados con (A)Ni, (B)Mo y (C)NiMo.

La impregnación de Mo tiene como consecuencia una disminución en la intensidad del pico de difracción localizado alrededor de los $2.4^\circ 2\theta$ (Figura 3.5 B). Esta disminución se debe posiblemente a la pérdida de la periodicidad del arreglo poroso, ocasionada por la obstrucción de algunos de los poros con especies aglomeradas de óxido de molibdeno. Existe la posibilidad de perder la periodicidad del arreglo poroso al interactuar el molibdeno con algunos de los átomos de aluminio que forman parte de la estructura, esto mismo fue observado en catalizadores de molibdeno soportados en zeolitas microporosas [96]. Debido a una interacción fuerte entre especies de molibdeno y aluminio, es posible que el aluminio salga de la estructura tipo MCM-41, dando como resultado la formación de especies del tipo de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ produciendo de esta forma la destrucción del arreglo poroso.

La incorporación de níquel y molibdeno de manera simultánea tiene como resultado una pérdida más fuerte de intensidad del pico característico de MCM-41 correspondiente al plano (1,0,0) debido al bloqueo de algunos de los poros con especies metálicas o a una destrucción de la estructura ocasionada por la interacción entre el molibdeno y el aluminio (Figura 3.5 C).

Para obtener mayor información sobre la formación de cristales de NiO y MoO_3 en las muestras preparadas se realizó el análisis por difracción de rayos X en el intervalo $3 - 80^\circ$ en la escala 2θ .

De acuerdo con la tarjeta 44-1159 correspondiente al NiO, según la clasificación del International Center of Diffraction Data (ICDD), las señales de difracción a 37.2° , 43.3° y 62.9° en la escala 2θ presentes en los difractogramas de los tres soportes impregnados con níquel, indican la presencia del óxido de níquel (Figura 3.6 A). Se puede apreciar que a medida que aumenta la cantidad de aluminio en el soporte catalítico, disminuye la intensidad de las señales de difracción de NiO. Lo

anterior indica que existe una mejor dispersión de la fase metálica sobre los soportes que contienen aluminio puesto que los cristalitas de NiO son de menor tamaño. Cabe mencionar que la formación de cristales de NiAl_2O_4 no se observó por difracción de rayos X en ningún caso.

En las gráficas de la difracción de rayos X de polvos aplicada a los soportes con molibdeno (Figura 3.6 B), se presentan señales en 12.8° , 23.3° , 27.4° , 34° y 39° en la escala 2θ que corresponden al óxido de molibdeno MoO_3 de acuerdo con la tarjeta 5-0508 del ICDD. Si comparamos el pico de difracción que se localiza en 27.4° en los tres difractogramas de la figura 3.6 B, se observa que la intensidad disminuye al incorporar aluminio en el soporte. Este resultado indica que el tamaño de los cristales de MoO_3 es menor en los soportes que contienen aluminio.

Al analizar los difractogramas obtenidos con más precisión se pueden observar algunas diferencias adicionales.

En el difractograma correspondiente a Mo/MCM-41 (SiO_2), las señales en las posiciones 21.9° , 22.4° y 27.4° en la escala 2θ indican la presencia de óxido de molibdeno como Mo_8O_{23} , de acuerdo con la tarjeta 5-0339 del ICDD, además de MoO_3 .

En los difractogramas correspondientes a Mo/MCM-41 (30) y Mo/MCM-41 (15) encontramos señales de difracción en las posiciones 22.1° , 23.1° , 23.2° , 23.3° , 25.4° y 26.2° en la escala 2θ , que corresponden a la fase cristalina molibdato de aluminio $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ de acuerdo con la tarjeta 23-0764 del ICDD. Es importante hacer notar que el óxido de molibdeno como MoO_3 y el molibdato de aluminio presentan señales de difracción muy cercanos (alrededor de los 23.3° en la escala 2θ), los cuales podrían aparentar que se trata de un solo pico de difracción. La figura 3.6 B muestra un aumento en la intensidad del pico localizado en los 23.3° y una disminución en la intensidad del pico en los 27.4° a medida que aumenta la cantidad

de aluminio en el soporte. La incorporación de aluminio resulta en una disminución de óxido de molibdeno (MoO_3) y favorece la formación de molibdato de aluminio [$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$].

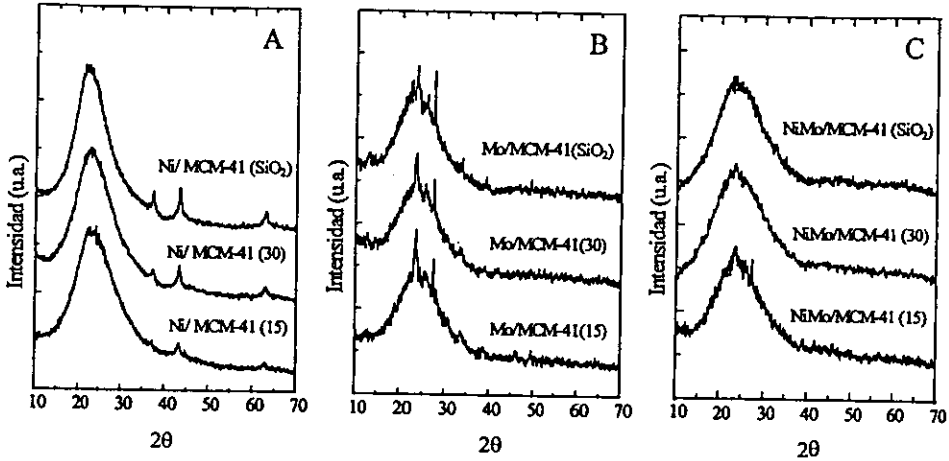


Figura 3.6. Difractogramas de los soportes impregnados con (A) Ni, (B) Mo y (C) NiMo.

En la figura 3.6 C se presentan los difractogramas de los soportes impregnados con níquel y molibdeno de manera simultánea. El difractograma correspondiente a NiMo/MCM-41 (15), presenta señales de difracción en 23.3° , 27.4° y 34° en la escala 2θ , las cuales corresponden a óxido de molibdeno MoO_3 (tarjeta 5-0508 del ICDD). En los difractogramas de NiMo/MCM-41 (SiO_2) y NiMo/MCM-41 (30) se presentan las señales de MoO_3 pero mucho menos intensas, lo cual indica que los cristales de MoO_3 son más pequeños en estas muestras.

Es posible apreciar que en los tres soportes impregnados con níquel y molibdeno, las señales de MoO_3 son menos intensas que las que se presentan en los soportes impregnados únicamente con molibdeno (Figura 3.6 B). Los resultados

revelan que cuando están juntos los metales níquel y molibdeno en los soportes, se dispersan mejor. Este efecto que consiste en una mejor dispersión de Mo en presencia de Ni es muy bien conocido para los catalizadores de Mo en diferentes soportes [58]. Es una de las razones que explica la mayor actividad de los catalizadores de NiMo en comparación con los catalizadores de Mo sin Ni en diferentes reacciones de hidrotratamiento.

3.3. DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

Mediante esta técnica de caracterización podemos medir la densidad de sitios ácidos de diferente fuerza en los soportes catalíticos. Los experimentos de TPD se realizaron utilizando amoniaco como adsorbato, el intervalo de temperaturas estudiado fue de temperatura ambiente hasta 773 K, y se mantuvo la temperatura en 773 K hasta que se terminó de desorber todo el amoniaco de la muestra.

La aplicación de esta técnica se basa en el hecho de que la desorción de NH_3 , adsorbido a temperatura ambiente, ocurre a temperaturas diferentes según la fuerza del sitio ácido del soporte. Es decir, el amoniaco se desorbe de los sitios ácidos débiles a temperaturas bajas y de los sitios ácidos fuertes a temperaturas más altas. Por lo tanto, la cantidad de amoniaco que se desorbe a diferentes temperaturas es proporcional al número de sitios de diferente fuerza.

Con base en la literatura [87 - 89] se clasificaron los sitios ácidos asociando la temperatura de desorción del amoniaco con la fuerza ácida. El criterio de clasificación es el siguiente :

- Sitios de acidez débil (298 K - 473 K)
- Sitios de acidez media (473 K - 673 K)
- Sitios de acidez fuerte (> 673 K)

Las tablas 3.5 y 3.6 muestran los resultados de la determinación de acidez en los diferentes soportes catalíticos sintetizados.

Como se esperaba, la densidad de los sitios ácidos aumenta al incrementar la cantidad de aluminio en la composición de los soportes tipo MCM-41 [90 - 93].

Acidez Superficial ($\mu\text{mol}/\text{NH}_3/\text{m}^2$)				
SOPORTE	Débil	Media	Fuerte	Total
MCM-41 (Si)	0,80	0,66	0,42	1,88
MCM-41 (30)	4,22	1,90	0,61	6,73
MCM-41 (15)	4,51	3,00	0,91	8,42

Tabla 3.5. Densidad de los sitios ácidos por unidad de área en los soportes catalíticos.

Se puede apreciar que el soporte de sílice pura presenta una densidad total de sitios ácidos 4.5 veces más baja que el soporte MCM-41 (15), que contiene la mayor cantidad de aluminio. El incremento en la densidad de los sitios ácidos, como resultado de la incorporación de aluminio, es más pronunciado para los sitios de fuerza débil y media.

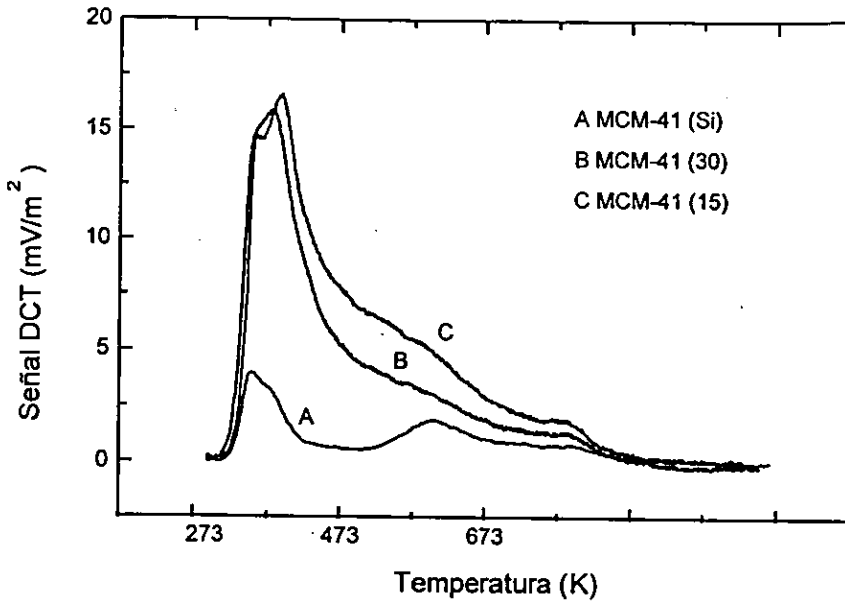


Figura 3.7a. Termogramas de TPD de amoniaco para los materiales tipo MCM-41 con diferentes relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Los termogramas de TPDA de los soportes se muestran en la figura 3.7a. En cada termograma el área bajo la curva es proporcional a la cantidad de sitios ácidos por metro cuadrado de superficie en el soporte. Es claro el aumento en el número de sitios ácidos como resultado de la incorporación de aluminio en los soportes.

SOPORTE	Acidez Superficial ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)			
	Debil	Media	Fuerte	Total
MCM-41(Si)	917	756	481	2154
MCM-41(30)	3431	1545	496	5472
MCM-41(15)	3522	2343	711	6576

Tabla 3.6. Cantidad de sitios ácidos por gramo de soporte catalítico.

A pesar de tener un área específica mayor, el número total de sitios ácidos por gramo de soporte que presenta el material tipo MCM-41 de sílice pura, es apenas una tercera parte del número de sitios ácidos presentes en el soporte con la mayor cantidad de aluminio (Tabla 3.6).

La acidez total del soporte de sílice con fósforo se muestra en la tabla 3.7. Se puede observar que con la adición del fósforo se obtiene un incremento mayor al 20 % en la cantidad de sitios ácidos en el soporte.

Acidez Superficial	2P-MCM-41 (SiO ₂)	MCM-41 (SiO ₂)
$\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$	3,5	1,88
$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$	2770	2154

Tabla 3.7. Acidez total del soporte MCM-41 de sílice adicionado con fósforo.

El incremento en la acidez del soporte sumado a la disminución del área específica ocasionada por la incorporación del fósforo, resulta en una mayor densidad de sitios ácidos. De esta forma, el incremento en la densidad de los sitios ácidos en el soporte, resultado de la adición del fósforo, es mayor al 80 %.

En la figura 3.7b se muestra que el incremento en el número de sitios ácidos, consecuencia de la incorporación de fósforo en el soporte de sílice, se da principalmente en los sitios de fuerza débil (273 - 473K).

