

00521
69

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

"CATALIZADORES DE
HIDRODESULFURACION NiMo/MCM-41
MODIFICADOS CON FOSFORO"

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JOSE MANUEL HERRERA
ALONSO



MÉXICO, D.F.



2003

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado

Presidente	Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo
Vocal	Prof. Jesús Gracia Fadrique
Secretario	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
1er Suplente	Prof. María Cristina Torres Lomeli
2do. Suplente	Prof. Pedro Roquero Tejeda

Lugar donde se desarrollo la tesis:

Laboratorio 225, Conjunto "E" Facultad de Química
UNICAT, Departamento de Ingeniería Química
UNAM

Asesor de Tesis:



Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Sustentante:



José Manuel Herrera Alonso

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Dedicatorias

A mi Papá, Por darnos todo y ser la mejor figura a seguir. Pa, por siempre quererme, ayudarme y tratar de estar cerca del mas difícil de sus hijos. Yo se que no soy como mis hermanos y que nunca voy a llenar su lugar, pero siempre te he querido y trato de ser mejor para no defraudarte.

A mi Mamá, por estar siempre ahí, siendo el pilar de la familia. Por ser la referencia de amor de sus hijos. Te quiero mucho Ma.

A mi hermana Margarita (Q). Porque siempre has sido esa persona que lo puede todo y por enseñarme esa gran dedicación y cariño. Gracias mi Q, por ser mi amiga cuando nadie lo era y siempre lo serás.

A mi hermano Rafael (Rey). Porque siempre fuiste el mas duro, pero con un enorme corazón; por protegerme y no dejarme ser uno mas. Rey cada día te admiro y quiero mas.

A mi tía Nena por siempre querernos, y pensar siempre en nosotros.

A mi tía Chivis, porque muy a tu manera de ser, nos quieres y mucho.

A Manuel, porque no nada mas eres mi cuñado, eres uno mas de la casa.

A Mi Andie. Merci ma Ravie, tu fais toujours ma vie en rose.

A mis abuelitos Lita, Toli , Josefá y Víctor , Gracias, donde quiera que estén.

A las dos grandes familias, a los Alonso y los Herrera.

A mi Chimbo y a mi Canela.

A Luis, José Arturo y Marcos, porque siempre han estado ahí para ser mis amigos, durante juegos, broncas, gustos, todas las cosas, los he aprendido a querer y respetar mucho.

A Poncho, por ser mi inseparable compadre y amigo.

A Mauricio (chiquillo), aunque a veces eres medio egoísta, pero encuentras la manera de ser siempre mi amigo.

A Wendy (Iiqui) y Elisa (calabazín), siempre me estaban molestando para que entrar a clase. Siempre las voy a querer mucho, porque estuvieron ahí conmigo en todas las épocas y en todo. Gracias.

A Anel, Flaca gracias por ser mi apoyo en todo y porque siempre estarás en mi corazón.

A Elisa (Eriza), por ser mi amiga, a pesar de la distancia siempre has sido especial.

A Gaby y Víctor (Sayayo) A mis maestros extraoficiales, gracias por ser siempre muy inteligentes y ser mis amigos. Gracias (también por los apuntes).

A, Toña, Pilar, Adriana, Janina, Ethel, Lalo Villegas y Andres, porque siempre tenían un sonrisa y por siempre ser genuinos. Gracias por tratar de hacerme alguien mejor.

A José Ángel (Chorejas), Santiago (Tamalote), Santiago (Santi), y Rodolfo (Biscá) Toño, aunque algunos ya no estan, siempre me hicieron ver la escuela como mi casa y por tener la oportunidad de conocerlos y de ser amigos.

A Javier e Israel, porque todos esos días en el laboratorio me dieron la oportunidad de conocerlos y encontrar gente muy valiosa. Gracias.

A Mónica, gracias por haber estado ahí en el momento más difícil.

Este trabajo tiene una dedicatoria especial a Mi amiga Carol y a mi tío Álvaro, porque siempre me tuvieron en un alta estima y siempre me apreciaron. Gracias, se que están allá arriba.

Agradecimientos

A la Dra. Tatiana Klimova, por apoyarme siempre, tomarse el tiempo en explicarme y por ser siempre una excelente persona. Gracias Dra..

A Dora y Felipe, porque siempre me hicieron el rato en el laboratorio un momento especial.

A la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna por su colaboración en la realización de los análisis de Rayos X

Al I.Q. Iván Puentes Lee por su colaboración en la realización de los análisis de HRTEM, SEM-EDX.

Al laboratorista Guillermo Costilla Morales por su colaboración en el montaje de los equipos con los que se llevaron a cabo las pruebas experimentales.

A la Dra. Aida Gutiérrez Alejandre por su colaboración en las pruebas de DRS

Al proyecto de CONACYT 51215-U por el apoyo económico

Y por supuesto a la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, por brindarme un lugar dentro de ella, por siempre tener los mejores maestros, por enseñarme que existe toda una gama de grises en la vida y porque cada día confirmamos que somos la máxima casa de estudio del país. Como no te voy a querer si mi sangre es azul y mi piel dorada.

It's okay, we've all seen better days
It's okay, you don't have to run and hide away
It's okay
It's okay, yeah we love you anyway....
This is my chance, this is my life
And my opening hour
This is my choice, this is my voice
There may be no tomorrow
This is my plea, this is my need
This is my time for standing free
This is my step, this is my depth
In a world demanding of me
But it's okay.....

Dead Moon

... el hombre es responsable de lo que es. El hombre nace condenado a ser libre... libre,
porque una vez echado al mundo, es responsable de todo lo que hace.

Jean Paul Sartre

When he was six he believed that the moon overhead followed him
By nine, he had deciphered the illusion, trading magic for fact
No tradebacks...
So this is what it's like to be an adult

Eddie Vedder

6

INDICE

1. Introducción.....	1
2. Objetivos.....	3
3. Antecedentes.....	5
4. Marco Teórico	
4.1 Métodos de Caracterización	
4.1.1 Fisisorción de N ₂	13
4.1.2 Difracción de Rayos X Método de Polvos.....	20
4.1.3 Desorción a Temperatura Programada (TPDA).....	23
4.1.4 Reducción de Temperatura Programada (TPR).....	28
4.1.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Visible (DRS).....	29
4.1.6 Microscopía SEM-EDX.....	32
4.2 Catalizadores.....	32
4.2.1 Preparación de los Catalizadores.....	35
4.3 Evaluación de la Actividad Catalítica	
4.3.1 Metodología Experimental.....	36

4.3.1.1	Peso del Catalizador.....	36
4.3.2.1	Sulfuración del Catalizador.....	37
4.3.2.3	Condiciones de Reacción.....	37
5. Resultados y Discusión		
5.1	Fisisorción de N ₂	
5.1.1	Soportes.....	39
5.1.2	Catalizadores.....	41
5.2	Difracción de Rayos X de Polvos	
5.2.1	Soportes Catalíticos.....	45
5.2.2	Catalizadores.....	47
5.3	Espectroscopía de Refelectedancia Difusa UV-Visible (DRS)	
5.3.1	Espectroscopía de Refelectedancia Difusa UV-Visible (DRS) para catalizadores	49
5.4	Desorción de amoniaco a Temperatura Programada (TPDA)	
5.4.1	Desorción a Temperatura Programada (TPDA) para soportes.....	52
5.5	Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	56
5.6	Actividad Catalítica	
5.6.1	HDS de Dibenzotiofeno (DBT).....	62
5.6.2	HDS de 4,6 Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).....	68

5.7	Microscopía SEM-EDX.....	76
5.8	Caracterización de Catalizadores sulfurados por HRTEM.....	77
6	Conclusiones.....	80
7	Bibliografía.....	83
8	Apéndice.....	87

1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo con la teología Judeo-Cristiana, Satán se personificó con el concepto del mal. Se tenía la creencia de que Satán fue castigado y enviado al reino del inframundo, el cual estaba constituido de una serie de anillos. De acuerdo con el relato de Dante, estos anillos estaban divididos con respecto a la severidad de los pecados. Un lago de fuego rodea uno de los anillos del infierno; el cual está constituido de azufre hirviendo, este solo puede ser atravesado con la barca de Flegias[1]. Con relación a esto también encontramos pasajes de la Biblia del libro de revelaciones 14:10 obtenemos el siguiente texto:

“Le castigaré con la peste y la sangre, haré caer una lluvia torrencial, granizos, fuego y AZUFRE, sobre él, sobre sus huestes y sobre los numerosos pueblos que van con él.” [2]

En relación con el texto anterior se puede hacer un paralelismo con la situación que se vive en nuestros días, actualmente la presencia del azufre en los combustibles es un grave problema ambiental. El dióxido de Azufre (SO_2) pertenece a la familia de los gases de óxidos de azufre (SO_x). Estos gases se forman cuando los combustibles que contienen azufre son quemados, y durante la fundición de metales para procesos industriales.

Las altas concentraciones de SO_2 pueden causar un problema respiratorio temporal para niños asmáticos, así como para adultos que se encuentren realizando actividades al aire libre. Una exposición moderada de estos individuos a la presencia de SO_2 puede causar una reducción en las actividades pulmonares, como de falta de aire, dolor de pecho.

chillidos por parte de los pulmones. Cuando se está expuesto al SO_2 por periodos largos se presentan problemas mayores, como problemas cardiovasculares, alteraciones en las defensas de los pulmones.

Además de los riesgos de salud, existen riesgos ambientales, por la presencia de SO_2 ; ya que el SO_2 y los óxidos de Nitrógeno (NO_x) son los precursores principales de la lluvia ácida, la cual tiene un aspecto negativo en todos los ecosistemas. Así la presencia de SO_2 afecta a la vegetación de nuestro planeta, pues disminuye tanto el crecimiento de las plantas como la variedad de especies. El SO_2 puede acelerar la corrosión natural de artefactos que ha producido el hombre, como edificios, cortinas de metal, zinc, etc. Haciendo una suma de todos los efectos malignos, aún cuando se tuviera una legislación adecuada para la protección ambiental, estamos obligados a estudiar prontamente la transformación del azufre en material inocuo, o no vamos a tener que esperar la muerte para ver el infierno.

La responsabilidad que corresponde al ser humano y a la industria de la refinación hoy en día, es encontrar una solución a estos problemas de una manera económica y eficiente. La tesis que aquí se presenta, aborda el tema de la eliminación de azufre en el petróleo y presenta una alternativa para mejorar los catalizadores convencionales (Níquel, Molibdeno) mediante el uso de nuevas sustancias (Fósforo).

2. OBJETIVOS

El objetivo que se trazó para este trabajo de investigación fue el siguiente:

- ❖ Examinar, evaluar y comparar, el efecto que tiene la adición de diferentes cantidades de Fósforo en las propiedades y comportamiento de catalizadores NiMo soportados en MCM-41.
- ❖ Determinar si la adición de fósforo beneficia o perjudica la reacción de Hidrodesulfuración (HDS).
- ❖ Optimizar la concentración de Fósforo en los catalizadores.

Para poder alcanzar el objetivo planteado, se realizaron las siguientes actividades:

A) Caracterización de los precursores catalíticos, mediante los siguientes métodos:

1. Fisisorción de N_2
2. Acidez Superficial (TPD de Amoniaco)
3. Difracción de Rayos X de polvos y de ángulos bajos (DRX)
4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)

B) Preparación los catalizadores NiMo/X%P-MCM-41 por el método de impregnación incipiente, así mismo la caracterización por los siguientes métodos:

1. Fisisorción de N_2
2. Espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa (DRS)
3. Difracción de Rayos X de polvos

4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)
 5. Reducción a Temperatura Programada (TPR)
 6. Microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) de catalizadores sulfurados.
- C) Evaluación de la actividad catalítica de nuestros catalizadores con diferentes sustratos, los cuales son:
1. Dibenzotiofeno (DBT)
 2. 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT)

3. ANTECEDENTES

La finalidad de la Hidrodesulfuración es la de eliminar el azufre de una molécula que la contenga, haciéndola reaccionar con Hidrógeno, para producir H_2S . El interés en la hidrodesulfuración del gasoleo ha ido en aumento debido a las restricciones ambientales con respecto a los niveles de azufre en los combustibles. Actualmente la concentración máxima permisible en la gasolina es de 500 ppm; fue establecida en 1996 en los Estados Unidos de América, así mismo esta norma se adoptó en 1997 en Japón. En la actualidad la Unión Europea ha propuesto reducir este nivel a 50 ppm, para el año 2005 [13]. Esta meta representa un reto para la industria de la refinación, debido a que los productos que contienen azufre presentan baja reactividad y son sensibles a la inhibición por parte de algunos productos y sustratos sobrantes. En estos puntos radica la importancia de la identificación, entendimiento y estudio de los compuestos que se encuentran en el gasoleo para poder rectificar los efectos inhibidores, así como una mejor comprensión de la reactividad de estas moléculas. La presencia de compuestos que contienen azufre en el petróleo es un problema importante. Porque producen envenenamiento de los diferentes catalizadores que se usan en la industria y causa que los productos derivados del petróleo tengan olores y características indeseables, amén del problema ambiental que producen las emisiones de SO_2 formado durante la combustión de derivados de petróleo.

La hidrodesulfuración de productos que contienen azufre así como el desarrollo de catalizadores con mayor número de sitios activos; representan un verdadero desafío para la industria de la refinación.

El azufre que se encuentra en combustibles tales como diesel y gasolina, está contenido en compuestos orgánicos. Se han identificado 60 diferentes compuestos que son derivados de los benzotiofenos y dibenzotiofenos.

La meta principal de toda persona que trabaja en el ámbito de la refinación es la de obtener un combustible libre de azufre. Esta es asequible, pero tiene un alto costo en términos de la calidad de la gasolina, así como económico. La dificultad de obtener una desulfuración completa se debe a la presencia de productos resistentes al proceso, como es el 4,6-dimetildibenzotiofeno.

La Hidrodesulfuración o HDS es un proceso que se utiliza ampliamente en todo el mundo y ha sido utilizado por más de 60 años. En 1835, Berzelius acuñó el término *Catalisis*, para describir la influencia de ciertas sustancias en diferentes reacciones. Berzelius afirmó que estas sustancias despertaban el potencial de reacción entre diferentes sustancias, que bajo condiciones normales no reaccionarían en ausencia del catalizador.

Un catalizador se puede definir de la siguiente manera:

“Un catalizador es una sustancia que afecta la rapidez o la dirección de una reacción química, pero que no se consume de manera apreciable.”

De la definición anterior cabe aclarar los siguientes puntos:

1. El catalizador puede aumentar o disminuir la rapidez de reacción.
2. Puede influir en la dirección o selectividad de la reacción.

3. La cantidad de catalizador consumido por la reacción es despreciable en comparación con el consumo de los reactivos.

Así mismo cabe aclarar que un catalizador NO puede cambiar el equilibrio impuesto por la termodinámica. El término de Promotor se usa en un sentido más general para referirnos a una sustancia que cuando se añade en pequeñas cantidades al catalizador imparte una mejor actividad, selectividad y/o estabilidad. El promotor ayuda a la catálisis de diferentes maneras, ya que cuando el promotor se encuentra solo, tiene poca o nula actividad catalítica.

Los promotores se puede clasificar en dos categorías:

1. Promotores Texturales.
2. Promotores Estructurales.

Los promotores Texturales tienen un efecto físico, y los promotores Estructurales tienen un efecto químico [5]. Existen diferentes maneras de diferenciar los tipos de promotores, algunas maneras son:

- ❖ La energía de Activación de la reacción se puede alterar.
- ❖ Las isoterms de adsorción se pueden ver alteradas.

Los siguientes efectos no se presentan en los promotores texturales.

El área superficial y la porosidad son propiedades importantes en la campo de la catálisis heterogénea y del diseño de catalizadores. Un aspecto crucial para un catalizador sólido es el área superficial, ya que ésta determina la accesibilidad a sitios activos y en muchas ocasiones está relacionada con la actividad catalítica. La arquitectura de los poros se ha

vuelto importante para la catálisis heterogénea porque es objeto de estudio en los Fenómenos de Transporte y puede gobernar la selectividad de las reacciones catalizadas. Por lo cual propiedades como el volumen de poro y la distribución del tamaño de poro son parámetros esenciales. En la actualidad el tamaño de poro y la distribución son objetivos en los diseños de catalizadores [6].

Los poros se clasifican de la siguiente manera [11]:

- ❖ Microporos < 2nm
- ❖ Mesoporos 2-50nm
- ❖ Macroporos > 50nm

Los soportes catalíticos deben ser elegidos de acuerdo a las necesidades de la reacción.

Algunas de las características de los soportes se enumeran a continuación:

1. Inerte, respecto a las reacciones indeseables.
2. Propiedades mecánicas deseables (Como resistencia mecánica, dureza, etc).
3. Estable en las diferentes condiciones de operación (reacción).
4. Área superficial deseada.
5. Porosidad, que incluye tamaño de poro promedio y distribución de volumen de poros.
6. Costos Bajos.

Carberry [7], nos dice, que el soporte no se tiene que suponer inerte en el proceso catalítico, ya que puede aportar al catalizador ciertas propiedades (estado de oxidación y

valencia para interaccionar ventajosamente con el agente activo) y así mismo puede exhibir la habilidad para adsorber reactivo y/o especies atómicas disociadas por los catalizadores.

En años recientes se han creado muchas nuevas familias de materiales y, en particular, materiales mesoporosos, que están compuestos de silicatos, a los cuales se les dió el nombre de M41S. Un miembro de esta familia es el MCM-41, el cual se caracteriza por tener arreglos hexagonales de poros, que a su vez forman estructuras tubulares, con tamaños uniformes que van desde 1.5 nm hasta 10 nm; las paredes de estas estructuras son amorfas, y su espesor puede variar dependiendo de las condiciones de síntesis. Cabe aclarar que el diámetro de este material se puede ajustar gracias a diferentes métodos [8]. El término MCM viene de "Mobile Crystalline Material". Regulando el tamaño de los poros de este material se ha podido controlar la difusión de moléculas al interior del material. Esto es importante en el ámbito de la catálisis, ya que se puede tener un mayor número de sitios activos accesibles, lo cual tiene como consecuencia una mayor actividad catalítica y capacidad de adsorción. Para la formación de este tipo de material se ha propuesto el mecanismo de patrones de cristales líquidos [9]. Gracias al uso de microscopía para la caracterización de estos materiales se ha podido observar la formación de patrones hexagonales, como el que se presenta en la figura 2.1, lo cual nos habla de la periodicidad que existe en estos materiales.

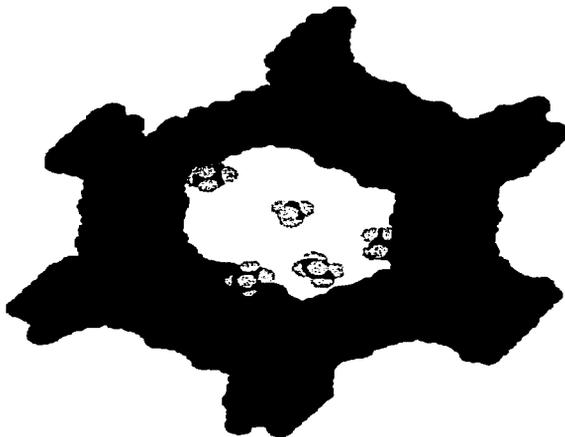


Figura 2.1 Estructura de MCM-41

El mecanismo de patrones de cristales líquidos propone la condensación del silicato alrededor de las micelas formadas por el tensoactivo iónico. Es el efecto dominante para la formación de estas estructuras; debido a que la estructura se define gracias a la organización de las moléculas del tensoactivo, en micelas de cristal líquido, lo que da una formación de patrones o estructuras que se ven en el MCM-41. La sílice forma paredes inorgánicas entre estas micelas [10].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

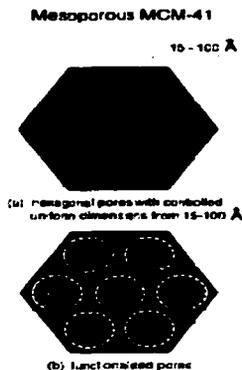


Figura 2.2 Formación del material MCM-41 gracias a Micelas

En el trabajo que aquí se reporta los catalizadores estuvieron constituidos por 3 componentes principales:

- ❖ Soporte (MCM-41)
- ❖ Catalizador (Molibdeno)
- ❖ Promotor (Níquel)

Se ha podido observar que al trabajar con MCM-41 de SiO_2 puro como soporte, no favorece la dispersión de las fases activas (Níquel y Molibdeno); para mejorar sus propiedades de dispersión se utilizan elementos, como Boro, Fluor y Fósforo. En este

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

caso el estudio a llevar a cabo es acerca del efecto que tiene la adición de fósforo en el catalizador NiMo/MCM-41.

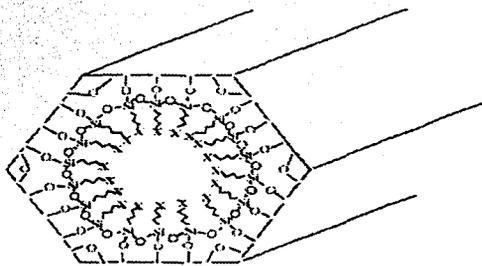


Figura 2.5 Material MCM-41 de SiO_2 [41]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4. MARCO TEÓRICO

4.1 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Los métodos de caracterización en nuestro estudio fueron muy importantes, ya que con estos métodos se pudieron observar las diferentes propiedades de los catalizadores y de cómo estos parámetros pueden llegar a afectar las reacciones que se estudiaron.

4.1.1 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Con este método de caracterización podemos obtener información acerca de las propiedades texturales de los soportes y a su vez de los catalizadores. Los datos que podemos obtener mediante este método son:

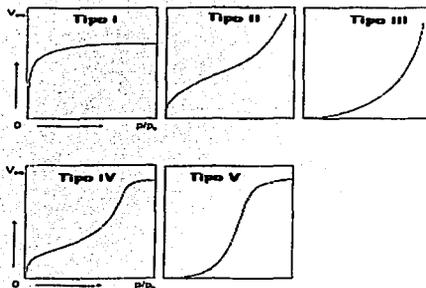
- ❖ Área Específica
- ❖ Volumen de Poros
- ❖ Distribución del Diámetro de Poros.

Este método de caracterización se constituye de 2 etapas, las cuales son:

- ❖ Desgasificación de las Muestras
- ❖ Medición de las Cantidades Adsorbidas y Desorbidas de N_2 .

La información inicial que arroja el método de fisisorción es la isoterma que se obtiene. Brunauer definió 5 diferentes tipos de isotermas. La isoterma de tipo IV es la isoterma típica de los materiales mesoporosos. Una característica importante es el aumento del volumen adsorbido a valores altos de P/P_0 . La forma característica de la isoterma de tipo

IV es resultado de la cobertura superficial de las paredes del mesoporo y del llenado de los poros.



Isotermas propuestas por Brunauer [6]

Para el análisis e interpretación de los resultados, se utilizó el método de BET (Brunauer, Emmett y Teller) [14]. Este método nos habla acerca de la adsorción física que se llevó a cabo. La adsorción que se plantea en este método es en multicapas. El método de BET nos dice que las fuerzas de interacción de las moléculas del gas son iguales a las fuerza correspondientes a condensación de vapores. Langmuir había postulado, que la superficie donde se llevaba a cabo la adsorción era homogénea y que solo se relacionaba con la primera capa que estaba en contacto con el gas. La ecuación de BET nos dice que no hay un límite en el número de capas que pueden adsorber el gas. Desde el punto de vista experimental la ecuación de BET, es fácil de utilizar y los

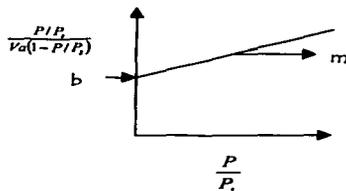
resultados que arroja son considerablemente consistentes. La ecuación se ha convertido en un estándar para las determinaciones prácticas de las áreas superficiales, cuando se utiliza nitrógeno como adsorbente. La precisión del método, así como su reproducibilidad, es una de las razones por las cuales este método se utiliza de una manera muy amplia.



La ecuación de BET la podemos expresar de la siguiente manera:

$$\frac{P/P_2}{V_a(1 - P/P_2)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)}{cV_m} \left(\frac{P}{P_2} \right) \quad (1)$$

Donde podemos trazar:



Donde:

$$m = \frac{c-1}{cV_m}$$

$$b = \frac{1}{cV_m}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la gráfica y las ecuaciones anteriores tenemos:

V_a = Volumen de gas adsorbido a la presión P en condiciones STP.

V_m = Volumen de gas que se necesita para cubrir la superficie con una monocapa a condiciones STP.

P_s = Presión de saturación del adsorbato

c = Es una constante que depende de la temperatura. Esta constante se puede expresar de la siguiente manera:

$c = K_1/K$; en esta ecuación K_1 es la constante de equilibrio de adsorción de la primera capa y K es la constante de licuefacción.

ÁREA ESPECÍFICA

De la información que se obtuvo mediante la utilización de la forma lineal de la ecuación de BET pudimos obtener el área específica de los catalizadores y soportes usando la fórmula (2):

$$A = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad (2)$$

Donde:

A = Área específica en m^2/g

σ = Área transversal de la molécula de nitrógeno ($16.2 \cdot 10^{-20} m^2/molécula$ o $16.2 \text{ \AA}^2/molécula$) a la temperatura de N_2 líquido.

N_a = Número de Avogadro, $6.022 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol

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

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

Se puede reorganizar la ecuación (2) con los datos conocidos para N_2 , por lo cual se obtiene la ecuación (3):

$$A = \frac{4.35}{\left(\frac{1-c}{V_m c}\right) + \left(\frac{1}{V_m c}\right)} \quad (3)$$

DISTRIBUCIÓN DEL DIÁMETRO DE POROS

Los poros, para un fin práctico, los podemos considerar como un arreglo de cilindros que tienen diferentes radios, y orientaciones. La distribución de poros es un tema de interés, ya que nos permite hacer una predicción acerca de la efectividad del transporte difusivo que impera en nuestro catalizador poroso. Muchas veces los datos que tenemos acerca de la distribución de poros dependen del método de interpretación que usamos. Si los poros varían sustancialmente en tamaño, un radio promedio no permitirá representar adecuadamente las características de difusión en la estructura. Existen dos métodos por los cuales se pueden determinar la Distribución de Diámetros de Poros.

Estos métodos son:

- ❖ Adsorción-Desorción de Nitrógeno
- ❖ Penetración de Mercurio

El método que se utilizó en este caso, fue el de Adsorción - Desorción de Nitrógeno.