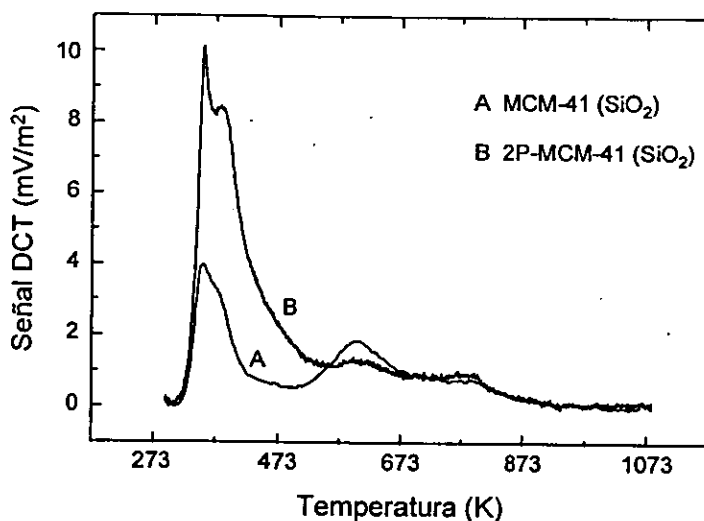


Figura 3.7b. Termogramas de TPD de amoníaco de los soportes MCM-41 de sílice y de sílice adicionado con fósforo.

Al parecer el número de sitios ácidos de fuerza media y fuerte, por cada metro cuadrado de soporte, no se modifica de manera importante con la adición del fósforo.

3.4. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV - Visible.

La caracterización por reflectancia difusa permite identificar la coordinación que presentan los metales soportados. Conociendo el tipo de coordinación de los metales es posible darse cuenta de las especies metálicas presentes en el catalizador oxidado y si la dispersión de los metales en la superficie del soporte es buena o deficiente.

En los espectros de UV-Visible de los tres soportes impregnados únicamente

con níquel (Figura 3.8 A), encontramos una banda entre 260 y 275 nm que está asociada con una transición electrónica con transferencia de carga en óxido de níquel (NiO) [94, 95]. Además, en los espectros de todas las muestras se observan bandas de absorción en 400 y 750 nm correspondientes a iones de níquel (Ni^{2+}) en coordinación octaédrica [95], las cuales son más intensas a medida que aumenta la cantidad de aluminio en el soporte.

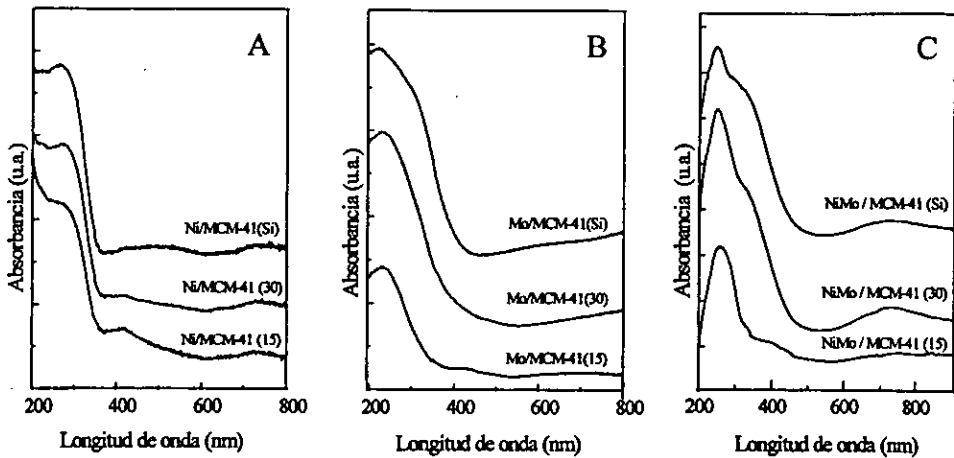


Figura 3.8. Espectros UV-Visible DRS de los soportes impregnados con (A) Ni, (B) Mo y (C) NiMo.

En estos espectros no se observan bandas de absorción asociadas a níquel tetraédrico (550 nm) [94].

Tradicionalmente las bandas de absorción de 250 a 280 nm son asignadas a molibdeno tetraédrico y las bandas entre 300 y 330 nm a molibdeno octaédrico [97]. Che y cols. [98] encontraron, que en óxidos de molibdeno cristalinos el molibdeno tetraédrico generalmente absorbe entre 260 y 290 nm y el molibdeno octaédrico entre 300 y 330 nm. Jeziorowski y cols. [99], con base en un estudio de molibdatos en solución [100], atribuyeron las bandas entre 250 y 290 nm a una transición electrónica

con transferencia de carga en grupos Mo - O - Mo, los cuales están presentes en polimolibdatos octaédricos. Diferentes autores han reportado diversos intervalos de absorción para el molibdeno en coordinaciones tetraédrica y octaédrica. Los intervalos resultantes de la consulta de varias publicaciones indican lo siguiente :

Las bandas de absorción entre 230 nm [99] y 295 nm [101] corresponden a molibdeno tetraédrico; las bandas entre 270 y 330 nm [102] son atribuidas a molibdeno octaédrico; y los intervalos de absorción entre 250 - 295 nm [99] y entre 320 - 340 nm [103] son relacionados con estructuras Mo - O - Mo.

En la figura 3.8 B se muestran los espectros de reflectancia difusa UV-Visible de los soportes impregnados únicamente con molibdeno. Se puede apreciar que la banda de absorción en el soporte de sílice pura se extiende hacia longitudes de onda mayores que las bandas de los soportes que contienen aluminio. Con base en la literatura citada anteriormente, en donde se indica que el molibdeno octaédrico presenta bandas de absorción a mayores longitudes de onda que el molibdeno tetraédrico (270 - 340 nm y 230 - 295 nm, respectivamente), se puede pensar en la existencia de una cantidad mayor de molibdeno en coordinación octaédrica en el soporte de sílice pura, MCM-41 (SiO₂), que en los soportes con aluminio. Debido a la amplitud de la banda del molibdeno octaédrico, no es posible confirmar la presencia de otras bandas de absorción en estos espectros.

Los espectros de los soportes impregnados con níquel y molibdeno se muestran en la figura 3.8 C. En los espectros de las tres muestras se presentan bandas con máximos en 270 nm, las cuales pueden corresponder a molibdeno octaédrico. Las bandas localizadas en el intervalo de 300 a 420 nm de longitud de onda corresponden a especies de molibdeno octaédrico y también a Ni²⁺ octaédrico. Dichas bandas están presentes en las tres muestras con NiMo, pero su intensidad disminuye al incorporar aluminio en el soporte. La cantidad de molibdeno octaédrico disminuye a medida que

se incrementa la cantidad de aluminio en el soporte. De hecho, la muestra NiMo/MCM-41 (15) presenta solamente una banda pequeña en el intervalo 400 - 420 nm, que corresponde a Ni²⁺ octaédrico. La banda localizada en los 750 nm, presente en las tres muestras, indica la presencia de Ni²⁺ octaédrico.

3.5. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).

Con el fin de identificar las diferentes especies de Ni y Mo en los catalizadores oxidados, se aplica la técnica de reducción a temperatura programada (TPR).

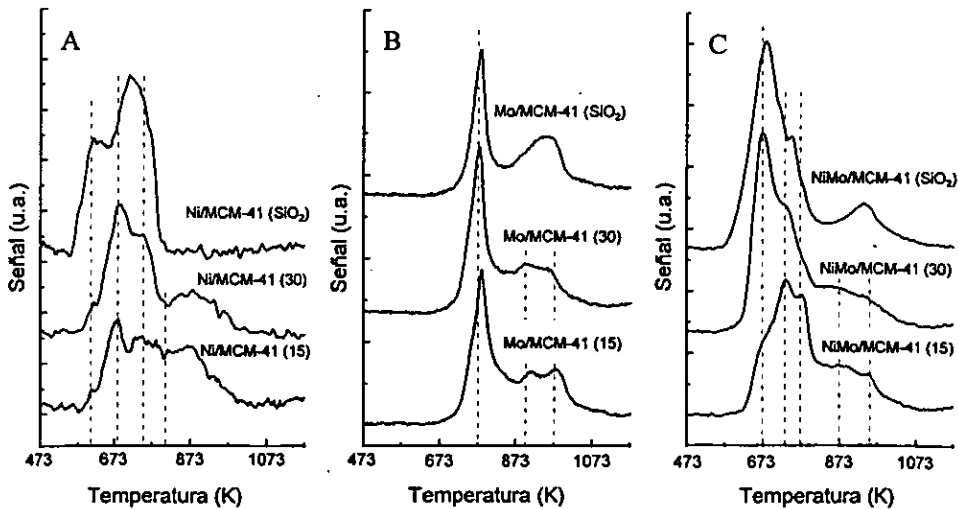


Figura 3.9. Termogramas de TPR de los catalizadores de (A)Ni, (B)Mo y (C)NiMo.

En la figura 3.9 A se presentan los termogramas de TPR de los soportes impregnados con níquel. Se observan varios picos en diferentes temperaturas de

reducción que indican la existencia de una variedad de especies de níquel, las cuales dependiendo de su interacción con el soporte se reducen a mayor o menor temperatura. Las especies que se reducen a temperaturas bajas son especies que tienen interacción débil con el soporte. Se puede observar que la temperatura de inicio de reducción y la temperatura máxima de reducción del níquel son mayores en los soportes con aluminio. Este resultado sugiere que el níquel tiene mayor interacción con los soportes que contienen aluminio.

El termograma de la muestra Ni/MCM-41 (SiO_2) presenta dos picos anchos e intensos en 600 K y 700 K. En esta muestra todo el níquel depositado se reduce a temperaturas menores a los 800 K, lo cual indica que la interacción del metal con el soporte de sílice pura es débil. De acuerdo con la literatura, la formación de Ni en coordinación tetraédrica se observa en los catalizadores soportados sobre un soporte donde la interacción Ni – soporte es fuerte, por ejemplo, en los catalizadores soportados en alúmina. A especies de níquel en coordinación tetraédrica corresponden temperaturas de reducción alrededor de 1000 – 1100 K. Por lo tanto, se puede concluir que en la muestra Ni/MCM-41 (SiO_2) está presente Ni únicamente en coordinación octaédrica (como NiO).

En las muestras Ni/MCM-41 (30) y Ni/MCM-41 (15) se presenta un pico pequeño en 600 K y picos en 673 K y 750 K que corresponden a la reducción de especies de níquel octaédrico soportadas sobre la superficie de sílice. Además en estas muestras se aprecian picos de reducción de níquel desde los 800 K hasta los 973 K, que corresponden a la reducción de especies de níquel en coordinación octaédrica pero con una interacción mayor con el soporte que en el caso del níquel soportado en MCM-41 de sílice pura [99, 104]. Cabe mencionar que el pico de reducción a 873 K aparece solamente en los termogramas de muestras de Ni soportado en los materiales MCM-41 que contienen aluminio en su estructura. Además la intensidad de este pico

aumenta con el contenido de aluminio en el soporte. Lo anterior indica que este pico corresponde a las especies de níquel en interacción con el aluminio. Sin embargo, la temperatura (873 K) es menor que la observada para las especies de Ni en coordinación octaédrica soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde la reducción de estas especies ocurre a 1000-1100 K. Este efecto puede deberse a que en este caso las especies de níquel octaédrico están en interacción con los átomos de aluminio incorporados en la red de sílice ó con el aluminio extra red y no con la fase cristalina similar a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. No se observa formación de Ni tetraédrico sobre MCM-41 modificado con aluminio.

Los termogramas correspondientes a los soportes impregnados con molibdeno se presentan en la figura 3.9 B. Se puede apreciar que la temperatura del inicio de la reducción del molibdeno, en los tres soportes, es prácticamente la misma.

En las tres muestras se presenta un pico de reducción alrededor de los 773 K. De acuerdo con la literatura [105, 106], este pico corresponde a la reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} que se encuentra en la superficie del soporte como molibdeno en coordinación octaédrica, en forma de cristalitos de MoO_3 altamente dispersos o como molibdeno polimérico en capas bidimensionales. Es posible distinguir que dicho pico se localiza a una temperatura ligeramente mayor en el termograma de la muestra Mo/MCM-41 (15), lo cual sugiere que el molibdeno tiene una interacción mayor con el soporte en esta muestra. Se puede observar que al incorporar aluminio en el soporte, existe un desplazamiento en la posición del pico que corresponde a la segunda reducción del molibdeno octaédrico, de Mo^{4+} a Mo^0 [105]. Dicho pico se presenta en los 900 K en las muestras que contienen aluminio en el soporte y alrededor de los 950 K en la muestra con soporte de sílice.

Por otro lado, el pico localizado en los 973 K, que aparece únicamente en los soportes con aluminio, puede ser asociado con la reducción del molibdeno tetraédrico.

El molibdeno en coordinación tetraédrica interacciona fuertemente con la alúmina, y es posible que llegue a formar molibdato de aluminio. Sin embargo, la temperatura de reducción de esta especie de molibdeno en las muestras de catalizadores de Mo soportado en MCM-41 (30, 15) es menor que la temperatura de reducción de molibdeno en coordinación tetraédrica soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el último caso la temperatura correspondiente al máximo de reducción es alrededor de los 1060 K, lo cual es aproximadamente 90 K más alto que en los catalizadores de molibdeno soportado sobre MCM-41 que contiene aluminio. Este efecto se puede atribuir a una interacción más débil de las especies de molibdeno en coordinación tetraédrica con el soporte del tipo MCM-41 ó a un tamaño menor de las especies de molibdato de aluminio sobre MCM-41 que sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los termogramas de la figura 3.9 C, que corresponden a los soportes impregnados con níquel y molibdeno de manera simultánea, muestran que la temperatura de inicio de reducción del molibdeno es menor cuando se tienen los dos metales en el soporte. Posiblemente este resultado se debe a la disminución en el tamaño de los cristalitos del óxido de molibdeno, por efecto de adición del níquel.

El pico de reducción en 673 K, que se presenta como hombro en la muestra NiMo/MCM-41 (15), corresponde a la reducción de molibdeno Mo^{6+} octaédrico y posiblemente a la reducción de una porción del níquel octaédrico, como lo sugirieron Burch y Collins [107].

En la muestra NiMo/MCM-41 (SiO_2), el pico localizado en 760 K corresponde a la reducción de níquel octaédrico y el pico localizado alrededor de los 940 K se debe a la segunda reducción del molibdeno octaédrico, de Mo^{4+} a Mo^0 .

Las muestras NiMo/MCM-41 (30) y NiMo/MCM-41 (15), presentan una reducción de las especies de molibdeno en coordinación octaédrica a 673 K. Sin embargo, la intensidad de este pico disminuye a medida que aumenta el contenido de

aluminio en el soporte y se definen dos nuevos máximos a 740 K y a 773 K, que se pueden relacionar con las especies de molibdeno octaédrico con una interacción más fuerte con el soporte. Una zona de reducción alrededor de los 873 K que se debe a la segunda reducción del molibdeno octaédrico y a la reducción de níquel octaédrico interactuando con el aluminio del soporte, semejante al que se observa en las muestras Ni/MCM-41 (30) y Ni/MCM-41 (15); y un pico en los 960 K asociado con la reducción de molibdeno tetraédrico que interacciona fuertemente con el aluminio.

Los termogramas de TPR de los catalizadores de NiMo adicionados con fósforo se muestran en la figura 3.10. Se observa, que la adición de fósforo tiene como consecuencia un incremento en la temperatura de inicio de reducción de los metales. En la muestra NiMo/MCM-41 (SiO_2) el pico de la reducción del molibdeno octaédrico, Mo^{6+} a Mo^{4+} , se presenta en los 673 K, mientras que en las muestras que contienen fósforo este pico de reducción del molibdeno se presenta en los 730 K. Este resultado indica que el molibdeno interacciona con mayor fuerza con el soporte lo cual resulta en una temperatura de reducción mayor. Esta interacción más fuerte de las especies de Mo con el soporte de MCM-41 (SiO_2) tratado con fósforo puede ser debida a la aparición de sitios ácidos más fuertes que en MCM-41 (SiO_2).

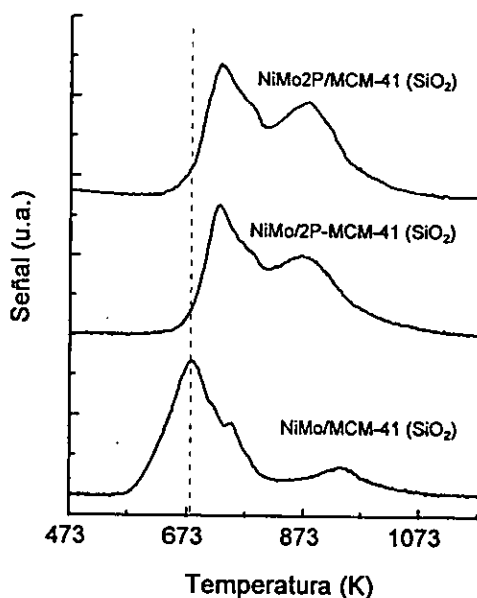


Figura 3.10. Termogramas de TPR de catalizadores de NiMo soportados en MCM-41 (SiO₂).

El pico correspondiente a la segunda reducción del molibdeno octaédrico, de Mo⁴⁺ a Mo⁰, se presenta en las muestras con fósforo alrededor de los 880 K y en la muestra NiMo/MCM-41 (SiO₂) en los 940 K. Esta diferencia en las temperaturas de reducción indica que el molibdeno termina de reducirse a menor temperatura en las muestras que contienen fósforo, lo cual hace notar que en las muestras con fósforo el molibdeno se encuentra con una interacción más fuerte con el soporte pero mejor disperso.

En las tres muestras, el pico de reducción del níquel octaédrico se presenta alrededor de los 770 K.

Los resultados cuantitativos de TPR se muestran en la tabla 3.8. El consumo de H₂ teórico, corresponde a la cantidad de hidrógeno necesaria para reducir los metales

totalmente (de Mo^{6+} hasta Mo^0 y de Ni^{2+} hasta Ni^0). La reducibilidad α nos indica el grado de reducción de los metales.

Catalizador	Area bajo la curva	$\mu\text{moles H}_2$	α (%)	Consumo H_2 teórico
Ni/ MCM-41 (SiO_2)	11344	49.07	97.8	50.2 μmoles
Ni/ MCM-41 (30)	9737	42.12	83.9	
Ni/ MCM-41 (15)	9255	40.04	79.8	
Mo/ MCM-41 (SiO_2)	39962	172.9	55.3	312.6 μmoles
Mo/ MCM-41(30)	42074	182.0	58.2	
Mo/ MCM-41(15)	48170	208.4	66.6	
NiMo/ MCM-41 (SiO_2)	50107	216.8	59.7	362.8 μmoles
NiMo/ MCM-41(30)	51080	221.0	60.9	
NiMo/ MCM-41(15)	43830	189.6	52.3	
NiMo2P/MCM-41(SiO_2)	64407	278.6	76.8	362.8 μmoles
NiMo/2P- MCM-41(SiO_2)	60524	261.8	72.2	362.8 μmoles

$$\mu\text{moles H}_2 = \text{Area} * 4.3259 * 10^{-3}$$

Tabla 3.8. Resultados de TPR de los catalizadores.

Los resultados indican que la reducibilidad (α) del níquel es menor a medida que aumenta la cantidad de aluminio en el soporte, y que por el contrario, la reducibilidad del molibdeno es mayor al incrementar la cantidad de aluminio en el soporte catalítico. Por otro lado, el grado de reducción de los metales níquel y molibdeno cuando se impregnan juntos, es prácticamente el mismo para las muestras NiMo/ MCM-41 (SiO_2) y NiMo/ MCM-41(30) y es ligeramente menor en la muestra NiMo/ MCM-41(15), la cual contiene mayor cantidad de aluminio en el soporte.

Con la adición de fósforo se tiene un grado mayor de reducción de los metales y

la temperatura de inicio de reducción de los metales aumenta debido a que la interacción metal - soporte se hace más fuerte. Si el fósforo y los metales se adicionan de manera simultánea al soporte, el grado de reducción es ligeramente mayor.

3.6. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{27}Al (^{27}Al MAS-RMN).

Los resultados de ^{27}Al MAS-RMN indican que existe una influencia de los metales soportados sobre la coordinación del aluminio del soporte. En la figura 3.11 se puede apreciar que una fracción del aluminio en el soporte MCM-41 (30) se encuentra en coordinación octaédrica (señal localizada en 0 ppm) y otra fracción en coordinación tetraédrica (señal localizada en 51.5 ppm). De acuerdo con Sun Yu y col. el aluminio en coordinación octaédrica es aluminio "extra-red" [108], al igual como se observa en zeolitas microporosas. Cabe mencionar, que el espectro presentado en la figura 3.11 para la muestra MCM-41 (30) corresponde a la forma ácida de este material que se obtiene, al igual como la forma ácida de zeolitas, por medio de intercambio iónico de la forma sódica de MCM-41 con una sal de amonio con calcinación subsecuente. El análisis por ^{27}Al MAS-RMN de la forma sódica de MCM-41 indica [109] que en este caso todo el aluminio está en coordinación tetraédrica, es decir, está incorporado en la estructura de MCM-41. Sin embargo, después del intercambio iónico aparece una fracción de átomos de aluminio en coordinación octaédrica, que podría ser aluminio "extra red".

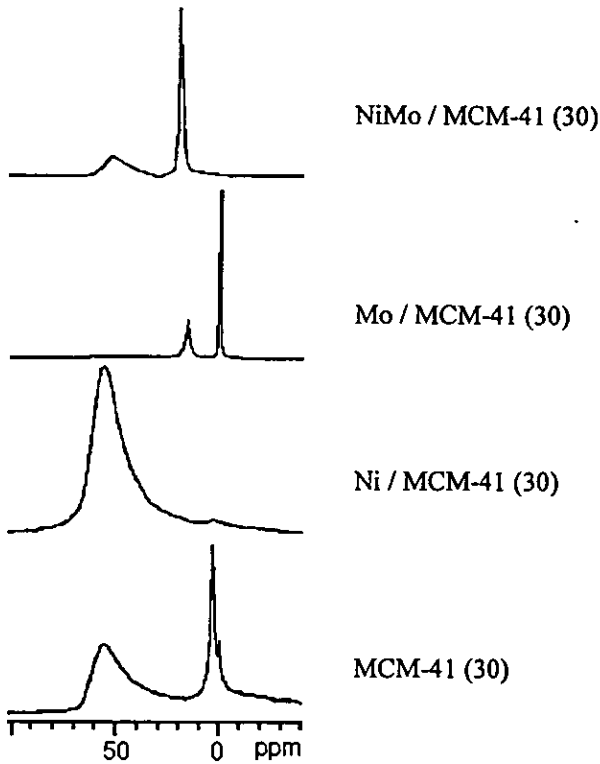


Figura 3.11. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN en soporte y catalizadores MCM-41 (30).

La impregnación de níquel sobre el soporte MCM-41 (30) en forma ácida resulta en una coordinación de tipo tetraédrico para prácticamente todo el aluminio. Este resultado indica que hay una interacción entre los cationes de níquel y los átomos de aluminio del soporte, y como resultado de esta interacción, los átomos de aluminio vuelven a la coordinación tetraédrica, como en la forma sódica de MCM-41 (30) [109]. Un efecto similar fue observado anteriormente para la zeolita Y [110], donde se

concluye que es posible la transformación reversible de aluminio octaédrico a aluminio tetraédrico. En este trabajo, los resultados indican que en el caso de MCM-41 la transformación de aluminio octaédrico a aluminio tetraédrico también es reversible, y que la impregnación de níquel ayuda a la formación de aluminio tetraédrico. Adicionalmente, es necesario evaluar la posibilidad de la formación de compuestos del tipo NiAl_2O_4 , que se observa en los catalizadores de níquel soportado en γ -Alúmina. Para eso se preparó una muestra de NiAl_2O_4 y su espectro de ^{27}Al MAS-RMN mostró una única señal de aluminio alrededor de 0 ppm; dicha señal no aparece en el espectro de la muestra Ni/MCM-41 (30), lo cual indica que no hay formación de NiAl_2O_4 en este catalizador. En estos sistemas los cationes de Ni^{2+} pueden jugar el mismo papel que los cationes de Na^+ en la forma sódica del material, es decir, compensar la carga negativa de la estructura del material (como en las zeolitas microporosas), ésto es, que se tiene una interacción entre aniones de oxígeno y cationes de níquel.

El molibdeno impregnado en el soporte MCM-41 (30) aparentemente interactúa con el aluminio tetraédrico de la red, dando como resultado aluminio pentacoordinado (señal localizada en 16 ppm) y aluminio en coordinación octaédrica (señal localizada en 0 ppm) [108]. El aluminio pentacoordinado posiblemente se trate de aluminio tetraédrico distorsionado por la influencia de alguna especie metálica, en este caso puede ser el anión molibdato o heptamolibdato.

La incorporación de níquel y molibdeno de manera simultánea resulta en aluminio en coordinación tetraédrica y en aluminio pentacoordinado. Dicho resultado se debe posiblemente a que en este caso ambos metales (Ni y Mo) afectan la coordinación del aluminio y ambos compiten por coordinarse con éste. Así, la interacción níquel - aluminio forma aluminio tetraédrico, y debido a la presencia del molibdeno gran parte de los tetraedros se distorsionan y dan lugar al aluminio

pentacoordinado. Es decir, que ambos tipos de especies (Ni y Mo) están coordinados con los átomos de aluminio y probablemente el níquel y el molibdeno pueden interactuar uno con el otro.