La cantidad de gas adsorbido o desorbido como función de la presión relativa nos da la manera más común para determinar la distribución de poros. El principio mediante el cual funciona este método, es la presión a la cual el vapor va a condensar depende de la curvatura del menisco del líquido condensado en los poros, el cual depende del diámetro del poro. La ecuación de Kelvin relaciona la variación de la presión de vapor con el radio de superficies curvas en el capilar de un tubo cerrado. Es la curvatura para una superficie de dos dimensiones.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma \omega \cos\alpha}{RT \rho r_k} \quad (4)$$

De la ecuación (4) se puede hacer la siguiente consideración:

Un sólido poroso en contacto con un vapor a una presión P/P_0 , con el vapor mojando la superficie como lo hace el nitrógeno, y se tiene un valor de $\cos \alpha = 1$; se presenta una capa de grosor t adsorbida sobre la superficie de los capilares que no están llenos. Se asume que el radio del menisco de los poros que no están llenos no es el verdadero radio r_k , ya que este radio está disminuido por el grosor de la capa t , lo cual nos da:

$$r_k = r_c - t \quad (5)$$

La ecuación de Kelvin para la adsorción de N_2 en los poros, queda de la siguiente manera:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2 \tau \omega \cos \alpha}{R T \rho (r_c - t)} \quad (6)$$

Despejando $r_c - t$, queda:

$$r_c - t = -\frac{2 \tau \omega \cos \alpha}{R T \rho \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (7)$$

Donde:

τ = tensión superficial del adsorbato

ω = peso molecular del adsorbato

α = Ángulo de contacto

R = Constante Universal de Gases

T = Temperatura absoluta

ρ = Densidad del adsorbato

r_c = radio físico del poro cilíndrico

Si el adsorbato es Nitrógeno, la expresión queda de la siguiente manera:

$$r_c - t = \frac{9.53}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (8)$$

Para obtener el valor de t se utiliza la siguiente relación empírica entre la presión relativa y el espesor de la capa adsorbida de N_2 :

$$r = 3.54 \left[\frac{-5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{-1} \quad (9)$$

Para la determinación de las propiedades se utilizó el equipo ASAP 2000 de Micromeritics.

4.1.2 Difracción de Rayos X

En 1912, Von Laue identificó el efecto de la difracción de rayos X sobre cristales. En el año de 1917 se descubrió el método de Polvos gracias a los esfuerzos de Dedye y Scherrer en Alemania y a Hull en los E.U.A. Entre las principales aplicaciones de este método tenemos los siguientes: Identificación de sustancias cristalinas puras o en mezclas y Determinación cuantitativa de fases cristalinas en mezcla. Existe una diversidad de técnicas de difracción de Rayos X, pero su empleo principal se centra en el conocimiento: Estructural y Analítico. El conocimiento estructural nos ayuda a comprender de mejor manera la constitución de los compuestos puros, y a su vez el analítico nos ayuda a la determinación de las fases presentes en la mezcla.

Todas las sustancias rayan entre los límites de los compuestos cristalinos y amorfos, estados en los cuales se puede encontrar un sólido. Un medio cristalino es periódico, tiene ciertos elementos de simetría como ejes, planos y centros, además de que tiene partículas idénticas que se repiten a distancias regulares con una distribución tridimensional. El concepto de la Celda Unitaria indica, los planos y ejes que conforman figuras tridimensionales. Las intersecciones de estos planos forman paralelepípedos de un

tamaño y contenido que se repetirán hasta el infinito en el espacio. Cada uno de estos paralelepípedos son una celda unitaria, que se caracteriza por sus aristas y por sus ángulos. Para poder establecer una localización, orientación de estos tipo de planos se recurre a los Índices de Miller (hkl). Es posible producir dos tipos de espectros de rayos X: Continuo y Característico.

La intensidad del espectro continuo, como su nombre lo indica, cambia con la longitud de onda, posee un límite bien definido en los extremos de las longitudes de onda mínimas de acuerdo con el voltaje aplicado y la intensidad de la radiación del espectro característico varía de manera discreta. Nuestro estudio se realizó por medio el Método de Polvos. La manera en la cual se puede explicar la difracción de rayos X está basada en la Ley de Bragg. Los cristales se representan como una familia de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el proceso de la difracción. Es una representación similar a los rayos en un espejo, pero con la diferencia de que los rayos X penetran debajo de la superficie de los cristales. La ley de Bragg es de la forma:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (10)$$

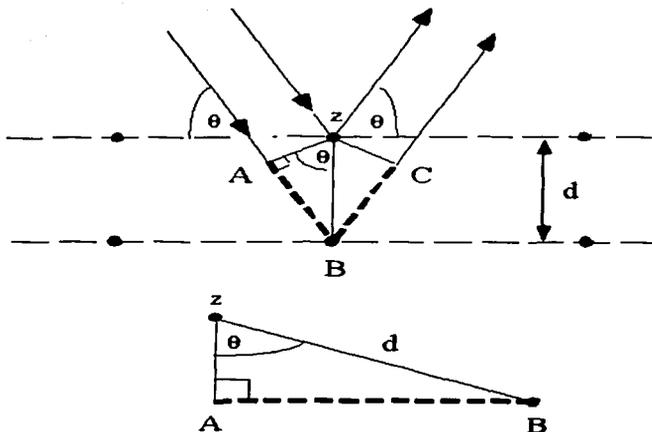
Donde:

d = Espaciamiento Interplanar

n = Número entero

λ = Longitud de onda de los rayos X incidentes

θ = Ángulo de Bragg

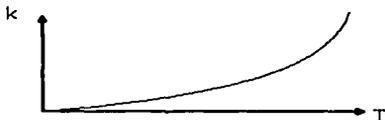


El difractograma, es la manera en la cual podemos relacionar, la intensidad y el ángulo de difracción. Las intensidades de las reflexiones correspondientes, en el patrón de difracción serán función de la posición y naturaleza de los átomos que conforman la sustancia. De ahí que siempre se produzca un patrón de difracción de rayos X característico y particular para cada uno de los compuestos cristalinos, esto es comparable con el DNA, que es característico de cada ser vivo, y que nos diferencia el uno del otro. 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 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$).

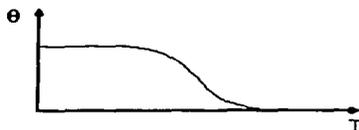
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1.3 DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPDA)

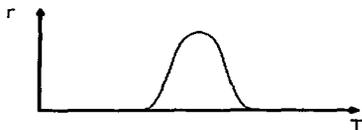
Este es un método poderoso por el cual se puede estudiar la desorción del amoniaco de la superficie de los catalizadores y soportes, y por medio de esta información caracterizar los sitios ácidos presentes en ellos. El procedimiento de éste método consiste en exponer una superficie a un gas conocido (NH_3) y dejar que este fluya sobre la superficie. El gas entra en contacto con la superficie a bajas presiones, 1×10^{-7} mmHg. El proceso de adsorción de la monocapa en esta etapa llega a ser lenta. Al ser cubierta la monocapa, comienza el calentamiento de una manera lineal, pudiendo así medir la cantidad de moléculas de NH_3 desorbidas e diferentes temperaturas. El incremento de la temperatura sucede de manera lineal con respecto al tiempo. La temperatura final es lo suficientemente alta para poder desorber todas las moléculas de NH_3 adsorbidas en el catalizador sin dañarlo. El fenómeno de la "Desorción a Temperatura Programada" se puede visualizar de la siguiente manera: El incremento de la temperatura causa que la constante de desorción incremente de una manera constante.



Cuando la constante es lo suficientemente alta, la velocidad de desorción es significativa y la concentración baja gradualmente hasta cero.

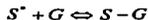


Se puede expresar el proceso de desorción con la siguiente gráfica:



A temperaturas bajas, la concentración de las moléculas es alta, por lo cual la constante de desorción es baja. Cuando aumenta la temperatura, el valor de la constante aumenta, y a su vez la velocidad de desorción aumenta. Al llegar a temperaturas altas, la constante tiende al infinito. Dado que no existen moléculas presentes, esto causa que la velocidad de desorción sea 0.

Por la simpleza del modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir y basada en el hecho de que este modelo describe una adsorción de la monocapa, podemos hacer las siguientes consideraciones. Se puede plantear que ocurre una adsorción no disociativa de un gas G en un sólido S, el cual puede ser considerado como una reacción entre la molécula gaseosa o átomo con algún sitio de adsorción S' presente en la superficie sólida.



De acuerdo con el modelo de Langmuir, el número de sitios N que están presentes en el sólido y que la entalpía de adsorción ΔH_a , es independiente de la fracción de sitios de adsorción ocupados, se supone así mismo que N y ΔH_a son independientes de la temperatura.

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

$$dN/dt = p k_{na} (N^* - N) - k_d N \quad (11)$$

Donde, p es la presión del adsorbato sobre el sólido, k_{na} y k_d son las constantes cinéticas de adsorción y desorción, y N^* es el número total de sitios de adsorción

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

$$k = \sigma (2\pi M R T)^{1/2} \quad (12)$$

Donde, σ es la Superficie ocupada por un sitio o una molécula del adsorbato (cm^2/mol), M es el peso molecular del adsorbato (g/mol), R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta (K).

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

$$P = C R T \quad (13)$$

La constante k_{na} es la fracción de moléculas de adsorbato que reaccionan en un sitio de adsorción cuando entran en contacto con el adsorbente, si el proceso de adsorción es activado térmicamente, k_{na} obedecerá a la ecuación de Arrhenius:

$$k_{ad} = Aa \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (14)$$

Donde, Aa es el factor de entropía y Ea es la energía de activación del proceso de adsorción. La constante cinética kd está relacionada con la temperatura de la manera siguiente:

$$k_d = Ad \exp\left(\frac{-Ed}{RT}\right) \quad (15)$$

Donde, Ad es el Factor de frecuencia (s⁻¹) y Ed es la energía de activación del proceso de desorción

Se puede hacer el punto de:

$$\Delta H_a = E_a - E_d \quad (16)$$

La ecuación (11) expresa la rapidez global de adsorción-desorción como un balance entre dos procesos competitivos.

El proceso de adsorción, se supone proporcional al número de sitios vacantes (N* - N) y el proceso de desorción que es proporcional al número de moléculas adsorbidas n. Los procesos de adsorciones y desorciones se consideran de primer orden.

En un mundo ideal, con condiciones ideales, la temperatura máxima o máximo del pico de la gráfica (T_M) se encuentra relacionada con la energía de activación de desorción:

$$2 \log T_M - \log \beta = \frac{Ed}{2.303 R T_M} + \log\left(\frac{Ed a m}{R K_o}\right) \quad (17)$$

La ecuación (17) expresa que; β es la razón del incremento lineal de temperatura, α es la cantidad adsorbida a saturación y K_0 es el factor pre-exponencial en la expresión de rapidez de desorción.

Trazando $2\log T_m - \log \beta$ ante $1/T$ podemos obtener E_d , esto sucede cuando es una cinética de primer orden. Cada pico de TPD representa un grupo de sitios cuya distribución de energías es continua en un intervalo finito. Del método de TPD, podemos obtener la siguiente información:

- ❖ Número de especies adsorbidas de NH_3 , nos da el número de sitios ácidos.
- ❖ Población aproximada de centros de diferentes fuerza ácida
- ❖ Energía de enlace entre el adsorbato y la superficie

Se utilizó al amoníaco como adsorbato, en este proceso, el amoníaco tiene la cualidad de poder interactuar con dos tipos de sitios ácidos, como Ácido de Lewis y como Ácido de Brønsted.

La caracterización por TPD se realizó utilizando amoníaco como adsorbato (TPDA), el intervalo de temperatura estudiado fue de temperatura ambiente hasta $500^\circ C$.

El análisis de TPDA se llevó a cabo en un equipo ISRI modelo RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica.

4.1.4 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Esta técnica se utiliza para la caracterización química de los sólidos. La esencia de esta técnica radica en la reducción de un sólido por medio de un gas (H_2), al mismo tiempo que la temperatura del sistema va variando de una manera predeterminada. En el aparato más común el sólido se reduce por medio de un flujo de Hidrógeno (H_2), el cual es monitoreado. Cuando la reducción se lleva a cabo, ésta se ve reflejada en el análisis de datos mediante un marcado consumo de Hidrógeno. El consumo se ve representado mediante una serie de picos, los cuales dependen de las características de cada compuesto.

La posición del pico la determina la naturaleza de cada compuesto y en el caso de compuestos soportados, por la fuerza de la interacción del compuesto con la superficie del soporte y la dispersión del compuesto. La ventaja del método es una alta sensibilidad por lo cual se puede caracterizar de una manera precisa las especies metálicas y no depende de ninguno otro factor más que la capacidad de reducción del sólido. El uso que se le dió al TPR en este trabajo experimental, fue el de caracterizar la reducción que sufren las especies oxidadas de Níquel y Molibdeno. Las etapas en las cuales se da esta reducción se presentan a continuación:

Molibdeno

1era. Etapa



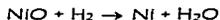
2da. Etapa



Reducción Global

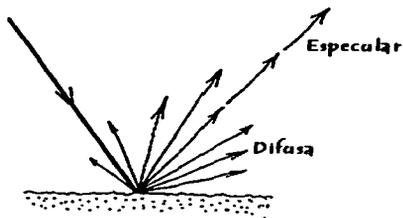


Níquel



4.1.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV- Vis (DRS)

La espectroscopía de reflectancia difusa es un arma muy útil en el análisis de superficies. Este método se llama así, ya que el reflejo de la luz ocurre en una superficie rugosa. La radiación reflejada sale en una dirección especular así como todas direcciones.