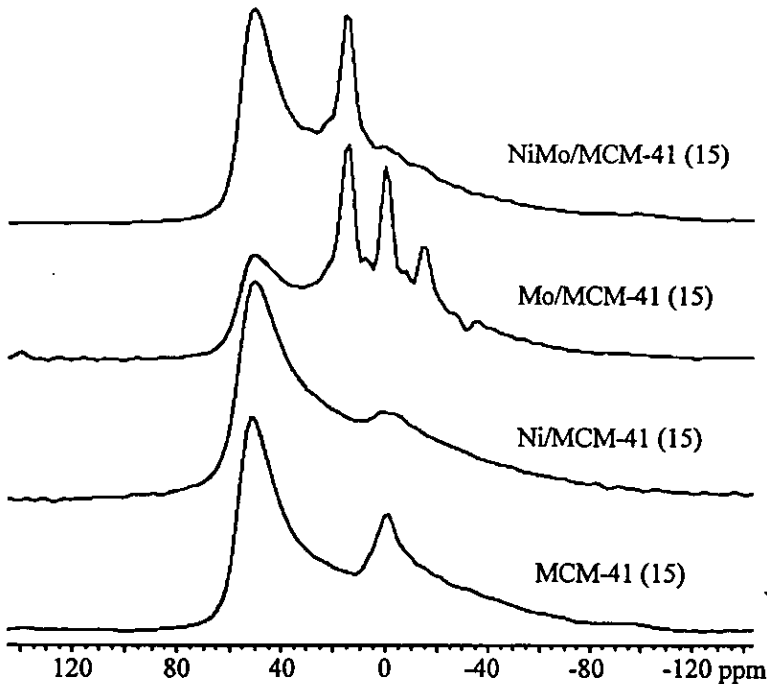


Figura 3.12. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN en soporte y catalizadores MCM-41 (15).

La figura 3.12 muestra los espectros de ^{27}Al MAS-RMN en soporte y catalizadores MCM-41 (15). En el soporte MCM-41 (15) el aluminio se encuentra coordinado tetraédricamente (señal en 55 ppm) y octaédricamente (señal en 0 ppm). La incorporación de níquel tiene un resultado semejante al encontrado en MCM-41 (30), puesto que la fracción mayor de aluminio se coordina tetraédricamente, sin

embargo, la cantidad de átomos de aluminio en este caso es dos veces mayor que en el soporte MCM-41 (30) y la cantidad de níquel utilizada es la misma, lo que resulta insuficiente para transformar todo el aluminio de octaédrico a tetraédrico.

La adición de molibdeno al soporte MCM-41 (15) resulta en la disminución de la coordinación tetraédrica del aluminio, dando lugar a aluminio pentacoordinado y a un incremento en la coordinación octaédrica. Además aparece una señal en -14 ppm, la cual corresponde a aluminio que forma parte de molibdato de aluminio. Esto se confirmó realizando el espectro de ^{27}Al MAS-RMN a una muestra de molibdato de aluminio.

La impregnación de níquel y molibdeno en forma simultánea tiene como resultado aluminio tetracoordinado y aluminio pentacoordinado en el soporte. Se observan unas señales muy pequeñas de aluminio octaédrico extra red y de aluminio en molibdato de aluminio.

Es posible que el aluminio se coordine tetraédricamente por efecto del níquel y que el aluminio pentacoordinado sea una consecuencia de la distorsión en la coordinación tetraédrica originada por átomos de molibdeno cercanos.

De acuerdo con estos resultados, los átomos de aluminio en el soporte MCM-41 juegan un papel muy importante en la dispersión de las fases metálicas de níquel y molibdeno en el catalizador.

3.7. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN HDS DE DBT.

Se realizaron pruebas de actividad en HDS de DBT para los catalizadores de molibdeno, Mo/MCM-41 (SiO_2 , 30, 15), sulfurados; los catalizadores de molibdeno promovidos con níquel, NiMo/MCM-41 (SiO_2 , 30, 15), sulfurados; y los catalizadores NiMo/MCM-41 (SiO_2) adicionados con diferentes cantidades de fósforo, también

sulfurados.

Los resultados de las evaluaciones de la actividad catalítica de los catalizadores de molibdeno se presentan en la gráfica de la figura 3.13. En la gráfica, la actividad catalítica está expresada como el porcentaje del dibenzotiofeno inicial que se transformó en alguno de los productos de la reacción.

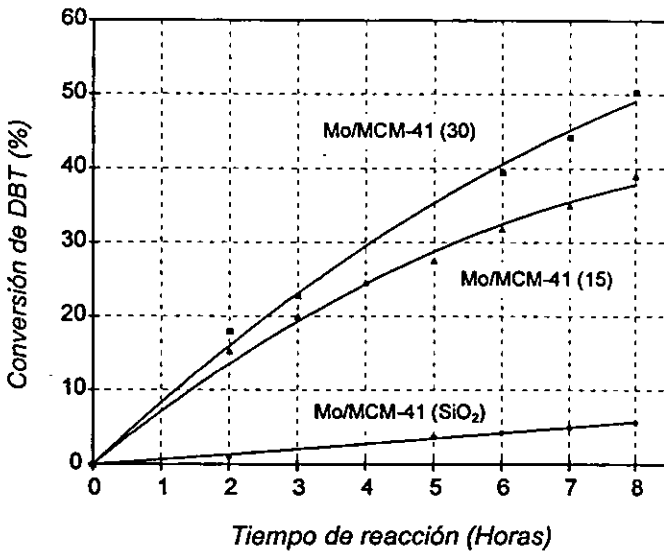


Figura 3.13. Actividad de los catalizadores Mo/ MCM-41 (Y) en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Los resultados de la evaluación de la actividad muestran que el catalizador de molibdeno soportado en el material de sílice con estructura tipo MCM-41, después de ocho horas de reacción, presenta una conversión de DBT muy cercana al 6 %. Por otro lado, los catalizadores de molibdeno preparados con los soportes tipo MCM-41 con aluminio en su composición, presentan actividades entre siete y ocho veces mayores que la actividad del catalizador preparado con el soporte tipo MCM-41 de sílice. El

catalizador con la mayor actividad es el catalizador Mo/MCM-41 (30), con una conversión de DBT cercana al 50 % después de ocho horas de reacción. Al parecer la incorporación de aluminio en el soporte resulta en un incremento en la actividad catalítica, probablemente mejorando la dispersión de las especies de molibdeno en el catalizador.

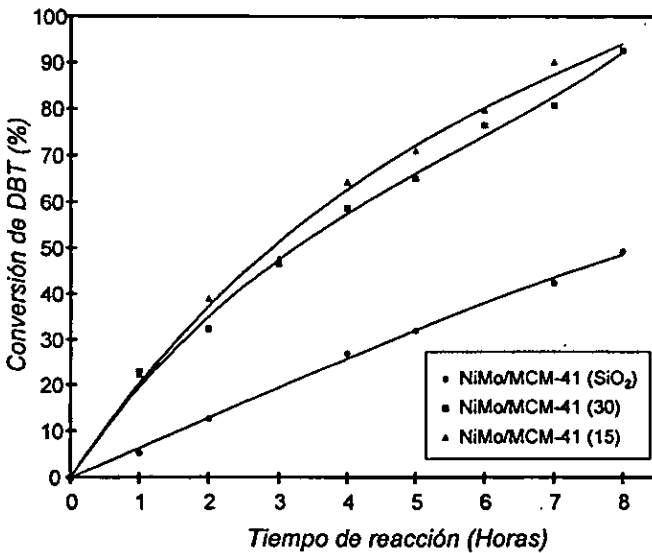


Figura 3.14. Actividad de los catalizadores NiMo/ MCM-41 (Y) en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

En la figura 3.14 se muestran los resultados de la actividad de los catalizadores de NiMo/MCM-41 (Y). Los resultados indican que el catalizador de molibdeno promovido con níquel, soportado en material tipo MCM-41 de sílice, es ocho veces más activo que el catalizador de molibdeno no promovido. Así, la conversión de DBT a las ocho horas de reacción con el catalizador Mo/MCM-41 (SiO₂) es del 6%, mientras que con el catalizador promovido con níquel, en el mismo tiempo de

reacción, se alcanza una conversión del 48 % del DBT. En los catalizadores preparados en soportes que contienen aluminio, el efecto promotor del níquel permite incrementos en la actividad de apenas dos o tres veces, comparados con los catalizadores de molibdeno preparados con estos mismos soportes. Sin embargo, los catalizadores de NiMo soportados en materiales MCM-41 con aluminio presentan mayor actividad para hidrodesulfurar DBT que el catalizador soportado en MCM-41 de sílice.

La actividad de los catalizadores de NiMo soportados en MCM-41 (SiO_2) adicionados con fósforo se presenta en la figura 3.15. Si hacemos la comparación entre la actividad del catalizador sin fósforo NiMo/MCM-41 (SiO_2) y la actividad de los catalizadores adicionados con fósforo, observamos que la adición de fósforo resulta en catalizadores más activos para la HDS.

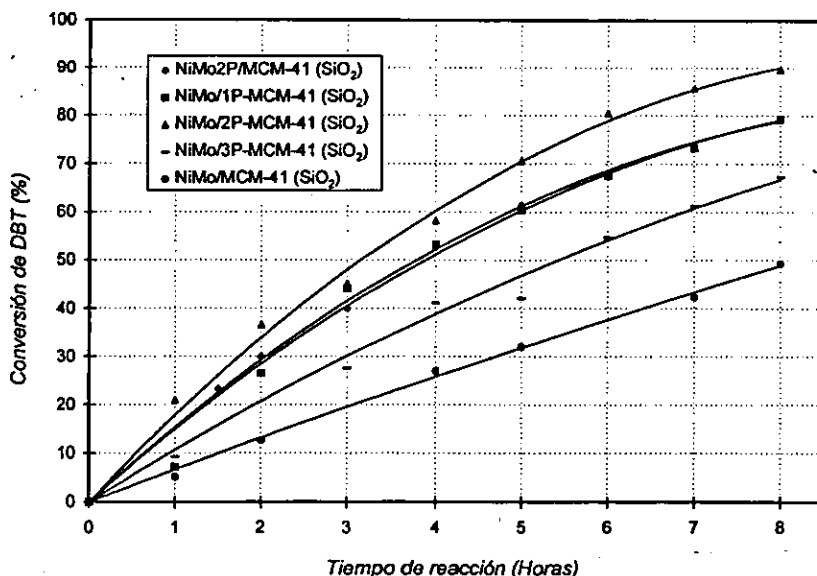


Figura 3.15. Actividad de los catalizadores de NiMo soportados en MCM-41 (SiO_2) adicionados con fósforo.

Se puede apreciar que al incorporar una cantidad de fósforo de 2% en peso como P_2O_5 en los catalizadores de NiMo/MCM-41 (SiO_2), se logra el mayor de los incrementos en la actividad de HDS; y que además, la promoción en la actividad es mayor si en la preparación de los catalizadores se adiciona primeramente el fósforo al soporte y después se impregnan los metales níquel y molibdeno. De esta manera, mientras que el catalizador NiMo/MCM-41 (SiO_2) logra una conversión de DBT de apenas un 50 % después de 8 horas de reacción, el catalizador adicionado con un 2% en peso de fósforo como P_2O_5 alcanza una conversión de DBT del 90 % a las 8 horas de reacción.

Además de la actividad catalítica, la selectividad es otro parámetro que proporciona información del desempeño de un catalizador. El cálculo de la selectividad se utiliza para determinar si un catalizador promueve o no la formación de los productos deseados.

La selectividad de los catalizadores se evaluó tomando en cuenta que la HDS de DBT puede seguir dos diferentes rutas de reacción.

Una de las rutas de reacción consiste en la hidrogenación de un anillo aromático seguida por una rápida hidrodesulfuración para dar ciclohexilbenceno. La otra ruta de reacción es la hidrodesulfuración directa del DBT a difenilo, seguida por una lenta hidrogenación del bifenilo para dar ciclohexilbenceno. Así, el ciclohexilbenceno (CHB) es el principal producto de una ruta catalítica hidrogenante (hidrodesulfuración vía la hidrogenación previa), mientras que el difenilo (DFL) es el producto principal de una ruta catalítica hidrodesulfuradora directa.

Calculando la relación molar CHB / DFL en los productos de reacción, podemos determinar si un catalizador es selectivo hacia la hidrodesulfuración directa o hacia la hidrodesulfuración vía la hidrogenación previa. De esta forma, el catalizador

con el valor de la relación molar CHB / DFL menor, es el catalizador con mayor selectividad hacia la HDS directa.

Para la evaluación de la selectividad, se realiza la comparación entre los resultados de reacción obtenidos a la misma conversión de DBT.

En la figura 3.16 se presentan las gráficas de los resultados de selectividad de los catalizadores de Mo y NiMo.

En los catalizadores de Mo, los resultados indican una mayor selectividad hacia la hidrodesulfuración directa para los catalizadores preparados con soportes que contienen aluminio. La incorporación de aluminio en el soporte catalítico tiene una influencia más notoria en la selectividad del catalizador que contiene la mayor cantidad de aluminio en el soporte, Mo/MCM-41 (15).

Los resultados de selectividad en los catalizadores de NiMo muestran que existe una selectividad mayor hacia la HDS a medida que se incrementa la cantidad de aluminio en el soporte. Se puede apreciar que la selectividad hacia la HDS directa en el catalizador NiMo/MCM-41 (15) es de dos a tres veces mayor que en el catalizador NiMo/MCM-41 (SiO₂). Este efecto puede estar relacionado con el cambio en la morfología de los cristalitos de la fase activa como resultado de la interacción entre los sulfuros metálicos y los átomos de aluminio del soporte, que resulta en un cambio en la proporción de los centros activos de hidrodesulfuración y los centros activos de hidrogenación. De acuerdo con Muralidhar y col. [64] los sitios activos en las esquinas de los cristalitos del sulfuro metálico son sitios para hidrodesulfuración y los sitios activos en las orillas de los cristalitos están relacionados con la hidrogenación. Esto es, que al disminuir el tamaño de los cristalitos la proporción de sitios en las esquinas con respecto a los sitios en las orillas, será mayor.

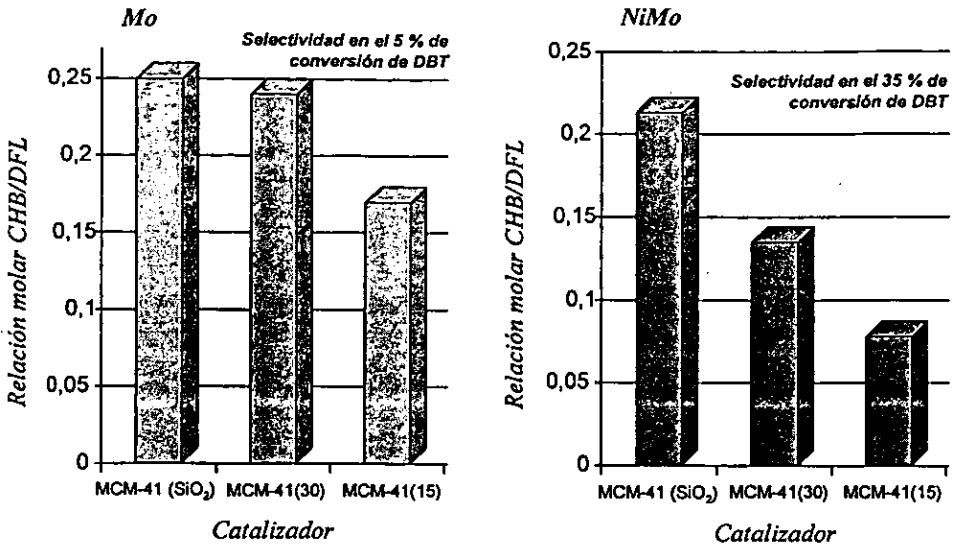


Figura 3.16. Selectividad de los catalizadores de Mo y NiMo en la reacción de HDS de DBT.

La selectividad de los catalizadores de NiMo con fósforo soportados en MCM-41 (SiO₂) se presenta en la figura 3.17. Los resultados indican que la adición de fósforo también modifica la relación de funciones hidrogenante/hidrodesulfurante de los catalizadores. Entre los valores de selectividad de los catalizadores NiMo / MCM-41 (SiO₂) (Figura 3.16), NiMo2P/ MCM-41 (SiO₂) (Figura 3.17) y NiMo/2P-MCM-41 (SiO₂) (Figura 3.17) se observa una pequeña diferencia. En el caso de los catalizadores NiMo/1P-MCM-41 (SiO₂) y NiMo/3P-MCM-41 (SiO₂), la selectividad hacia la HDS es ligeramente mayor que en el catalizador NiMo/ MCM-41 (SiO₂).

Se puede apreciar que el catalizador preparado por impregnación simultánea de P, Ni y Mo; NiMo2P/MCM-41 (SiO₂), tiene una función hidrogenante mayor que los catalizadores en los cuales se impregnó primeramente el fósforo y después los metales de manera simultánea.

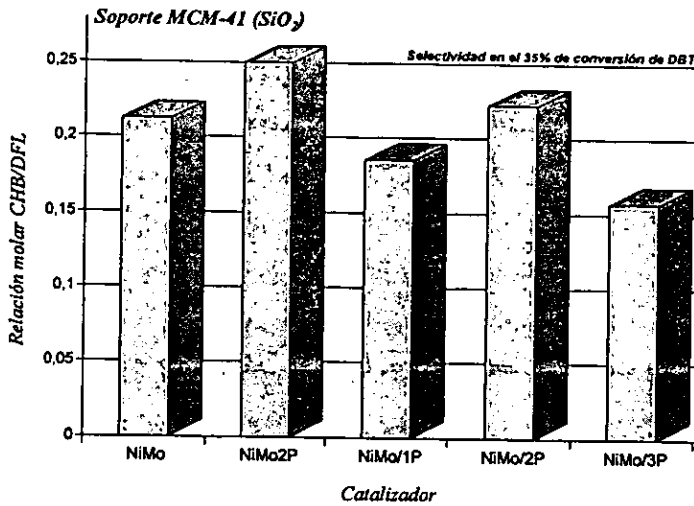


Figura 3.17. Selectividad de los catalizadores de NiMo/MCM-41 (SiO₂) adicionados con fósforo.

Si se comparan los catalizadores con fósforo contra los catalizadores en soportes con aluminio, se puede decir, que los catalizadores de NiMo preparados con los soportes que contienen aluminio son más selectivos hacia la HDS directa.

CAPÍTULO IV
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

observaciones de la difracción de rayos X de ángulos bajos, las cuales muestran una disminución en la intensidad del pico de difracción que corresponde al plano 100, indican una pérdida en la periodicidad de la estructura porosa tipo MCM-41. Esto sugiere una destrucción parcial del arreglo de poros y la posibilidad de alguna formación de material amorfo en las muestras de MCM-41. Este efecto es mayor cuando se tienen contenidos de aluminio altos ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$).

Los resultados de la desorción de amoníaco muestran que el material MCM-41 de sílice tiene una densidad de sitios ácidos menor que los materiales MCM-41 con aluminio. Además, la densidad de los sitios ácidos en la superficie tiende a incrementarse con el contenido de aluminio. La evaluación cuantitativa de acidez indica que el número total de sitios ácidos es mayor en los materiales MCM-41 con aluminio que en el material MCM-41 de sílice. En general, con la adición de aluminio se observa un incremento en el número total de sitios ácidos, pero especialmente en el número de sitios ácidos débiles y de fuerza media. Sin embargo, el incremento en la acidez no es proporcional al contenido de aluminio. Mientras que el contenido de aluminio crece dos veces, el número de sitios ácidos se incrementa un 25 % únicamente. Con base en lo anterior y tomando en cuenta que la acidez de los silicoaluminatos MCM-41, en general, se debe a los átomos de aluminio incorporados en su estructura, se puede suponer que en el caso de la muestra MCM-41 (15) con alto contenido de aluminio, no todos los átomos de aluminio están incorporados dentro de la estructura tipo MCM-41. En esta muestra puede esperarse la presencia de algunos átomos de aluminio extra red.

La adición de fósforo en el soporte MCM-41 de sílice resulta en una disminución de la porosidad del material; como lo indican los resultados de la caracterización por fisisorción de nitrógeno, donde se aprecia una pérdida de área específica y de volumen de poros. Por otro lado, la desorción de amoníaco indica que

con la adición de fósforo al soporte de sílice se obtiene un soporte con una densidad de sitios ácidos mayor. De esta manera, la adición de un 2 % de fósforo como P_2O_5 incrementa en un 20 % la cantidad de sitios ácidos totales por gramo.

Con respecto a los catalizadores, la incorporación de metales Mo y NiMo en los diferentes soportes utilizados, resulta en una disminución significativa del área específica y del volumen de poros. Esta disminución es más pronunciada para los catalizadores soportados en el material de sílice MCM-41 (SiO_2). Este efecto puede deberse a un bloqueo de los poros causado por una dispersión baja de las fases metálicas, Ni y Mo.

Al parecer, la incorporación de átomos de aluminio en el soporte mejora la dispersión de las especies de níquel y molibdeno. Sin embargo, después de la impregnación de los metales, en todos los catalizadores se observa una disminución importante en la intensidad y el ancho de las señales de difracción de rayos X de ángulos bajos, lo cual sugiere una pérdida en la periodicidad de los poros de la estructura MCM-41.

De esto, puede suponerse que ocurre una obstrucción de una gran cantidad de poros ó la destrucción de un número grande de ellos.

Utilizando la técnica de difracción de rayos X se obtuvo información adicional acerca de la dispersión del Ni y del Mo sobre los diferentes soportes.

Los difractogramas presentados en el capítulo III confirman claramente la presencia de NiO cristalino. La intensidad de las señales de difracción propios del NiO disminuye al incrementar el contenido de aluminio en el soporte.

En el caso de los catalizadores de molibdeno, se observan señales de difracción correspondientes a MoO_3 en fase ortorrómbica y su intensidad también disminuye al incrementar el contenido de aluminio. No obstante, el incremento en la intensidad del pico localizado en $23.3^\circ 2\theta$ indica la formación de molibdato de aluminio,

$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, en las muestras Mo/MCM-41 (15, 30). Se puede decir, que la incorporación de aluminio en el soporte mejora la dispersión del níquel y del molibdeno, pero se observa la formación de molibdato de aluminio.

Por otro lado, cuando el níquel y el molibdeno se depositan simultáneamente, en los difractogramas de los catalizadores, no se encontraron señales de difracción de cristales de NiO o de cristales de MoO_3 , con excepción de la muestra NiMo/MCM-41 (15) donde se detectaron señales muy débiles de MoO_3 , lo cual indica que en este caso se tiene una dispersión mayor de ambos metales. Sumado a lo anterior, no se detectó la formación de molibdato de aluminio, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, en los catalizadores de NiMo.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, los espectros de DRS de los catalizadores de Ni muestran únicamente la presencia de especies de Ni octaédrico en forma de NiO. Esto ocurrió en todos los soportes.

En contraste, los catalizadores de Mo mostraron diferentes tipos de especies metálicas dependiendo de la composición del soporte. De este modo, como el contenido de aluminio en el soporte se incrementa en ambos catalizadores, promovidos y no promovidos, se observa un cambio muy débil en los bordes de absorción. Sin embargo, este cambio puede deberse al incremento en la proporción de especies de Mo tetraédrico, como resultado de la formación de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y/o a una disminución de las aglomeraciones de MoO_3 que presentan Mo en coordinación octaédrica.

Los resultados de TPR para los catalizadores de Ni muestran claramente la aparición de un pico de reducción del níquel en los 873 K, resultado de la interacción entre el níquel y especies de aluminio. La posición de esta pico corresponde con la reducción de especies de níquel octaédrico soportadas sobre alúmina. Al mismo tiempo, disminuye el consumo de hidrógeno debido a la reducción de Ni soportado sobre sílice.

En los termogramas de los catalizadores de Mo, se observan principalmente dos señales de reducción, uno a 773 K y otro entre los 930 y 950 K. Estas señales corresponden a los dos pasos de reducción de las especies de Mo octaédrico, tales como el MoO_3 .

En los catalizadores de Mo en soportes con aluminio, se define un pico de reducción en los 973 K, el cual es más claro al incrementar el contenido de aluminio. Este pico de reducción a alta temperatura corresponde a la reducción de especies de Mo tetraédrico, tales como $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

En los termogramas de los catalizadores de NiMo la reducción de las especies de Mo se lleva a temperatura menor que en los catalizadores de Mo no promovidos. Dicho resultado indica, de igual manera que los resultados de difracción de rayos X, que se tiene una mejor dispersión de las especies del molibdeno cuando se tiene presente al níquel.

Todos los resultados mostrados indican que la presencia del aluminio en los soportes MCM-41 es un factor importante para la interacción del níquel y el molibdeno con el soporte y para la dispersión de las especies de estos metales.

Información más detallada acerca del estado de los átomos de aluminio en los soportes y los cambios que presentan al impregnarse los metales níquel y molibdeno se obtuvo con la técnica ^{27}Al MAS-NMR.

Los espectros de ^{27}Al MAS-NMR de los soportes MCM-41 con aluminio muestran dos picos anchos. Uno de los picos se localiza en 51.5 ppm y es asignado a las especies de aluminio tetraédrico dentro de la red. El otro pico se localiza alrededor de 0 ppm y normalmente se atribuye a especies de aluminio octaédrico. Dichas especies octaédricas son formadas durante la transformación del material sódico al material ácido; y pueden ser de dos tipos, especies de aluminio que se encuentran fuera de la estructura tipo MCM-41 (extra red) y como átomos de aluminio en coordinación

octaédrica que forman parte de la estructura MCM-41 y que pueden cambiar su coordinación de octaédrica a tetraédrica dependiendo del ambiente químico en que se encuentren [110, 111].