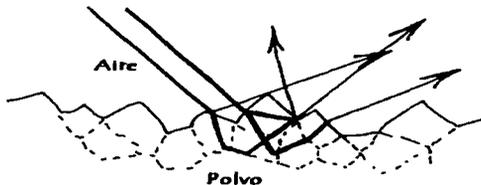


Como se puede apreciar, este método tiene dos componentes importantes, que son: el componente Especular y el componente Difuso

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El componente especular va de acuerdo con las leyes de la geometría óptica. Pero en cambio el componente difuso no actúa de la misma manera, ya que existe una penetración del haz de luz en la sustancia, así como un fenómeno de adsorción/reflejo múltiple.

Para el reflejo difuso, es importante que el haz de luz infrarrojo penetre la sustancia, ya que tiene que rebotar en el interior del catalizador para que la absorción ocurra antes de que abandone el catalizador y sea recolectado para su análisis, como se ilustra en el siguiente esquema:



La información que podemos obtener gracias a este método es la siguiente:

- ❖ Tipos de Enlaces Químicos
- ❖ Coordinación
- ❖ Grados de oxidación de sólidos con iones metálicos de transición

La espectroscopía de reflectancia difusa se explica con el modelo de Kubelka Munk. Esta teoría está basada en un modelo en el cual el campo de radiación se aproxima a dos fluxes (I^+ , que viaja de la superficie de la muestra, I^- que viaja hacia la superficie

iluminada). Cuando la radiación viaja desde la superficie, su intensidad disminuye por los procesos de dispersión y absorción. Se asume que ambos son proporcionales al grosor del medio que atraviesa. Esto se cancela parcialmente por la dispersión del otro rayo. Los dos rayos se pueden plantear de la siguiente manera:

$$\frac{\partial R}{S \partial k} = R^2 - 2aR + 1 \quad (18)$$

Donde:

S = Constante de Dispersión

K = Constante de Absorción

$$R = \frac{I}{I_0} \quad a = \frac{S + K}{S}$$

Al integrar, resulta:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (19)$$

Que conocemos como la función de Kubelka Munk.

Donde:

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

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis fueron tomados en un espectrómetro Cary SE UV-VIS-NIR usando politetrafluoroetileno como referencia.

4.1.6 MICROSCOPIA SEM-EDX

El principal uso de este microscopio es el de examinar la topología de la superficie de los catalizadores, ya que tiene un poder de resolución de cerca de 50 nm. La resolución a tamaños menores depende más de propiedades de la muestra y no de las características del equipo.

La superficie se barre con un haz de luz de electrones, causando una emisión de electrones secundarios. La intensidad de los electrones secundarios es lo que se monitorea. Pueden ser vistos por un tubo de rayos catódicos. Además de la emisión de estos electrones, el microscopio causa la emisión de rayos X que son característicos de cada sustancia, lo cual permite una identificación de la composición elemental de la sustancia de los materiales estudiados. Las imágenes que se obtienen mediante este método tiene un amplio rango y contraste, lo que nos permite ver con claridad las propiedades del catalizador. Por lo que este método es muy usado cuando se trabaja con sustancias muy rugosas o porosas. También es posible observar procesos dinámicos en condiciones controladas.

El equipo que se utilizó en el presente trabajo fue un microscopio Jeol LV5900 equipado con un equipo Oxford de análisis elemental.

4.2 CATALIZADORES

Para la preparación de los catalizadores soportados en MCM-41 de sílice puro se utilizó el método de Impregnación Incipiente. La preparación de los catalizadores se realizó con los siguientes compuestos:

Compuesto	Compuestos utilizados en la Impregnación
Fósforo	Solución Acuosa de Ácido Fosfórico
Níquel	Solución Acuosa de Nitrato de Níquel hexahidratado
Molibdeno	Solución Acuosa de Heptamolibdato de Amonio Tetrahidratado

La variación del contenido de Fósforo es el parámetro que examinamos, de ahí que se planeó la preparación de catalizadores que tuvieran diferentes porcentajes en peso de Fósforo presentes (de 0 a 5% en peso de P_2O_5).

Los catalizadores que se prepararon son los que se presentan a continuación:

- ❖ NiMo / MCM-41 (SiO_2)
- ❖ NiMo 1%P / MCM-41 (SiO_2)
- ❖ NiMo 2%P / MCM-41 (SiO_2)
- ❖ NiMo 3%P / MCM-41 (SiO_2)
- ❖ NiMo 5%P / MCM-41 (SiO_2)

El contenido de fósforo en nuestros catalizadores se expresa como X%P, donde X% es el por ciento en peso de P_2O_5 en el soporte.

Las concentraciones de MoO_3 y de NiO no se cambiaron, en el experimento. Las concentraciones teóricas para estos catalizadores fueron las siguientes:

Compuesto	% en Peso Teórico
MoO ₃	12 %
NiO	3 %

Para un mejor entendimiento sobre la nomenclatura que se va a utilizar más adelante se presenta la siguiente tabla:

Muestra	Composición			Nomenclatura
	% P ₂ O ₅	% MoO ₃	% NiO	
Soportes				
Si-MCM-41	0	0	0	MCM-41
1%P/Si-MCM-41	1	0	0	1%P-MCM-41
2%P/Si-MCM-41	2	0	0	2%P-MCM-41
3%P/Si-MCM-41	3	0	0	3%P-MCM-41
5%P/Si-MCM-41	5	0	0	5%P-MCM-41
Catalizadores				
NiMo 0%P /Si-MCM-41	0	12	3	0 % P NiMo
NiMo 1%P /Si-MCM-41	1	12	3	1 % P NiMo
NiMo 2%P /Si-MCM-41	2	12	3	2 % P NiMo
NiMo 3%P /Si-MCM-41	3	12	3	3 % P NiMo
NiMo 5%P /Si-MCM-41	5	12	3	5 % P NiMo

Los cálculos de la obtención de estos por cientos en peso se presentan en el Anexo 1.

4.2.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los pasos para la obtención de los catalizadores se presentan a continuación:

- ❖ **Impregnación A:** Al catalizador se le impregnó con una solución de Ácido Fosfórico, la cantidad de Ácido Fosfórico dependió del por ciento en peso de P_2O_5 requerido en el soporte.
- ❖ **Maduración:** 24 horas a temperatura ambiente.
- ❖ **Secado:** El secado se realizó a una temperatura de $100^{\circ}C$ durante 24 horas.
- ❖ **Calcinación:** $500^{\circ}C$ durante 4.5 horas

- ❖ **Impregnación B:** En esta impregnación se impregnaron el Ni y el Mo al mismo tiempo. Para la impregnación simultánea utilizamos las soluciones de Heptamolibdato de Amonio Tetrahidratado y de Nitrato de Níquel hexahidratado.
- ❖ **Maduración:** 24 horas a temperatura ambiente.
- ❖ **Secado:** El secado se realizó a una temperatura de $100^{\circ}C$ durante 24 horas.
- ❖ **Calcinación:** $400^{\circ}C$ durante 2 horas.

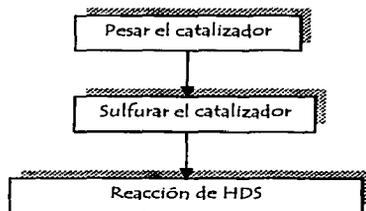
4.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores NiMo X%P se realizó una reacción de Hidrodesulfuración (HDS). Esta reacción se realizó utilizando dos diferentes sustancias:

- ❖ DBT, Dibenzotiofeno
- ❖ 4,6-DMDBT, 4,6-dimetildibenzotiofeno

4.3.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las reacciones se llevaron a cabo de la misma manera, los pasos que se siguieron para las reacciones fueron los siguientes:



4.3.1.1 PESADO DEL CATALIZADOR

Se pesaron 0.15g del catalizador en una balanza analítica

4.3.1.2 SULFURACIÓN DEL CATALIZADOR

El catalizador que se pesó en el paso anterior se colocó en un reactor de sulfuración. Una vez que se colocó el catalizador en el reactor, se calentó hasta 150 °C. Durante este primer periodo de calentamiento se usó una corriente de N₂ de 20 ml/min. Una vez que se alcanzó la temperatura de 150°C, se calentó el reactor a 400°C. En este calentamiento la corriente de N₂ se sustituyó por una corriente de H₂S/H₂ (15% en volumen de H₂S) con un flujo de 10 ml/min. A la temperatura de 400°C, se mantuvo el reactor en esas condiciones por un espacio de 4 horas. Se dejó enfriar el reactor hasta temperatura ambiente, con una corriente de N₂ de 20 ml/min.

4.3.1.3 CONDICIONES DE REACCIÓN DE HDS

La reacción se llevó a cabo en un reactor batch donde se colocaron 40 ml de la solución de DBT o 4,6-DMDBT en hexadecano en el reactor, así como el catalizador previamente sulfurado. El reactor se presurizó con H₂ hasta 700 psi. Una vez presurizado el reactor se calentó hasta 303 °C. Cuando el reactor alcanzó esta temperatura se consideró que en ese punto era el tiempo 0 y que era el inicio de la reacción. Se consideró un periodo de 8 horas para poder evaluar el avance de la reacción. Para monitorear el avance de la reacción se tomó una muestra del reactor cada hora por un periodo de 8 horas. La presión del reactor aumento hasta 1200 psi, una vez que se llegó a la temperatura de reacción. El reactor que se utilizó fue un reactor Batch de acero inoxidable marca Parr serie 4561.

Para analizar el avance de la reacción se utilizó un cromatógrafo de gases, Marca Aligent Technologies modelo 6890 GC con inyección automática.

5.RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

5.1 FISISORCIÓN DE N₂

5.1.1 SOPORTES

Se pudo observar que el área específica así como el volumen de poros del soporte disminuye conforme se aumenta la concentración de Fósforo. La disminución del área específica llega a ser de hasta un 50% en la muestra con 5% de P₂O₅ con respecto al soporte que no contiene fósforo. El volumen de poros también sufre una disminución del 37% con respecto al soporte sin impregnar, posiblemente existe una destrucción parcial de la estructura MCM-41. En la figura 5.1, se observa que la depositación de fósforo en el soporte catalítico MCM-41 produce también un corrimiento del máximo de pico hacia diámetros de poro menores, lo que indica que una parte de fósforo depositado se localiza en el interior de los poros y recubre sus paredes.

Soporte	Área Específica (m ² /g)	Volumen de Poros (cm ³ /g)	Diámetro Promedio de Poro (Å)
0 % P MCM-41	925.0	0.866	28
1 % P MCM-41	788.2	0.662	27
2 % P MCM-41	762.0	0.652	27
3 % P MCM-41	739.8	0.644	27
5 % P MCM-41	649.1	0.546	26

Tabla 5.1 Propiedades texturales de los soportes catalíticos

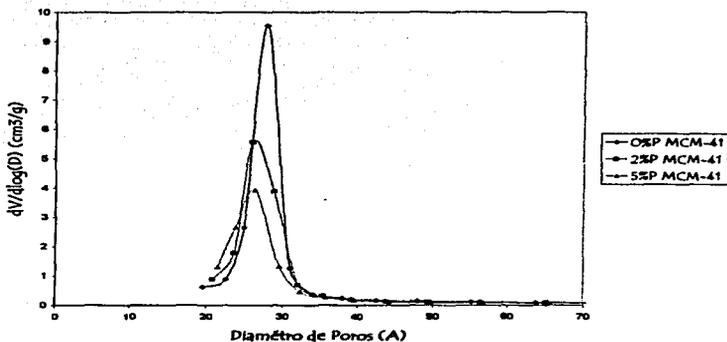


Figura 5.1 Distribución del tamaño de poros en los soportes catalíticos.

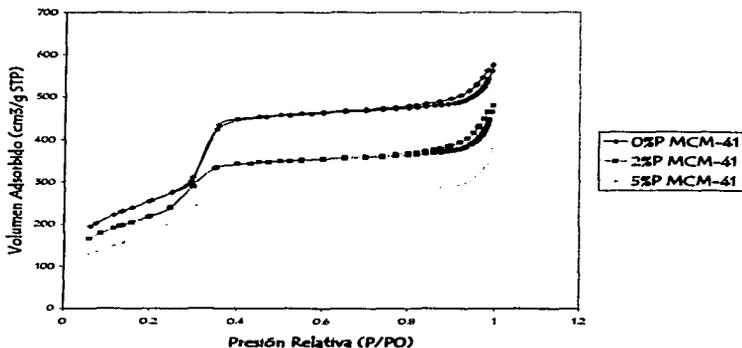


Figura 5.2 Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno en los soportes catalíticos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las isotermas que se obtuvieron son isotermas típicos de un material mesoporoso tipo MCM-41. Las isotermas son de tipo IV [16]. Este tipo de isotermas indica la presencia de mesoporos. Al observar las isotermas que se presentan en la figura 5.2, la cantidad de fósforo que se depositó en los soportes tiene una relación inversamente proporcional con la cantidad de N_2 adsorbida. Se observó una histéresis en el intervalo de 0.7-1 P/Po lo cual indica una presencia de poros de forma y tamaño irregular entre las partículas de Si-MCM-41. Sin embargo, la ausencia de histéresis en la región de P/Po 0.2 - 0.4 indica la presencia de los poros cilíndricos de tamaño regular, lo que es característico para los materiales MCM-41.