Después de depositar níquel ó molibdeno se observan cambios en la distribución de las especies de aluminio octaédrico y tetraédrico en el soporte, esto puede apreciarse en los espectros de ^{27}Al MAS-NMR presentados en el capítulo de resultados. Aparentemente, la impregnación de níquel favorece la formación de aluminio tetraédrico a partir de aluminio octaédrico, lo cual indica que una parte del aluminio del soporte coordinado octaédricamente está formando parte de la estructura tipo MCM-41. Por otro lado, una parte del aluminio octaédrico mantiene su coordinación después de la impregnación del níquel, revelando su carácter de aluminio extra red. La proporción del aluminio extra red es más alta en el soporte con mayor cantidad de aluminio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$).

Con la impregnación de molibdeno, se aprecia aluminio pentacoordinado y aluminio octaédrico (picos en 15 y 0 ppm, respectivamente). En la muestra Mo/MCM-41 (15) se observa además la aparición de un pico en -14 ppm. Este pico también se observa en el espectro de ^{27}Al MAS-NMR realizado a una muestra de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Es posible que la formación de este compuesto sea originada por la interacción entre especies de molibdeno y especies de aluminio extra red.

Cuando se impregnan níquel y molibdeno simultáneamente, sólo se observan dos picos en el espectro (50 y 14 ppm), indicando que ambos, níquel y molibdeno, interactúan competitivamente con el aluminio del soporte y no hay formación de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

La adición de fósforo a los catalizadores, en general, afecta la estructura del material soporte tipo MCM-41. Como una consecuencia de ésto, el área específica

presenta disminuciones de alrededor del 25 % cuando se incorpora un 2% de fósforo como P_2O_5 simultáneamente con los metales níquel y molibdeno.

Es claro que las características ya descritas de los soportes y de los precursores oxidados están relacionadas con la actividad hidrodesulfuradora de los catalizadores sulfurados. En este sentido, los resultados de las pruebas de la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT), muestran que la conversión total de DBT se incrementa con la incorporación de aluminio en el soporte. Además, con la incorporación de aluminio en el soporte se presentan cambios en la selectividad de la reacción, los cuales son puestos en evidencia por la disminución en la relación ciclohexilbenceno/difenilo (CHB/DFL), que es un indicativo de la disminución en la función hidrogenante del catalizador. El valor de la relación CHB/DFL es menor a medida que se incrementa el contenido de aluminio.

Para los catalizadores de molibdeno no promovidos, la formación de $Al_2(MoO_4)_3$ cuando se tienen contenidos altos de aluminio ($SiO_2/Al_2O_3 = 15$) provoca una disminución en la conversión de DBT y también se obtiene un catalizador menos hidrogenante. Estos resultados apuntan a la existencia de una relación SiO_2/Al_2O_3 óptima para el soporte.

Por otro lado, con la adición de fósforo se incrementa la conversión del DBT. Dentro del grupo de los catalizadores con fósforo, el catalizador de NiMo preparado con el soporte se sílice con 2% de fósforo como P_2O_5 fue el que presentó la actividad catalítica mayor. Al parecer, el orden de adición del fósforo en la preparación del catalizador es importante para lograr una mejor actividad. En este sentido, la promoción de la actividad es mayor si se adiciona primeramente el fósforo al soporte, se calienta y posteriormente se impregnan los metales níquel y molibdeno de manera simultánea. Además, se observó que el catalizador en el cual se impregnaron

simultáneamente el fósforo y los metales, es el que presenta la función hidrogenante mayor.

En general, la selectividad hacia la HDS directa se ve más favorecida con la incorporación de aluminio, en comparación con la adición de fósforo.

CAPÍTULO V
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Es posible modificar el soporte mesoporoso MCM-41 mediante la incorporación de átomos de aluminio durante la síntesis hidrotérmica del material, sin embargo las propiedades de textura se modifican y se tiene una disminución en el área específica y en el volumen total de poros.
2. El material de sílice tiene una densidad de sitios ácidos superficiales menor que los materiales MCM-41 con aluminio. Esta densidad de sitios ácidos tiende a aumentar con el contenido de aluminio, especialmente se incrementan los sitios ácidos de fuerza media y débiles. El incremento en la acidez no es proporcional al contenido de aluminio debido a que no todos los átomos de aluminio están incorporados dentro de la estructura tipo MCM-41.
3. La adición de fósforo al soporte MCM-41 de sílice tiene como consecuencia una disminución de área específica y de la porosidad del material. Por otro lado, con la adición del fósforo se obtiene un soporte con una densidad de sitios ácidos mayor.
4. Con respecto a los catalizadores, al incorporar los metales se tiene una disminución en la periodicidad de los poros, como lo muestra la DRX de ángulos bajos. Este efecto es más pronunciado en los catalizadores soportados en el material MCM-41 de sílice pura.
5. En el caso de los catalizadores de Mo no promovidos, la DRX muestra que con la incorporación de aluminio en el soporte mejora la dispersión de las especies del molibdeno pero se promueve la formación de molibdato de aluminio. Es posible

que el molibdato de aluminio se forme por la interacción entre especies de molibdeno y especies de aluminio extra red.

6. La incorporación de los metales Ni y Mo simultáneamente permite tener una dispersión mayor de ambos metales. Al parecer, se tiene una mejor dispersión de las especies de molibdeno cuando se tiene presente al níquel.
7. La dispersión de las especies oxidadas de níquel y molibdeno se incrementa con la incorporación de aluminio en el soporte MCM-41. Además, al impregnar el Ni y el Mo de manera simultánea en los soportes con aluminio, no se promueve la formación de molibdato de aluminio. El aluminio en los soportes MCM-41 es un factor importante para la interacción del níquel y el molibdeno con el soporte y para la dispersión de las especies de estos metales.
8. La actividad catalítica se ve favorecida con la incorporación de aluminio en el soporte. En general, en los catalizadores de Mo promovidos y no promovidos con Ni la incorporación de aluminio en el soporte incrementa la conversión total de DBT, en comparación con los catalizadores soportados en MCM-41 de sílice. Otro efecto observado es en los cambios en la selectividad de la reacción, a medida que se incrementa el contenido de aluminio el valor de la relación CHB/DFL es menor. Esto es, que la selectividad hacia la hidrodesulfuración directa es mayor en los catalizadores soportados en MCM-41 con aluminio.
9. En los catalizadores de Mo no promovidos, el alto contenido de aluminio propicia la formación de molibdato de aluminio provocando una disminución en la conversión de DBT y disminuyendo la función hidrogenante del catalizador.

10. Los catalizadores adicionados con fósforo resultan ser más activos que el catalizador soportado en MCM-41 de sílice. En este sentido, la promoción de la actividad es mayor cuando se adiciona primeramente el fósforo al soporte de sílice y posteriormente se impregnan los metales Ni y Mo en forma simultánea. La adición de fósforo modifica la selectividad de los catalizadores, de esta manera, el catalizador con mayor cantidad de fósforo resultó ser el más selectivo hacia la hidrodesulfuración directa.
11. Se puede decir que tanto el aluminio como el fósforo mejoran la dispersión de las especies metálicas en el soporte y de esta forma promueven el incremento en la actividad catalítica y favorecen la selectividad hacia la hidrodesulfuración directa.

CAPÍTULO VI
BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFIA

1. Beck J. S., *U.S. Patent* 5,057,296, 1991.
2. Beck J. S., Vartulli J. C., Roth W. J., Leonowicz M., Kresge C., Schmitt K., Chu C., Olson D., Sheppard E., McCullen S., Higgins J., Schlenker J., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834, (1992).
3. Corma A., *Chem. Rev.*, 97, 2373-2419, (1997).
4. Corma A., Fornes V., Navarro M. T. and Pérez-Pariente J., *J. Catal.*, 148, 569, (1994).
5. Kloetstra K. R. and H. van Bekkum, *J. Chem. Res. (S)*, 26, (1995).
6. Aufdembrink B. A., Chester A. W., Herbst J. A. and Kresge C. T., *U.S. Patent* 5,258,114, 1993.
7. Apelian M. R., Degnan T. F., Marler D. O. and Mazzone D. N., *U. S. Patent* 5,227,353, 1993.
8. Del Rossi, Hatzikos G., Huss A., *U. S. Patent* 5,256,277, 1993.
9. Girgis M., Tsao Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 386, (1996).
10. Corma A., Martínez A., Martínez-Soria V. and Monton J. B. J., *J. Catal.*, 153, 25, (1995).
11. Aguado J., Serrano D., Romero M., Escola J., *J. Chem. Soc., Chem Commun*, 725, (1996).
12. Corma A., Grande M., González-Alfaro, *J. Catal.*, 159, 375, (1996).
13. Sayari A., *Chemical Mater*, 8, 1840-1852, (1996).
14. Reddy J., Sayari A., *Appl. Catal. A*, 128, 231, (1995).
15. Gontier S., Tuel A., *J. Catal.*, 157, 124, (1995).
16. Beck S. J., Vartulli J., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1, 1, 76-84, (1996).
17. Delmon B., *Catalysis Letters*, 22, 1-25, (1993).

18. Zdrasil M., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100, 769, (1991).
19. Ledoux M. J., Kippelen C., Maire G., Szabo G., Goupyl J. and Krause O., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100, 873, (1991).
20. Göbölös S., Lacroix M., Decamp T., Vrinat M. and Breysse M., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100, 907, (1991).
21. Breysse M., Afonso J., Lacroix M., Portefaix J. L. and Vrinat M., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100, 923, (1991).
22. Yvan S., Lacroix M., Mirodatus C. and Breysse M., *J. Catal.*, 132, 253, (1991).
23. Xiao F. S., Xin Q. and Guo X. X., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 46, 351, (1992).
24. Boorman P. M., Chong K., Kidd R. A. and Lewis J. M., *Journal of Catalysis*, 128, 537-550, (1991).
25. Breysse M., Portefaix J. L. and Vrinat M., *Catalysis Today*, 10, 489-505, (1991).
26. Martin C., Martin Y., Rives V., Danyanova S. and Spojakina, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 54, 1, 203-208, (1995).
27. Crajé M. W. J., de Beer V. H. J. and Ven der Kraan, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100, 953, (1991).
28. Wachs Israel E., *Characterization of Catalytic Materials*, Butterworth-Heinemann, 1992.
29. H. Knözinger. In *Proc. 9th Int. Congress Catal.* (M. J. Phillips and M. Ternan, Eds.) The Chemical Institute of Canada, Ottawa, 20 (1988).
30. A. Jannibello and P. C. H. Mitchell, Second International Symposium on "Scientific Basis for the Preparation of Heterogeneous Catalysts", E2, Louvain-la-Neuve, Belgium, Sept 4-7, 1978.
31. A. Jannibello, S. Marengo, F. Trifiro and L. Villa, Second International Symposium on "Scientific Basis for the Preparation of Heterogeneous Catalysts", A5, Louvain-la-Neuve, Belgium, Sept 4-7, 1978.

-
32. S. Stanislaus, A. Asi-Habi and C. Dolona, *Appl. Catal.* 39,239 (1988).
 33. R. Prada-Silvy, Y. Romero, J. Guaregua and R. Galiasso, *Studies in Surface Science and Catalysis* "Preparation of Catalysts V", Elsevier Science Publishers B.V., 37 (1991).
 34. J.D. Colgan and N. Chomitz, *US Patent* 3.287.280, (1966).
 35. J. Cruz Reyes, M. Avalos-Borja, R. López-Cordero and A. López-Agudo, *Appl. Catal. A: General* 120, 147 (1994).
 36. M.A. Goula, Ch. Kordulis and L. Lycourghiotis, *J. Catal.* 133, 486 (1992).
 37. A. Morales, M.M. Ramírez de Agudelo, *Appl. Catal.* 12, 381 (1984).
 38. P. Atanasova and T. Halachev, *Appl. Catal.* 48, 295 (1989).
 39. O. Poulet, R. Hubaut, S. Kasztelan and J. Grimblot, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100, 857 (1991).
 40. C.W. Fitz and H.F. Rase, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22, 40 (1983).
 41. J.L.G. Fierro, A. López Agudo, N. Esquivel and R. López Cordero, *Appl. Catal.* 48, 353 (1989).
 42. J. Cruz Reyes, M. Avalos-Borja, R. López-Cordero and A. López-Agudo, *Appl. Catal. A: General* 120, 147 (1994).
 43. D. Chadwick, D. W. Aitchinson, R. Badilla-Ohlbaum and L. Josefsson, *Studies in Surface Science and Catalysis* "Preparation of Catalysts III", Elsevier Science Publishers B.V., 323 (1983).
 44. P. Atanasova, T. Halachev, J. Uchytíl and M. Kraus, *Appl. Catal.* 38, 235 (1988).
 45. S.Eijsbouts, L. van Gruijthuijsen, J. Volmer, V. H. J. de Beer and R. Prins, *Studies in Surface Science and Catalysis* "Advances in Hydrotreating Catalysts", Elsevier Science Publishers B.V., 79 (1989).
 46. S. M. A. M. Bouwens, J. P. R. Vissers, V. H. J. de Beer and R. Prins, *J. Catal.* 112, 401 (1988).
-

-
47. S. M. A. M. Bouwens, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer and R. Prins, *J. Catal.* 128, 559 (1991).
 48. J. A. R. van Veen, O. Sudmeijer, C. A. Emeis and H. de Wit, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1825 (1986).
 49. W. C. Cheng and N. P. Luthra, *J. Catal.*, 109, 163 (1988).
 50. J. A. R. van Veen, P. A. J. M. Hendriks, E. J. G. M. Romers, R. R. Andrea and A. E. Wilson, *J. Phys. Chem.*, 94, 5275-5282 (1990).
 51. R. Prada Silvy, P. Grange and B. Delmon, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 52, 233 (1989).
 52. S. M. A. M. Bouwens, R. Prins, V. H. J. de Beer and D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.*, 94, 3711 (1990).
 53. T. F. Hayden and J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 103, 366 (1987).
 54. C. Wivel, R. Candia, B. S. Clausen, S. Mørup and H. Topsøe, *J. Catal.*, 68, 453 (1981).
 55. Delmon B., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 88, 979-987, (1979).
 56. Candia R., Clausen B. S. y Topsøe H., *J. Catal.*, 77, 564-566, (1982).
 57. Harris S., *Polyhedron*, 5, 151-155, (1986).
 58. Ledoux M. J., Maire G., Hantzer S. y Michaux O., Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis, Calgary, 74-81, (1988).
 59. Michel Girgis J. and Gates Bruce, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2021-2038, (1991).
 60. Gates B. C., Katzer J. R. and Schort A. C. A., *Chemistry of Catalytic Process*, Mc Graw Hill, New York, 1979.
 61. P. Desikan and C. H. Amberg, *Canada Journal Chem.* 42, 843 (1964).
 62. C. N. Satterfield, M. Modell, J. F. Mayer, *AIChE J.*, 21(6), 1100-1107 (1975).
 63. S. H. Yang and C. N. Satterfield, *Journal of Catalysis*, 81, 168 (1983).
 64. G. Muralidhar, F. E. Massoth and J. Shabta, *Amer. Chem. Soc. Div. Pet. C. Prer.*, 27, 722 (1982).
-

-
65. H. Kawart, J. Katzer and J. Horgan, *J. Phys. Chem.*, 86, 2647 (1982).
 66. G. C. Hadjiloizou, Jonh B. Butt and Joshua S. Dranoff, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2503-2516 (1992).
 67. O. Franke, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff and A. Zukal, *Studies in Surface Science and Catalysis "Preparation of Catalysts VI"*, Elsevier Science Publishers B.V., 323 (1995).
 68. Brunauer S., Emmett P. H. and Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938).
 69. British Standard, 4539Ñ Part Y (1969).
 70. Deutsche Normen, DIN 66131, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach, Brunauer, Emmett and Teller (BET) (1973).
 71. Norme Française. Determination de l'aire massique (surface spécifique) des poudres par adsorption de gas. 11-621 (1975).
 72. American National Standard, ASTM D 3663-78 (1978).
 73. Barrett E. P., Joyner L. G. and Halenda P. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373, (1951).
 74. Castellan W. Gilbert, *Fisicoquímica*, Addison Wesley Iberoamericana, 1983.
 75. Y. Amenomiya and R. J. Cvetanovic, *J. Phys. Chem.*, 67, 144 (1963).
 76. G. Ehrlich, *Adv. Catal.*, 14:256 (1963).
 77. R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Adv. Catal.*, 17, 67 (1967).
 78. Y. Amenomiya, *Chem. Tech.*, 6:21 (1972).
 79. R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Adv. Catal.*, 17, 103 (1967).
 80. R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Catal. Rev.*, 6:21 (1972).
 81. Francis Delannay, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Marcel Dekker Inc., N.Y., 1984.
 82. Nag N. K. et al., *J. Catal.*, 57, 509-512 (1979).
 83. Houlla M. et al., *AIChE J.*, 24, 1015-1021 (1978).
-

-
84. Broderick D. H. and Gates B. C., *AIChE J.*, 27, 663-673 (1981).
 85. De Boer J. H. and Lippens B. C., *Journal of Catalysis*, 3, 38-43, (1964).
 86. Corma Avelino, Kan Qiubin, Navarro María, Pérez-Pariente J. y Rey Fernando, *Chem. Mater.*, 9 (10), 2123-2126, (1997).
 87. Maciver D.S., Tobin H. H. and Barth R. T., *J. Catal.*, 2, 485 (1963).
 88. Sedran U. A. and Figoli N. S., *Appl. Catal.*, 19, 317 (1985).
 89. Berteau P. and Delmon B., *Catalysis Today*, 5, 121-137 (1989).
 90. Kloetstra K. R., Zandbergen H. W., *Catalysis Letters*, 33, 157-163 (1995).
 91. Janicke M., Kumar D. and Stucky G. D., *Zeolites in Surface Science and Catalysis*, 84, 242-249 (1995).
 92. Luan Zhaohua, Cheng Chi-Feng and Zhou W., *J. Phys. Chem.*, 99, (1995).
 93. Borade Ramesh B. and Clearfield A., *Catalysis Letters*, 31, 267-272 (1995).
 94. Gryaznova Z. V., Lygin V. I., Seregina V. A. and Burdzhaniidze M. N., *Zh. Fiz. Khim.*, 52, 8, 2020 (1978).
 95. Akhverdiev R. B., Abad-zade Kh. I., Rustanov M. I. and Krylov O. V., *Kinetics and Catalysis*, 26, 2, 327-331 (1985).
 96. T. Klimova, D. Solís, J. Ramírez and A. López-Agudo, *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*, B. Delmon, G. F. Froment and P. Grange (Editors), Elsevier Sci., 373 - 376 (1999).
 97. Fournier J., Louis C., Che M., Chaquin P. and Masure D., *J. Catal.*, 119, 400 (1989).
 98. Che M., Figueras F., Forissier M., McAteer J., Perrin M., Portefaix J. L. and Pralraud H., *In Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis, The Chemical Society : London*, 1, 261 (1977).
 99. Jeziorowski H. and Knozinger H., *J. Phys. Chem.*, 83, 1166 (1979).
 100. Bartecki A. and Dembicka D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2907 (1967).
-

-
101. Asmolov C. N. and Krylov O. V., *Kinet. Katal.*, 11, 1028 (1970).
 102. Praliaud H., *J. Less-Common Met.*, 54, 387 (1977).
 103. Marcinkowska K., Rodrigo L., Kaliaguine S. and Roberge P. C., *J. Catal.*, 97, 75 (1986).
 104. Scheffer B., Molhoek P. and Moulijn A., *Applied Catalysis*, 46, 11-30 (1989).
 105. López-Cordero R., Lázaro J., García-Fierro J. and López-Agudo A., *Actas del XI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 563-570 (1988).
 106. Del Arco M., Carrazán S. R. G., Martín C. and Rives V., *J. Mat. Sci.*, 31, 1561-1567 (1996).
 107. Burch R. and Collins A., *Appl. Catal.*, 18, 389-400 (1985).
 108. Sun Yu, Yue Yinghong and Gao Zi, *Applied Catalysis A: General*, 161, 121 - 127 (1997).
 109. Oropeza García N. A., *Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos ordenados*, Universidad Nacional Autónoma de México, 1998.
 110. B.H. Wouters, T.H. Chen and P.J. Grobet, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 11419.
 111. S. Hitz and R. Prins, *J. Catal.*, 168, 194(1997).

APÉNDICES

TARJETAS
JOINT COMMITTEE OF POWDER DIFFRACTION STANDARDS

44-1159

Wavelength= 1.5405981

NiO		d(A)	Int	h	k	l
Nickel Oxide		2.4119	60	1	0	1
		2.0884	100	0	1	2
		1.4773	30	1	1	0
		1.4760	25	1	0	4
Rad.: CuK α λ : 1.540598 Filter: Ge Mono d-sp: Diff.		1.2585	14	1	1	3
Cut off: Int.: Diffract. 1/ICor.: 2.1		1.2062	9	2	0	2
		1.2046	4	0	0	6
Ref: Wies. S. Eysel W. Mineral.-Petrograph. Institut der Universitaet Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid. (1992)		1.0443	6	0	2	4
		.9588	4	2	1	1
		.9582	2	2	0	5
		.9576	2	1	0	7
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}m$ (166)		.9344	7	1	2	2
a: 2.9552(1) b: c: 7.2275(2) A: C: 2.4457		.9336	7	1	1	6
α : β : γ : 2: 3 $\bar{m}\bar{p}$:		.8528	7	2	1	4
		.8519	3	0	1	8
Ref: ibid.						

Dx: 6.808 Dm: SS/POM: F₁₅ = 13C(.0061 . 19)

Color: Pale green

Peak height intensity. Pattern taken at 22 C. CAS #: 1313-99-1. Sample obtained from Merck (puriss.). For better crystallization, annealed at 1300 C for 5 hours and quenched. Second cubic polymorph known (see 4-835). Bi O type. Silicon used as an internal stand. PSC: hR2. To replace 22-1189. Mwt: 74.70. Volume[CD]: 54.66.

05-0508

Wavelength = 1.5406

		d(A)				d(A)					
MoO3		Int:	h	k	l	Int	h	k	l		
Molybdenum Oxide		6.93	34	0	2	0	1.504	5	2	6	0
		3.81	82	1	1	0	1.477	10	2	5	1
		3.483	61	0	4	0	1.443	12	0	6	2
Molybdate, syn		3.260	100	0	2	1	1.435	12	1	9	0
Rad.: CuK α 1	λ : 1.5405	3.006	13	1	3	0	1.400	5	2	7	0
	Filter: Ni	2.702	19	1	0	1	1.386	5	0	10	0
	Beta	2.655	35	1	1	1	1.352	6	2	0	2
	d-sp:	2.607	6	1	4	0					
Cut off:	Int.: Diffract.	2.527	12	0	4	1					
	I/leor.:	2.332	12	1	3	1					
Ref: Swanson, Puyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, III, 30 (1954)		2.309	31	0	6	0					
Sys.: Orthorhombic	S.G.: Pbnm (62)	2.271	18	1	5	0					
a: 3.962	b: 13.858	2.131	9	1	4	1					
c: 3.687	A: 0.2859	1.996	4	1	6	0					
C: 0.2668		1.902	13	2	0	0					
α :	β :	1.860	17	2	1	0					
	γ :	1.849	21	0	0	2					
Ref: Ibid.		1.821	11	2	3	0					
		1.771	5	1	7	0					
Dx: 4.710	Dm:	1.756	5	1	6	1					
	SS/FOM: F ₃₀ = 58(.0114 : 45)	1.733	17	2	1	1					
Color: Park gray metallic		1.693	5	2	2	1					
Pattern taken at 26 C. Sample from Merck Chemical Company.		1.663	13	1	1	2					
Spectroscopic analysis: <0.1% Al, Co, Mn, Si; <0.01% Fe; <0.001% Cu, Mg; <0.0001% Ca. Merck Index, 8th Ed., p. 699. Color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 329. Mo O3 type. PSC: oP16. To replace 1-706 and 5-506. Mwt: 143.94. Volume[CD]: 202.99.		1.631	13	0	4	2					
		1.597	15	1	7	1					
		1.587	6	1	6	0					
		1.582	18	0	8	1					