5.1.2 CATALIZADORES

De la tabla 5.2, se pudo observar que al añadir el Níquel y Molibdeno, el área específica, así como el volumen de poros disminuyeron. Es notorio que la adición de pequeñas cantidades de fósforo en el soporte de MCM-41 (1-3% de P_2O_5) causa una menor disminución del área específica producida por la impregnación de metales (Ni y Mo). La disminución de la pared en este tipo de catalizadores se debe principalmente al taponamiento de los poros con fases oxidadas de Mo y Ni (NiO y MoO_3). Por lo tanto, se puede suponer que la adición de 1-3% en peso de P_2O_5 al soporte disminuye el efecto de bloqueo de los poros por Ni y Mo, indicando que la dispersión de las fases metálicas se mejora. Al existir una disminución de área y volumen de poros, esto nos indica que existió una adsorción y penetración, por parte del Níquel y Molibdeno en los poros.

Kim y Woo [51] sugieren que la depositación del Mo puede aumentar debido a un proceso de precipitación y no tanto a un proceso de adsorción.

Catalizador	Área Específica (m ² /g)	Volumen de Poros (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (Å)
0 % P NiMo	647.3	0.506	26
1 % P NiMo	618.0	0.483	26
2 % P NiMo	596.7	0.464	28
3 % P NiMo	594.6	0.479	27
5 % P NiMo	493.3	0.352	20

Tabla 5.2 Propiedades texturales de los catalizadores

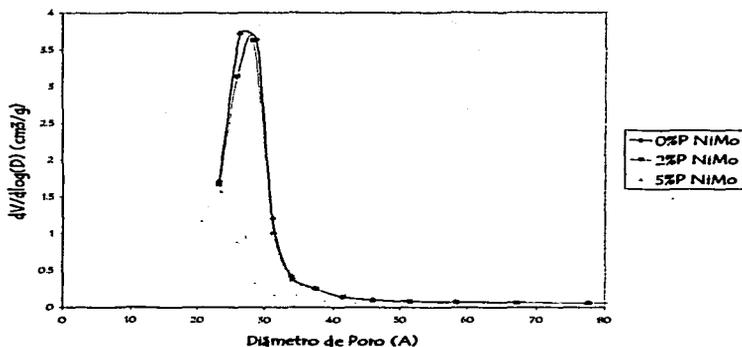


Figura 5.3 Distribución del tamaño de poros en los catalizadores.

La figura 5.4, muestra una disminución del volumen de N_2 adsorbido por los catalizadores en comparación con los soportes correspondientes. La deposición y/o el taponamiento de los poros del soporte por parte del MoO_3 causa una menor adsorción de N_2 . Las isothermas de figura 5.4 presentan las mismas características que las isothermas de los soportes catalíticos. Los primeros 4 catalizadores presentan áreas específicas y volúmenes muy parecidos entre sí, lo cual hace que las isothermas sean muy parecidas. La diferencia entre ellas la marcó el diámetro de poro. Este factor es importante con respecto a la actividad catalítica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

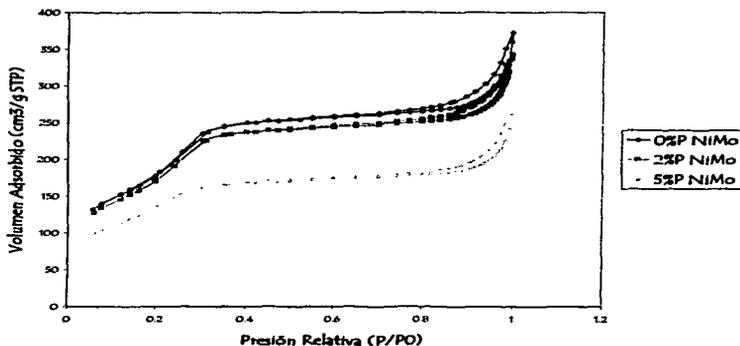


Figura 5.4 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno en los catalizadores

5.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS

El patrón de difracción de rayos X de polvos de un material cristalino, se puede describir en términos de dos conjuntos de parámetros, los cuales son:

- ❖ Posiciones de reflexiones, referidas como valores de la distancia interplanar, d (Å).
- ❖ Intensidades relativas (I/I_0) asociadas a cada reflexión.

Cada patrón (difractograma o película) está compuesto por varias reflexiones cuyas parejas de valores, distancia interplanar e intensidad relativa, forman un conjunto único para cada sustancia o fase cristalina por medio del cual es posible su identificación. Para

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

la identificación de las fases cristalinas utilizamos las tarjetas del Joint Committee of Power Diffraction Standards.

5.2.1 SOPORTES CATALÍTICOS

Las señales características de los materiales tipo MCM-41 aparecen en 2.4° de 2θ , por lo que existió la necesidad de utilizar la difracción de rayos X a ángulos bajos. Este pico que se observa en los difractogramas es característico de un arreglo hexagonal ordenado de mesoporos [53]. Conforme se aumentó la concentración del fósforo en el soporte catalítico, se observó una disminución de la intensidad de los picos.

La diferencia entre las intensidades de los picos se debe al caos que impera en el ordenamiento de la estructura porosa del material. El caos del cual se habla nace del esparcimiento de las estructuras, de las paredes así como de los poros, también el cambio de la intensidad se debe a la variación del espesor de las paredes del soporte. La naturaleza de dispersión de estos sistemas desordenados depende de la naturaleza de su desorden [17].

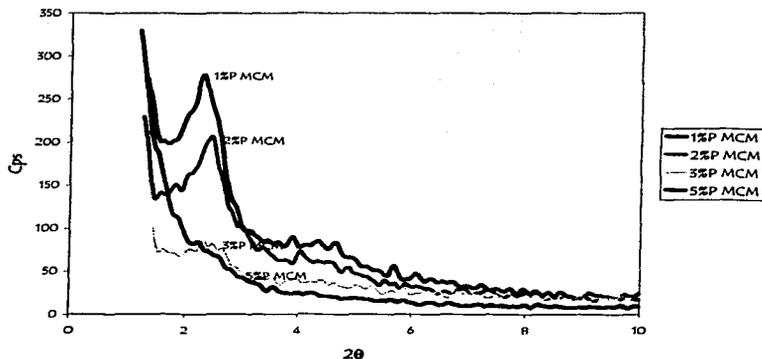


Figura 5.5 Difracción de Rayos X en ángulos Bajos

Corma y col. [18], postularon que con base en los datos de DRX a ángulos bajos y de adsorción de N_2 de era posible calcular el espesor de pared de los poros del material MCM-41, el cálculo se realizó de la siguiente manera: Se tomó el diámetro de poro (ϕ) que se determinó mediante el uso del método BJH. Se consideró al MCM-41 como una estructura hexagonal donde el parámetro de celda (A_0) se correlaciona con el espaciamiento interplanar (d_{100}) de la siguiente manera:

$$A_0 = (2 \cdot d_{100}) / \sqrt{3}$$

El espesor de pared del poro (δ) de material MCM-41, se puede calcular como la diferencia entre el parámetro de celda y el diámetro del poro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\delta = A_0 - \phi = \left(\frac{2}{3^{1/2}}\right)d_{100} - \phi$$

Los diferentes espesores de pared que se obtuvieron se presentan a continuación.

Soporte	d_{100} (Å)	A_0	Diámetro de poro (Å)	Espesor de Pared (Å)
0 % P MCM-41	34.26	39.56	28	11.56
1 % P MCM-41	35.46	40.94	27	13.94
2 % P MCM-41	36.67	41.36	27	14.36
3 % P MCM-41	37.19	42.95	27	15.95
5 % P MCM-41	37.58	43.39	26	17.39

Tabla 5.3 Propiedades Texturales de los Soportes Catalíticos

Conforme se añadió más fósforo al soporte el espesor de pared aumentó, en todos los casos. El aumento en el espesor de pared es función de la disminución del área superficial de BET [19], también esto causa la disminución del volumen de poros.

5.2.2 CATALIZADORES

En la figura 5.7 se presentan los difractogramas de los catalizadores. Para poder identificar los diferentes compuestos que existen en la superficie del catalizador se utilizaron las tarjetas del Joint Committee of Power Diffraction Standards. Los picos característicos del MoO_3 y el NiO debieron aparecer si alguno de estos cristales estuviera en la superficie del catalizador. La aparición de los cristales de MoO_3 solo fue evidente en el difractograma del catalizador con 5%P. De acuerdo con estudios realizados por Kim y

Woo [20] los cuales reportaron que únicamente existió evidencia de la presencia de MoO_3 en los catalizadores a concentración de fósforo mayor o igual que 5%P. En los difractogramas de los catalizadores NiMo 0%P, NiMo 1%P, NiMo 2%P, NiMo 3%P, no aparece señal alguna que indique la presencia de los cristales de NiO y/o MoO_3 . De acuerdo con los estudios realizados por Atanasova et al. [21], la adición del fósforo a catalizadores NiMo/ Al_2O_3 , mejora la dispersión de las fases activas y por lo tanto la actividad catalítica. Al tener una mayor dispersión no se observan las especies de Ni y Mo cristalinos en los difractogramas.

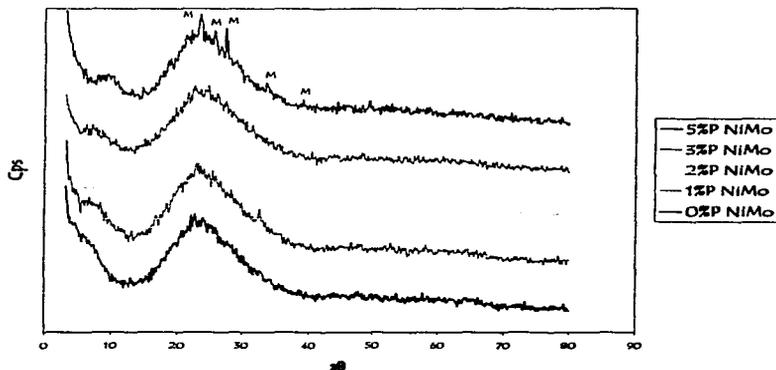


Figura 5.6 Difractogramas de rayos X para catalizadores NiMo X%P

Del la figura 5.6, se observa que sólo en el catalizador que contiene 5% de P_2O_5 se pudieron identificar las especies de MoO_3 , que se indica en el difractograma como M.

5.3 Espectroscopía UV-VIS de Reflectancia Difusa (DRS) para Catalizadores

Esta espectroscopía ayuda a identificar las diferentes especies de Molibdeno presentes en el catalizador. En el estado de oxidación $6+$ del Mo, se puede encontrar diferentes estados de coordinación. El molibdeno tiene las siguientes bandas de absorción:

- ❖ Molibdeno Tetraédrico (fig. 5.7) 250-280nm
- ❖ Molibdeno Octaédrico (fig. 5.8) 300-330nm

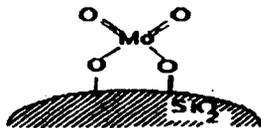


Figura 5.7 Molibdeno Tetraédrico [42]

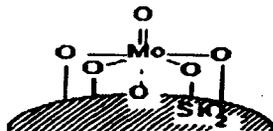


Figura 5.8 Molibdeno Octaédrico [42]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Así mismo se ha reportado Molibdeno Tetraédrico a 250-295nm y Molibdeno Octaédrico a 270-330nm. En la figura 5.10 podemos observar que para todos los catalizadores el máximo de absorción ocurrió entre las zonas de 200 y 250nm, lo cual

de acuerdo con los datos mostrados con anterioridad nos dice que en los catalizadores tenemos presente al Molibdeno Tetraédrico. Pero esta aseveración no puede excluir de tajo al Molibdeno Octaédrico, ya que en nuestra gráfica el crecimiento de la curva viene desde 400nm. Adicionalmente, se observó que el pico de absorción en la región de 270-330 nm empieza a definirse mejor cuando el contenido de fósforo está entre 0 y 3% en peso de P_2O_5 , lo que permite suponer que existe la presencia del Molibdeno Octaédrico.

La absorción debida a las especies de Ni no esta muy clara en los dos espectros, ya que las bandas que tiene reportadas el Níquel son de 260-275 nm para NiO cristalino, 280nm para Ni octaédrico en $NiMoO_4$, 400 y 450nm para Ni^{2+} octaédrico. En este caso no se pudo observar con claridad la aparición de estas bandas debido a que estas bandas aparecen en la misma región que las bandas de Mo^{6+} .

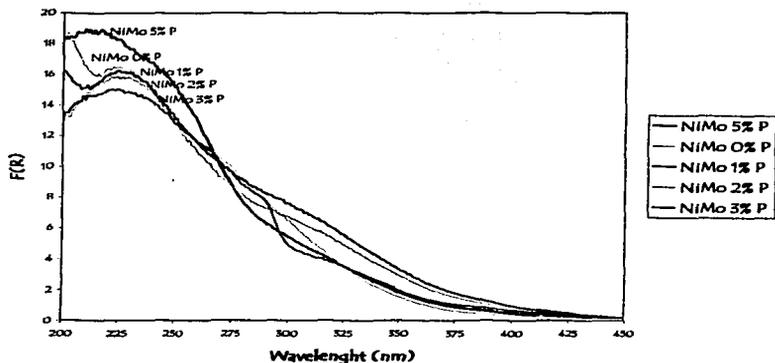


Figura 5.9 Espectros DRS UV-VIS de Catalizadores NiMo X%P

En la figura 5.9, se pudo observar, una disminución en la intensidad de las bandas de especies metálicas en soportes MCM-41 modificados con fósforo.

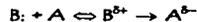
5.4 DESORCIÓN DE NH_3 A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPDA)

De acuerdo con los conceptos planteados en 1923 por parte de J. M. Brønsted y por T. M. Lowry, un ácido es cualquier especie que contiene hidrógeno y que es capaz de liberar un protón y una base es cualquier especie capaz de combinarse (aceptar) con un protón. Esta definición no se refiere únicamente a medios acuosos. Tomando esta perspectiva la interacción ácido-base consiste en el equilibrio que impera durante el

intercambio de un protón que proviene de un ácido (HA) a una base (B). Esto lleva a una base conjugada (HA, A⁻), y así mismo a un ácido conjugado (B, HB⁺).



En ese mismo año G. N. Lewis propuso otro enfoque. Un ácido es cualquier especie que puede aceptar un par electrónico lo cual da pie a enlace coordinado. Una base es cualquier especie que posee un par de electrones no enlazados que puede donar para formar un enlace coordinado. La reacción ácido-base según el concepto de Lewis se puede expresar de la siguiente manera:



Esta definición es independiente de un medio acuoso.

De acuerdo con las definiciones presentadas, un ácido de tipo Lewis no corresponde a un ácido de tipo Brønsted. Pero en contraste algunas bases tipo Lewis si son bases tipo Brønsted [24]. El saber los tipos de sitios ácidos es importante ya que en base a esto vamos a poder obtener información de los Termogramas.

5.4.1 DESORCIÓN DE NH₃ A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPDA) PARA SOPORTES

De acuerdo con la literatura consultada, la adsorción de amoníaco tiene lugar sobre sitios ácidos de dos tipos: de Brønsted y de Lewis[25], existe una clasificación para los sitios ácidos asociando la temperatura de desorción del amoníaco con la fuerza ácida.

Fuerza de Acidez	Intervalo de Temperatura (°C)
Débil	25-200
Media	200-400
Fuerte	>400

Tabla 5.6 División de sitios ácidos en función de la fuerza de acidez [25]

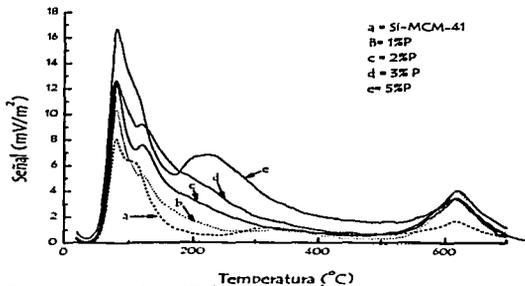


Figura 5.10 Termogramas de TPD de NH_3 para los soportes sin y con Fósforo

H. Kosslick et al. [26] establecen 3 diferentes picos con respecto a los sitios ácidos que existen. Estos picos se establecen de acuerdo a la temperatura y son:

Pico de temperatura alta ($> 600^\circ\text{C}$), las temperaturas a las cuales está este pico son demasiado altas para que los sitios ácidos sean atribuidos a sitios de Brønsted. La señal

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

que se emite es causada por amoniaco que se desorbe de sitios de ácidos fuertes de Lewis.

Pico de temperatura media (280-450°C), este pico se le asigna a sitios de Brønsted. Este pico es causado por amoniaco generado por la descomposición de los iones de amonio de Brønsted.

Pico de temperatura baja (0-217°C), este pico se asignó a amoniaco unido débilmente a sitios de Lewis, y también a las especies de amoniaco fisisorbidas [26].

En el termograma 5.11, se observó que al aumentar la concentración de fósforo, se incrementó la intensidad de los picos. La región que sufrió un mayor aumento, fue la región de acidez media correspondiente a 200-400°C.

Para los termogramas de la figura 5.11, el área bajo la curva es proporcional a la cantidad de sitios ácidos por metro cuadrado de la superficie del soporte. De nuestros termogramas pudimos obtener la siguiente información:

Soporte	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3$)		Sitios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3$) de fuerza media y fuerte ($>200^\circ\text{C}$)	
	por 50mg	por m^2	por 50mg	por m^2
0 % P MCM-41	129.8	2.81	60.86	1.32
1 % P MCM-41	144.9	3.86	69.4	1.76
2 % P MCM-41	192.9	5.06	92.35	2.42
3 % P MCM-41	220.3	5.96	98.66	2.67
5 % P MCM-41	240.9	7.42	127.56	3.93

Tabla 5.7 Acidez de soportes catalíticos

De acuerdo con los datos que se obtuvieron del termograma vemos que la adición del fósforo en los soportes hace que la acidez total aumenta, el aumento de la acidez llegó a variar de entre 12% (1% de P_2O_5) y 86% (5% de P_2O_5). Así mismo la densidad superficial de los sitios ácidos fuertes también aumentó, el aumento de este parámetro fue de entre 14% y 110%. Esto nos indica que el número de sitios ácidos, así como la acidez total, aumentaron conforme aumentó la concentración de fósforo incorporado al soporte. El incremento de acidez del soporte, puede tener influencia en la dispersión de las fases metálicas (Ni y Mo) y en el comportamiento catalítico de NiMo/MCM-41. Por ejemplo, la presencia de sitios ácidos de Brønsted en el catalizador puede promover la migración de los grupos metilos en el anillo aromático de 4,6-DMDBT, lo que facilita la desulfuración posterior de la molécula.

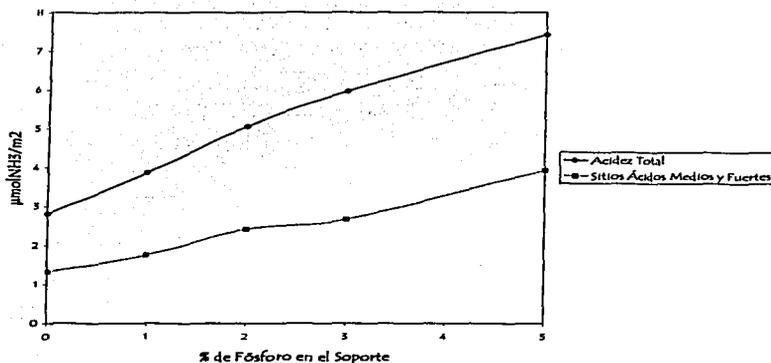


Figura 5.11 Densidad Superficial de sitios ácidos en los soportes catalíticos

5.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

El estudio de la reducción de las especies de molibdeno fue una parte fundamental para nuestro trabajo. La reducción del molibdeno ha tenido un amplio estudio durante los últimos años [26]. Existen cuatro zonas principales de reducción, las cuales se darán a continuación:

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Zona	Tipo de Molibdeno	Temperatura de Reducción (T_{max}) Cat. de Mo no promovidos	Temperatura de Reducción (T_{max}) Cat. NiMo
1	Reducción del molibdeno en bicapas. Coordinación Octaédrica (Mo (oh) disperso)	440 °C	200 - 469 °C
2	Reducción de especies Poliméricas. Coordinación Octaédrica (Mo (oh) polimérico)	510 °C	
3	Reducción MoO ₃ Cristalino (MoO ₃ Cristalino)	580-590 °C	469 - 830 °C
4	Reducción de varias especies: 2.ª etapa de Reducción de Molibdeno octaédrico, polimérico y cristalino, así como la primera etapa de reducción del molibdeno tetraédrico	600-800 °C	830 - 1050 °C

Tabla 5.8 Reducción del molibdeno

En la tabla 5.8 se presentan los intervalos de temperatura en los que se reducen diferentes especies de Molibdeno; los catalizadores contienen Níquel, Molibdeno y Fósforo, por lo cual los intervalos de temperatura pueden ser diferentes. Atanasova et. al [30], indican los intervalos de temperatura que tienen esta clase de catalizadores y existen 3 rangos de temperatura.

Zona	Reacción
1	$\text{MoO}_3(\text{oh}) + \text{H}_2 \Rightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{MoO}_3(\text{polimérico}) + \text{H}_2 \Rightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{MoO}_3(\text{Cristalino}) + \text{H}_2 \Rightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{MoO}_3(\text{tetraédrico}) + \text{H}_2 \Rightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MoO}_2(\text{oh}) + 2\text{H}_2 \Rightarrow \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MoO}_2(\text{Cristalino}) + 2\text{H}_2 \Rightarrow \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MoO}_2(\text{polimérico}) + 2\text{H}_2 \Rightarrow \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MoO}_2(\text{tetraédrico}) + x\text{H}_2 \Rightarrow \text{MoO}_{(2-x)} + x\text{H}_2\text{O}$

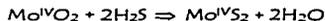
Tabla 5.10 Reacciones de Reducción de Molibdeno

La importancia de la reducción del Molibdeno radica en la facilidad que tendrá un catalizador a sulfurarse. La activación del catalizador se llevó a cabo mediante una reacción de sulfuración, que se realizó a una temperatura de 400 ° C. La manera en la cual se hace la activación es convirtiendo la fase óxida a una fase sulfurada. El catalizador típico NiMo se prepara por medio de un óxido precursor y la activación se hace con una mezcla de H₂S/H₂. Durante este proceso el óxido precursor se transforma en una fase tipo NiS - MoS₂. La reacción de sulfuración se puede separar en dos etapas: Entre la temperatura ambiente y 200 ° C se forman sulfóxidos intermedios debido a las reacciones entre el precursor óxido y el H₂S de la mezcla, en la segunda etapa (temperaturas mayores a 200 ° C) sucede la reacción con el H₂ [28].

Existen dos reacciones principales entre el catalizador y la atmósfera respectiva. Primero el $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ se descompone a un precursor de tipo MoO_3 durante el tratamiento térmico (calcinación) del catalizador impregnado con HMA:



Al adicionar la corriente de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ y debido al aumento en la temperatura causa a la reducción del MoO_3 a un MoO_2 gracias a la reacción con el H_2 , el cual posteriormente se sulfura:



La adición de pequeñas cantidades de fósforo (1 y 2% de P_2O_5) a los catalizadores aumentó la proporción de especies de Mo que se pueden reducir a temperaturas bajas (300 – 500°C) de una manera más sencilla (Figura 5.12). Al decir que se reducen “de una manera más sencilla” nos referimos a que la temperatura de reducción no llega a ser muy alta. Para los catalizadores que contenían 1% y 2% de P_2O_5 se observó un ligero corrimiento del máximo del pico de reducción, a temperaturas más altas, y el incremento de su intensidad. Sin embargo, el incremento del contenido de Fósforo a 3 y 5% de P_2O_5 se ve acompañado con un mayor incremento de la temperatura de reducción. De igual manera, la intensidad del pico de reducción de alrededor de 400 °C

disminuyó en los catalizadores con 3 y 5% de P_2O_5 , con respecto a los catalizadores que contenían 1% y 2% de P_2O_5 . Adicionalmente, el incremento del porcentaje de P_2O_5 en los soportes lleva a un crecimiento significativo del consumo de H_2 en el intervalo de temperatura entre 530–800°C donde se reducen las especies de Mo tetraédricas que tienen una interacción fuerte con el soporte. Todo lo anterior nos indica que la adición de fósforo al soporte catalítico produce un incremento en la fuerza de interacción con las especies de Mo depositadas en el soporte. Además se observó un aumento del pico en la zona 2, la cual se refiere a la presencia de Molibdeno Cristalino (MoO_3). Este aumento es resultado directo del incremento en la concentración del Fósforo, ya que un exceso de fósforo en el soporte favorece la formación del molibdeno polimérico y del óxido de molibdeno cristalino [30]. Para concentraciones mayores de 4% en peso de P_2O_5 la capacidad reductora, así como la capacidad de sulfuración de catalizadores NiMo, disminuye [29].

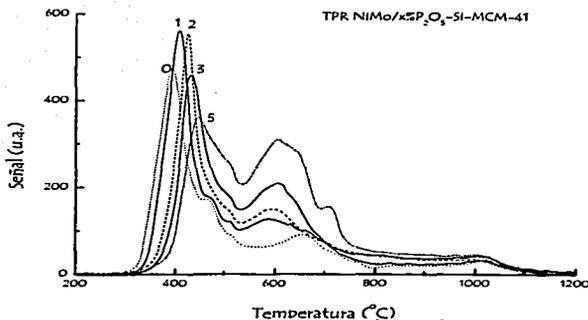


Figura 5.12 Termogramas de TPR de los catalizadores

5.6 ACTIVIDAD CATALÍTICA

La hidrodesulfuración para 4,6-DMDBT (4,6-dimetildibenzotiofeno) y DBT (dibenzotiofeno), se lleva a cabo mediante 2 reacciones paralelas. Estas dos reacciones son

- ❖ Desulfuración Directa (DDS, por sus siglas en inglés)
- ❖ Desulfuración mediante Hidrogenación (HYD)

De la desulfuración directa resulta un compuesto de tipo difenil, así mismo los productos de la desulfuración mediante Hidrogenación nos da en un principio compuestos de tetrahidrodibenzotiofenos y después compuestos tipo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ciclohexilbenceno. Con esto en mente se procederá a explicar los resultados experimentales obtenidos.

5.6.1 HDS DE DIBENZOTIOFENO

En esta primera parte se analizará la hidrosulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

A continuación se presenta la reacción de HDS de DBT.