10-0339

Wavelength= 1.5405

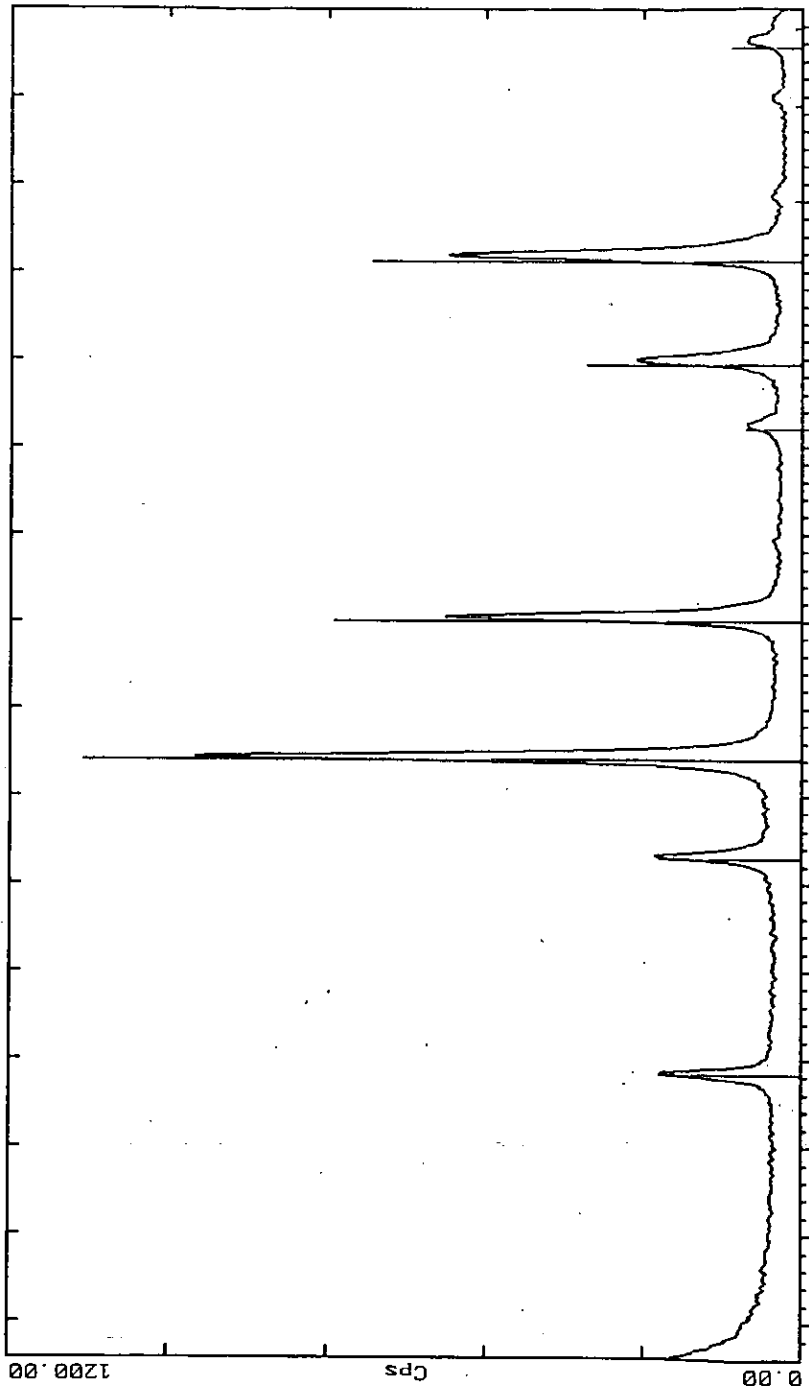
NiAl ₂ O ₄		d(A)	Int	h	k	l
Nickel Aluminum Oxide						
		4.65	20	1	1	1
		2.846	20	2	2	0
		2.427	100	3	1	1
		2.013	65	4	0	0
		1.6415	8	4	2	2
		1.5485	30	5	1	1
		1.4232	60	4	4	0
		1.3601	<1	5	3	1
		1.2739	<1	6	2	0
		1.2274	10	5	3	3
		1.2134	<1	6	2	2
Sys.: Cubic		S.G.: Pd3m (227)	1.1613	8	4	4
a: 8.048		b:	c:	A:	C:	
				1.0753	4	6
				1.0476	12	7
				1.0061	8	8
Ref: ibid.				.9291	8	7
				.8998	8	8
				.8214	16	8
Dx: 4.502		Dm:	SS/FOM: F ₁₆ = 28(0.021 . 30)			
sc:		wp: 1.825	sr:		Sign: 2V:	
Ref: ibid.						

Color: Blue
 Pattern taken at 25 C. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA, by heating coprecipitated hydroxides at 1300 C. Spectroscopic analysis showed <1.0% Na; <0.1% Co, Si; <0.01% Cr, Fe, Mg; <0.001% Ca, Mn. PSC: cF56. Mwt: 176.68. Volume[CD]: 521.27.

				d Å	Int.	h k l		
Al (H ₂ O)								
2 4 3								
Aluminum Molybdenum Oxide				6.28	12	2	0	0
				5.68	20	1	1	1
				4.26	45	1	0	2
				4.01	60	0	2	1
				3.84	50	1	1	2
Rad: CuKα	Lambda: 1.5418	Filter: Ni	d-sp:	3.82	60	1	2	1
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:		3.79	100	3	1	0
Ref: Goldish, Union Oil Research Center, Brea, California, USA, Private Communication				3.67	14	2	0	2
				3.64	8	2	2	0
				3.50	30	3	1	1
Sys: Orthorhombic								
a: 12.552	b: 8.935	S.G.: Pbcn (60)						
A:	B:	C: 9.044	A:					
Ref: Ibid.		C:	Z: 4	C:				
			mp:	3.39	60	2	1	2
				3.18	30	0	2	2
Dx: 3.495 Da: SS/POH: F19=45(.016,26)				3.14	12	4	0	0
				3.08	6	1	2	2
				3.07	6	3	0	2
ea:	nuB:	ey:	Sign:	2V:				
Ref:					2.902	30	3	1
				2.836	10	2	2	2
				2.814	2	4	1	1
				2.786	14	1	1	3
Prepared from aluminum nitrate and ammonium molybdate at 800 C. C.D. Cell:								
a=9.044, b=12.552, c=8.935, a/b=0.7205, c/b=0.7118, S.G.=Pnca (60). PSC: oP68.								
To replace 20-34. Wgt: 533.78. Volume[CB]: 1014.30.								

Strong lines: 3.79/1 4.01/6 3.82/6 3.39/6 3.84/5 4.26/5 3.50/3 3.18/3
 2.5 2.2 2.3 2.4 2.5 2.6

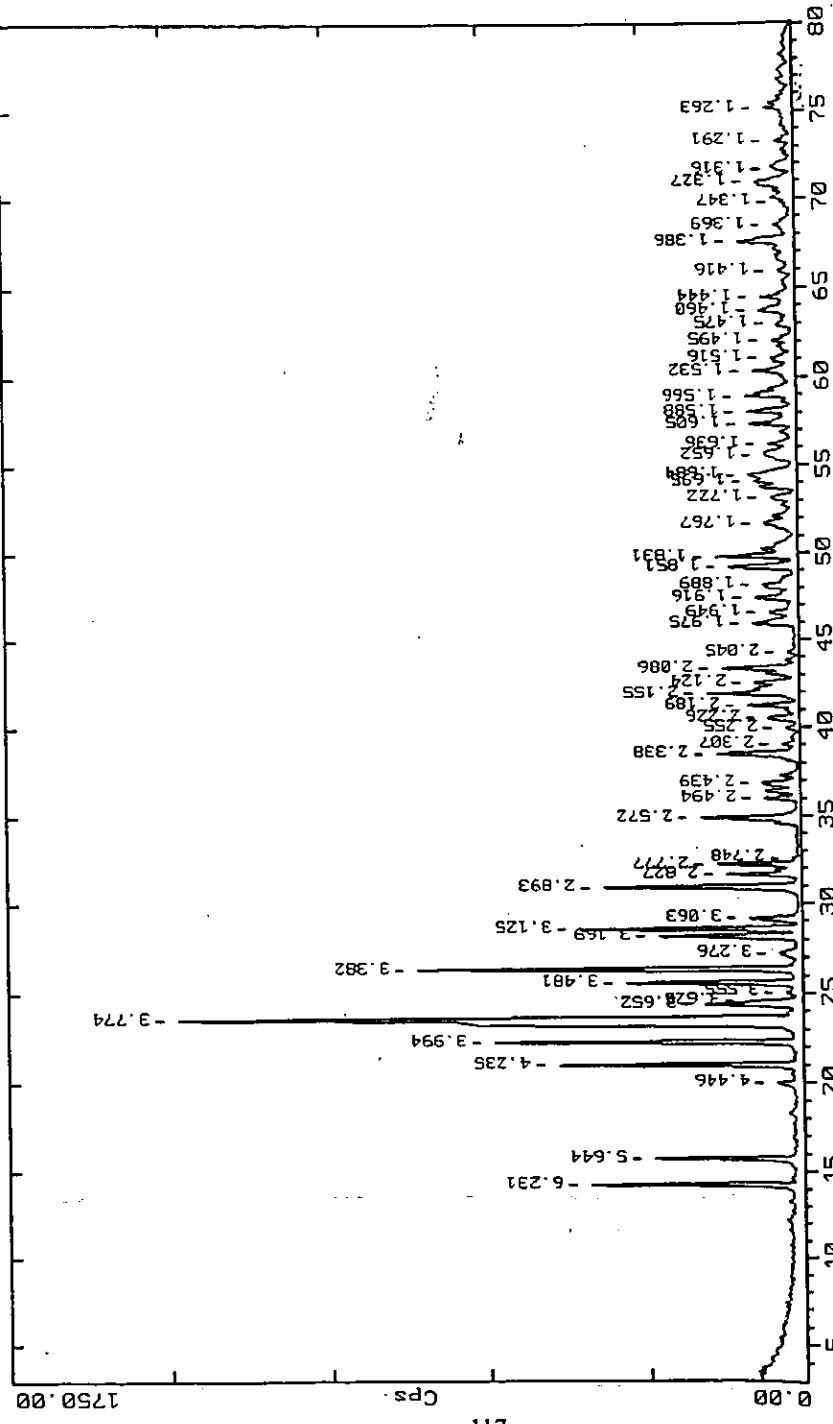
Z-Theta - Scale



5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75
C:\USERDATA\NIAL204.RAW NIAL204 35K30M 2.2.06 (CT: 1.2s, SS:0.0200g, WL: 1.5406Ao)
10-0339 * NiAl2O4 Nickel Aluminum Oxide (WL: 1.5406Ao)

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, MEXICO 13-Nov-2000 16:50

2-Theta - Scale

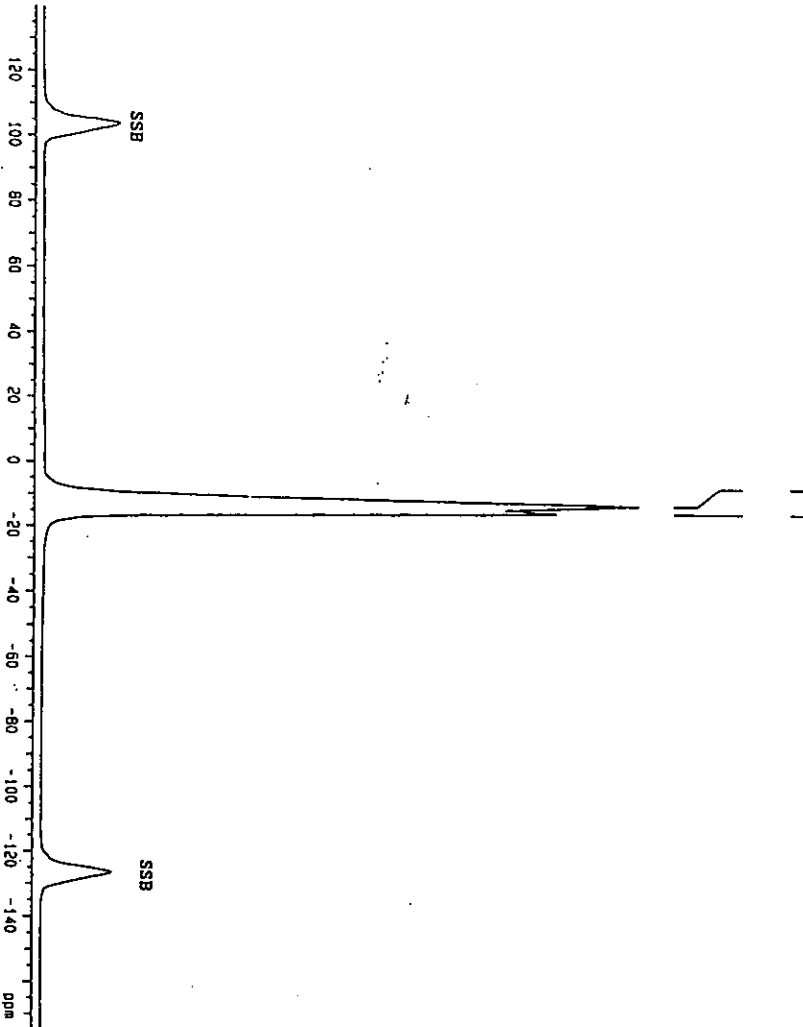


C:\USERDATA\ALZM004. RAW ALZM004 35K30M 2,2,06 (CT: 1.0s, SS:0.030dg, WL: 1.5406Ao)

ESPECTRO ^{27}Al MAS-NMR DE MOLIBDATO DE ALUMINIO

27Al MAS a 9 MHz
 Al2(NO3)3
 Temperatura ambiente
 ASX300

- 12.0137
 - 14.4513



TD	18034
NS	534
DS	0
SM	12787.426 DDM
SMH	1000000.00 Hz
FM	1280000.00 Hz
AQ	0.090 sec
DM	0.500 usec
DE	14.000 usec
DR	12
SFO1	78.20 MHz
BF1	78.21 MHz
O1	-8176.44 Hz
SFO2	0.00 MHz
BF2	300.13 MHz
O2	200.00 Hz
RO	0.000 sec
PH	0.00 usec
AUNK	au_29
PULPROG	soliojyc
NUCLEUS	27Al
DECNUC	o11
SI	65536
SR	-5704.53 Hz
HZDPT	15.26 Hz
SMJD	1000000.000 ppm
SSB	0
LB	1.00 Hz
GB	0.00 Hz
PHCO	-205.44 degrees
PHC1	295.40 degrees
ABSFC1	6361.902 ppm
ABSFC2	-6425.120 ppm
MDX	EM