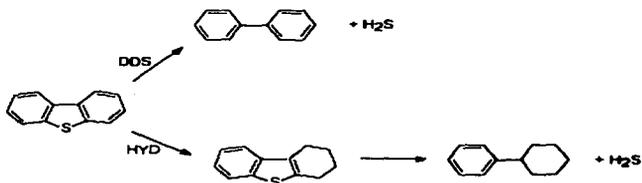


Figura 5.13 Reacción de Hidrosulfuración de DBT [34]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

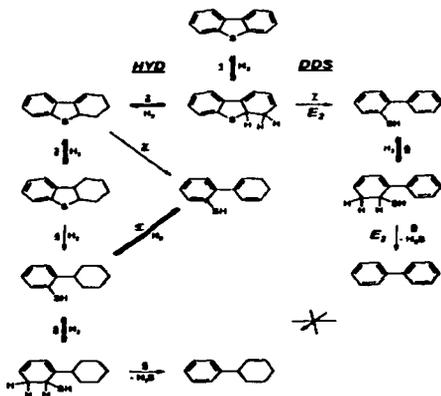
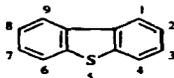


Figura 5.14 Mecanismo de reacción de HDS para DBT [32]

El reactivo para nuestra reacción es el siguiente:



Para la reacción de hidrodesulfuración de DBT, los productos que se obtuvieron fueron los siguientes:

- ❖ Difenilo
- ❖ Ciclohexilbencilo

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

◆ Diciclohexilo

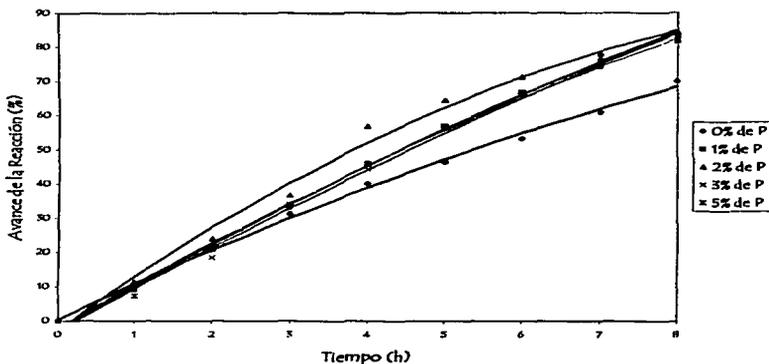


Figura 5.15 Actividades de los diferentes catalizadores para HDS de DBT

En la gráfica 5.14, podemos observar que la mejor conversión de DBT se obtuvo con el catalizador NiMo2%P y en contraste el catalizador que dió la menor conversión fue el catalizador NiMo0%P. La cantidad de fósforo adecuada para un mejor avance en la reacción es 2 % en peso de P_2O_5 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Conversión DBT (%)					
Tiempo (h)	NiMo0%P	NiMo1%P	NiMo2%P	NiMo3%P	NiMo5%P
0	0	0	0	0	0
1	10	9	11	7	7
2	21	21	24	18	21
3	31	34	37	33	34
4	40	46	57	57	46
5	46	57	64	61	57
6	53	66	71	66	67
7	61	74	78	75	77
8	70	81	84	82	82

Tabla 5.11 Conversiones para los diferentes catalizadores NiMoX%P

La reacción de HDS tiene dos caminos, el uso del cromatógrafo de gases ayudó a conocer la distribución de productos. Mediante el uso de esta herramienta pudimos ver cual fue el avance de las reacciones y a su vez fue posible conocer las concentraciones de los productos. El haber conocido las diferentes concentraciones nos ayudo a poder establecer la selectividad de nuestro sistema.

Catalizador	% DF	% CHB	% DCH	T ₆₀ (h)	S HYD/DDS
NiMo 0%P	45.45	38.294	16.24	6.7268	1.20
NiMo 1%P	44.95	41.15	13.88	5.4512	1.22
NiMo 2%P	43.84	38.99	16.69	4.7665	1.27
NiMo 3%P	44.62	39.86	15.51	5.5045	1.24
NiMo 5%P	46.31	39.89	14.79	5.394	1.16

Tabla 5.12 % en Peso de los productos para conversión de 60% de DBT en los diferentes catalizadores

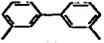
En la tabla 5.11, se muestran los diferentes tiempos en los cuales se alcanza una conversión de 60% de DBT (T₆₀). De acuerdo con los resultados experimentales podemos ver que con el catalizador de NiMo 2%P, alcanzó dicha conversión en el menor tiempo (T₆₀). Así mismo se pudo notar que con este catalizador se obtuvo el mayor por ciento en peso de DCH. La literatura consultada [33] indica que la producción de Diciclohexilo mediante la hidrogenación de CHB, es la reacción más lenta de las reacciones del esquema presentada en la fig. 5.13.

Los catalizadores NiMo 1%P, NiMo 2%P y NiMo 3%P, al final de la reacción se obtuvo un mayor por ciento en peso de Ciclohexilbencilo que de Difencilo, lo que nos indicó que la presencia de fósforo en el catalizador favorece a la reacción de Hidrogenación (HYD). El Ni ha mostrado la capacidad para ayudar al rompimiento de los enlaces C-S, lo que hace que la hidrogenación directa no sea el paso limitante en la reacción con DBT. En el presente trabajo se observó un incremento de la actividad hacia la

hidrogenación, de acuerdo con la bibliografía, la capacidad del catalizador sulfurado con base en Molibdeno a hacer desulfuración directa o hidrogenación está relacionado con la morfología de los cristales de MoS_2 . La mejora en la ruta de hidrogenación puede atribuirse a un incremento de tamaño de MoS_2 lo cual se determinará con el estudio de HRTEM.

5.6.2 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO

Así como en el análisis que se realizó con el dibenzotiofeno, vamos a ver cuales son los productos principales de la reacción de HDS para el 4,6-DMDBT, los cuales se presentan a continuación:

- ❖ Tetrahídrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT) 
- ❖ Hexahídrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT) 
- ❖ Dimetildifenilo (DMDF) 
- ❖ Metilciclohexiltolueno (MCHT) 
- ❖ Dimetildiciclohexil (DMDCH) 
- ❖ Tolueno 
- ❖ Metilciclohexano 

La acidez del catalizador juega un papel muy importante, ya que de acuerdo a la acidez del catalizador se puede dar la isomerización por parte del 4,6-DMDBT a 3,6-DMDBT como se muestra en la figura 5.17, esto puede causar un aumento de la actividad de la reacción (Figura 5.18) [34]. La formación de este compuesto (3,6-DMDBT) no se observó en nuestro caso, pero de acuerdo a la literatura consultada, la presencia de un componente ácido también puede producir el cracking de moléculas desulfurizadas (fig. 5.18). Debido a esto, se observó la formación de tolueno y metilciclohexano en la HDS de 4,6-DMDBT.

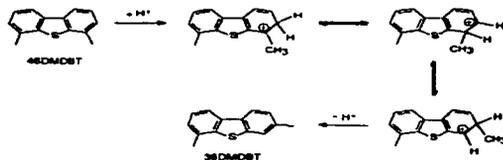


Figura 5.16 Isomerización del 4,6-DMDBT a 3,6-DMDBT [34]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

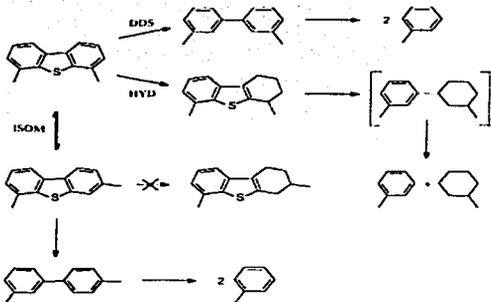


Figura 5.17 Mecanismo de reacción para 4,6-DMDBT con isomerización y craqueo [34]

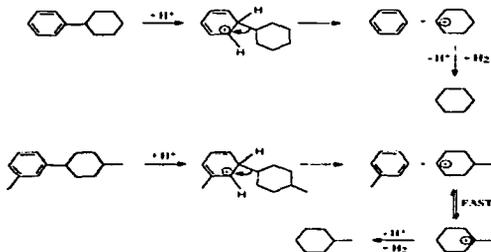


Figura 5.18 Hidrocracking de ciclohexilbencenos [34]

En la figura 5.19 vemos las conversiones para 4,6-DMDBT. El catalizador NiMo 1%P fue el que tuvo la mejor conversión de todos los catalizadores. Los catalizadores NiMo 0%P y NiMo 2%P tuvieron casi las misma conversión, también se observó que mientras

mayor era la concentración de fósforo ésta afectó más a la reacción. La adición de fósforo al soporte MCM-41 ayudó a tener una mayor conversión en la HDS de 4,6-DMDBT y a su vez fue posible determinar la concentración óptima para una alta conversión de ambas moléculas (DBT y 4,6-DMDBT).

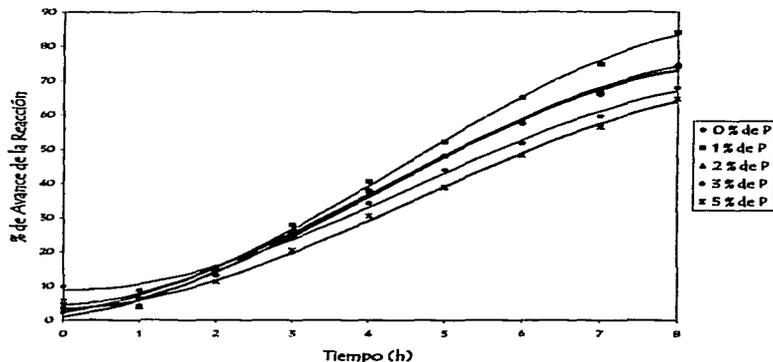


Figura 5.19 Actividades de los diferentes catalizadores para HDS de 4,6 DMDBT

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Conversión de 4,6-DMDBT %					
Tiempo (h)	NiMo0%P	NiMo1%P	NiMo2%P	NiMo3%P	NiMo5%P
0	0	0	0	0	0
1	3.95	6.08	4.44	8.74	4.06
2	13.07	14.72	15.60	15.42	11.20
3	25.56	27.85	26.35	24.03	20.46
4	37.90	40.48	37.77	34.14	30.48
5	48.13	52.14	48.18	43.88	38.88
6	57.44	65.00	57.95	51.67	48.17
7	65.90	74.69	66.92	59.52	56.34
8	74.01	84.02	74.88	67.87	64.61

Tabla 5.13 Conversiones para diferentes catalizadores NiMoX%P en 4,6-DMDBT

En esta reacción pudimos ver que los compuestos dominantes fueron los que se obtuvieron mediante la Hidrogenación del 4,6-DMDBT, la ruta lenta en este caso fue la Desulfuración Directa.

Esto se pudo ver al sumar los por cientos en peso de los compuestos formados por HYD y comparándolos con la suma de los por cientos en peso de los compuestos formados por DDS. Este análisis se realizó para todos los catalizadores a diferentes tiempos. En la tabla 5.14 se presenta la información que se obtuvo con todos los catalizadores NiMo X%P y la relación de productos de HYD vs DDS.

Catalizador	% Prod. HYD	% Prod. DDS	Tao	Serv/DDS
NiMo 0%P	39.89	9.52	6.14	4.18
NiMo 1%P	45.09	9.61	5.74	4.89
NiMo 2%P	51.75	11.88	6.35	4.35
NiMo 3%P	45.36	10.89	7.14	4.16
NiMo 5%P	43.54	9.90	7.55	4.39

Tabla 5.14 % de los productos para un conversión de 60% de 4,6-DMDBT en los diferentes catalizadores

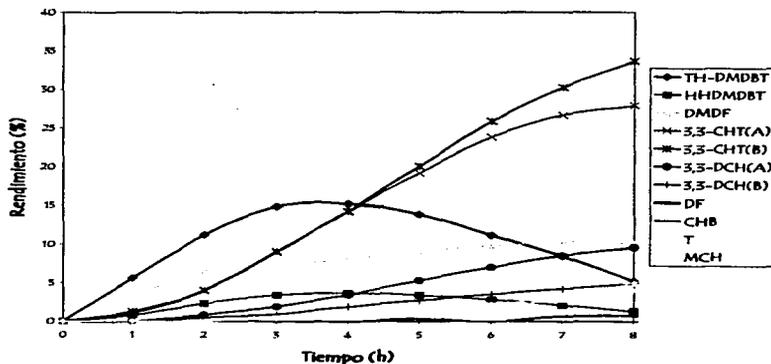


Figura 5.20 Gráfica de rendimientos de los diferentes productos obtenidos y su cambio vs el tiempo

De la gráfica 5.21, se pudo observar que el producto principal de la reacción fue el metilciclohexiltolueno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los productos intermedarios que se obtienen en la reacción fueron, el Hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT) y el Tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT). Lo que se pudo deducir de esta gráfica fue el incremento de los productos de cracking que se obtienen en la reacción, como el tolueno y el metilciclohexano.

La descomposición de los productos principales a productos de cracking, se debieron a la adición del fósforo en los catalizadores, ya que aumenta la acidez.

Los grupos metilo únicamente afectan la DDS en la molécula de 4,6-DMDBT, de acuerdo con los artículos consultados [32-34] estos grupos no afectan la adsorción de la molécula en la superficie, sino que estos grupos metilo afectan a pasos subsecuentes de la DDS en el 4,6-DMDBT, lo mas probable es que afecte a la hidrogenólisis de las uniones de C-S, esto nos lleva a decir que este es el paso limitante en la reacción.

Al asumir que los grupos metilo no presentan un problema en la adsorción del sustrato, nos enfrentamos a que estos tienen un efecto en la adsorción de los intermedarios hidrogenados, la adsorción de estos compuestos se puede ver afectado gravemente por la presencia de los grupos metilo.

Una vez que nuestro sustrato ha sido parcialmente hidrogenado, los dos lados de la molécula no son idénticos, por lo cual la adsorción del lado de la molécula que tiene el grupo alquilo fuera del plano de la molécula puede ser restringida. (figura 5.21 a)

La presencia del un grupo metilo en el carbono 4 como se puede observar en la figura 5.21 b), puede restringir evidentemente el proceso de eliminación, previniendo que el átomo de azufre o el hidrógeno el posición β se acerquen a los centros catalíticos. El

grupo metilo en la molécula de 4,6-DMDBT puede hacer que la molécula de hidrógeno en posición β , se involucre en el proceso de eliminación, lo cual causa que se vuelva menos ácido que en DBT. Así mismo solo se tiene un hidrógeno disponible en la reacción de eliminación.

Todos estos factores afectan la desulfuración directa para 4,6-DMDBT.

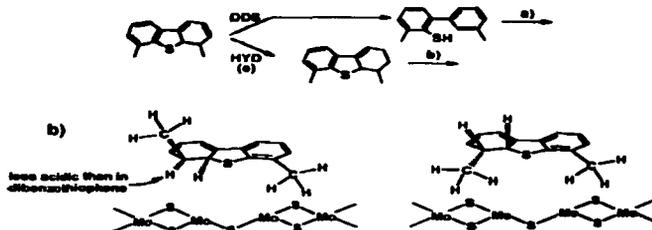


Figura 5.21 a) Intermediario de la reacción b) Acercamiento de la molécula a los centros catalíticos [32]

Los grupos metilo restringen la ruta de desulfuración directa para el 4,6-DMDBT, pero no tienen ningún efecto en la ruta de hidrogenación [32].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.7 MICROSCOPIA SEM-EDX

Con este método pudimos tener la certeza de que los porcentajes en peso de los catalizadores que queríamos obtener se alcanzó.

Para este método se tomaron diferentes regiones de la superficie del catalizador y se analizó para poder saber su composición en peso. Los resultados que se obtuvieron para los diferentes catalizadores fueron los siguientes:

NiMo 0%P			NiMo 1%P		
Compuesto	Exp.	Teórico	Compuesto	Exp.	Teórico
SiO ₂	81.629	85	SiO ₂	82.795	84
NiO	4.287	3	NiO	3.158	3
MoO ₃	14.082	12	MoO ₃	12.953	12
			P ₂ O ₅	1.119	1

Tabla 5.15 Composición Química de los Catalizadores (%en peso)

NiMo 2%P			NiMo 3%P		
Compuesto	Exp.	Teórico	Compuesto	Exp.	Teórico
SiO ₂	82.769	85	SiO ₂	78.721	82
NiO	3.177	3	NiO	3.558	3
MoO ₃	12.634	12	MoO ₃	15.045	12
P ₂ O ₅	1.42	2	P ₂ O ₅	2.647	3

Tabla 5.16 Composición Química de los Catalizadores (%en peso)

NiMo 5%P		
Compuesto	Exp.	Teórico
SiO ₂	82.148	80
NiO	4.116	3
MoO ₃	8.800	12
P ₂ O ₅	4.430	5

Tabla 5.17 Composición Química de los Catalizadores (%en peso)

5.8 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SULFURADOS POR HRTEM

Este método tiene la característica que permite obtener una imagen, gracias a la cual podemos identificar y observar las especies de MoS₂ y evaluarlos, observando el tamaño de los mismos, así como el grado de apilamiento. Esto nos da una idea acerca de la dispersión y la morfología de los aglomerados de MoS₂. En esta parte de nuestra experimentación, se determinó la longitud de los sulfuros y el número de capas (apilamiento) que se formaron en los diferentes catalizadores en su estado sulfurado. Los catalizadores que se eligieron para este estudio, fueron, NiMo 0%P, NiMo 2%P, NiMo 5%P.

Estos catalizadores se sulfuraron antes del estudio de HRTEM, para observar la formación de apilamientos de MoS₂. Los resultados que obtuvimos se presentan en la tabla 5.17. En esta tabla se pudo observar un mayor apilamiento por parte de las especies de MoS₂, en los catalizadores NiMo 0%P y NiMo 5%P, lo cual nos indica que una alta

proporción de fósforo produjo un mayor apilamiento, así mismo, este efecto se observó en el catalizador sin fósforo; lo cual también nos ayuda a entender y a demostrar que el fósforo en proporciones adecuadas, nos ayuda a tener menos especies apiladas.

Número de Capas	NiMo 0%P	NiMo 2%P	NiMo 5%P
1	0.521	0	0
2	17.71	40.69	35.24
3	38.02	42.07	35.24
4	23.96	15.86	19.52
5	8.33	1.034	2.86
6	6.25	0.345	3.33
7	2.60	0	0
8	1.56	0	1.90
9	0.521	0	0.476
10	0	0	1.43
12	0.521	0	0

Tabla 5.18 % de especies de MoS₂ presentes en el catalizador.

En la tabla 5.18, podemos observar las longitudes de las especies de MoS₂, el catalizador NiMo 2%P produjo un longitud más homogénea (principalmente en el intervalo de 0-

60Å), que los otros catalizadores, lo que también nos indica que este catalizador tiene la mejor dispersión de los 3 que se estudiaron.

Longitudes Å	NiMo 0%P	NiMo 2%P	NiMo 5%P
0-30	16.14	37.59	30.48
31-60	44.27	55.86	45.71
61-90	16.66	4.83	9.05
91s	22.92	1.72	14.76

Tabla 5.19 % de las longitudes de los cristales de MoS₂ presentes en los catalizadores

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

6. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- ❖ Los resultados que se obtuvieron mediante el método de Fisisorción de N_2 indicaron que la adición de fósforo a los soportes catalíticos, redujo las áreas específicas y los volúmenes de poro. Esta reducción fue mayor, conforme se incrementa la concentración de fósforo. La impregnación simultanea de Ni y Mo en el soporte también redujo las áreas y volúmenes pero en menor medida. La reducción de áreas y volúmenes se debió al tamponamiento de los poros o al cubrimiento de las paredes del soporte por parte de las especies de fósforo y/o de MoO_3 y de NiO .
- ❖ Los patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de los soportes indican que la adición de fósforo al MCM-41 de sílice pura produce un decremento de la intensidad del pico característico de la estructura porosa ordenada, tipo MCM-41 (2.4° , 2θ); lo que indica una disminución en el ordenamiento de poros del soporte catalítico. Este efecto se puede deber a la probable destrucción parcial del MCM-41, debido al medio ácido (solución de H_3PO_4) o al recubrimiento de las paredes de los poros, por parte de los aglomerados de especies oxidadas de Fósforo (P_2O_5).
- ❖ La caracterización de los soportes con el método de TPDA muestra que la adición de fósforo afecta las propiedades ácidas de las superficie del soporte, produciendo un incremento en el número de sitios ácidos, principalmente de fuerza ácida media.

De la caracterización de los catalizadores se obtienen las siguientes conclusiones:

- ❖ Al impregnar el soporte con las especies metálicas, se observó una disminución de área superficial de alrededor de 30%. De acuerdo con la bibliografía consultada, la sílice pura no promueve una buena dispersión de las especies de Molibdeno y Níquel. Cuando el soporte catalítico se encuentra impregnado de fósforo, la reducción de áreas después de la depositación de las especies metálicas es menor, lo que indica que existió una mejor dispersión de las especies metálicas. La presencia de especies cristalinas de NiO y de MoO₃ en estos catalizadores no fue detectada por DRX. Más, sin embargo, cuando la concentración de fósforo se incrementó a 5% de P₂O₅, se observó la formación de MoO₃ cristalino. Esto indica que los cristales tienen un tamaño mayor de 50Å y se localizan en la superficie exterior de soporte.
- ❖ Las caracterizaciones por los métodos de DRS y TPR, indican que la adición de cantidades pequeñas de fósforo (1 y 2% de P₂O₅), produce un incremento en las proporción de especies de Molibdeno dispersas en coordinación octaédrica. Estas especies son más fáciles de sulfurar, al aumentar la concentración de fósforo a 3 y 5% de P₂O₅ en peso, resultó un incremento de especies de Molibdeno que se reducen a temperaturas más altas(500–800°C).
- ❖ Las especies sulfuradas de MoS₂, caracterizadas por HRTEM, presentaron cambios en su morfología. La adición de 2% de Fósforo produce una mejor dispersión de las especies de MoS₂, lo cual se ve reflejado en el decremento de la longitud y el grado de apilamiento. Este catalizador presenta la mejor dispersión de la fase sulfurada de

Molibdeno. En el catalizador que contenía 5% de P_2O_5 , se presenta un incremento en la longitud de los cristales de MoS_2 , así como de su apilamiento. Estos cambios morfológicos se reflejan en la actividad catalítica en HDS de los diferentes dibenzotiofenos.

- ❖ Se encontró que los catalizadores que tenía mayor actividad fueron: El catalizador 1% de P_2O_5 para DBT y el catalizador 2% de P_2O_5 , para el 4,6-DMDBT. Los catalizadores más activos incrementaron la aportación hacia la ruta de Hidrogenación (HYD). Lo que indica que el fósforo actuó como un segundo promotor en la reacción.
- ❖ De acuerdo con los puntos anteriores, se pudo concluir que la adición de fósforo tuvo resultados benéficos para la dispersión de las especies metálicas así como para la actividad catalítica, lo que sugiere que todavía existe la capacidad de mejorar los catalizadores comerciales.
- ❖ La actividad catalítica arrojó resultados sorprendentes, ya que se observó un incremento en la ruta de hidrogenación por parte del DBT, este resultado no se había reportado en la literatura consultada [32-36].
- ❖ Para finalizar, nuestro trabajo deja una solución así como una propuesta a futuro, la propuesta es un estudio de la ruta de hidrogenación en la reacción de DBT con un catalizador $NiMoX\%P$ y el encontrar el "como" y el "porque" afecta el fósforo a la ruta de hidrogenación.

7. BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍAS

- [1] Alighieri, Dante, "La Divina Comedia", U.N.A.M / SEP, 1988, México D.F.
- [2] "La santa Biblia, Antiguo y Nuevo Testamento", Versión de Casiodoro de Reina, Revisado por Cipriano de Valera, 1960, Editorial Sociedades Bíblicas Unidas.
- [3] Da Costa, P., Potvin, C., Manoli, J. M., Lemnerton, J. L., Pérot, G., Djéga-Mariadassou, G., *J. Mol. Catal. A*, 184 (2002) 323-333
- [4] Hill, Charles, G. Jr., "An introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactors Design", John Wiley & Sons, 1977, U.S.A.
- [5] Satterfield, Charles, N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill Book Company, 1980, U.S.A.
- [6] Storck, S., Bretinger, H., Maiser, F. W., *Appl. Catal. A: Gen.* 174 (1998) 137-146.
- [7] Carberry, J. J., "Chemical and Catalytic Reaction Engineering" McGraw-Hill Book Company, 1976, U.S.A.
- [8] Měhn, D., Kőnya, Z., Halász, J., Nagy, J. B., Rác, B., Molnár, A., Kiricsi, I., *Appl. Catal. A: Gen.* 232 (2002) 67-76.
- [9] Zhou, J., Scott, M. J., Hu, Z., Peng, G., Münck, E., Holm, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, (1992), 10843-10854.
- [10] Kresge, T. C., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., *Nature*, 359, (1992), 710-712.
- [11] Sing, K. S. W., *Adv. Colloid Interface Sci.* 76-77 (1998) 3-11

- [12] "Síntesis y caracterización de óxidos mixtos $ZnO_2-Al_2O_3$ como soportes de catalizadores de HDS", Tesis, Torres Mancera León Pablo, 2001, U.N.A.M.
- [13] "Desarrollo de nuevos soportes para catalizadores de HDT: MCM-41 modificados con TiO_2 via post-sintética", Tesis, Silva Bermúdez Pheadra Suriel, 2001, U.N.A.M.
- [14] Brunauer S, Emmett P.H. and Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938).
- [15] R.de Back, F.Croonenberghs, P.Gränge, *Preparation of Catalysts VII*, 517-531, (1998).
- [16] S.Brunauer, L.S. Deming, E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723.
- [17] W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, T. J. Pinnavaia, *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 19.
- [18] A. Corma, K. Qiubin, M. Navarro, J. Pérez-Pariente, F. Rey, *Chem. Mater.*, 9(10) (1997) 2123.
- [19] D. Méhn, Z. Kónya, J. Halász, J.B. Nagy, B. Rác, A. Molnár, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A: Gen.* 232 (2002) 67.
- [20] S. Kim, S. Woo, *J. Catal.* 133, (1992) 124-135
- [21] P. Atanasova, T. Halachev, J. Uchytíl, M. Kraus, *Appl. Catal.* 38 (1988) 235.
- [22] Note, *J. Catal.* 151 (1995) 470-474.
- [23] V.L. Zholobenko, D. Plant, A. J. Evans, S. M. Holmes, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45 (2001) 793-799.
- [24] G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 723-736
- [25] P. Berteau, B. Delmon, *Catal. Tod.* 5 (1989) 121-137

- [26] H. Kosslick, G. Lischke, B. Parltitz, W. Storek, R. Fricke, *Appl. Catal. A:Gen.* 184 (1999) 49-60
- [27] López Cordero, R., López Guerra, S., Fierro, J. L. G., López Agudo, A., *J. Catal.* 126, (1990) 8-12
- [28] Fedin, V. P., Czyżniewska, J., Prins, R., Weber, T., *Appl. Catal. A:Gen.* 213 (2001) 123-132
- [29] Atanasova, P., López Agudo, A., *Appl. Catal. A. Gen.* 5 (1995) 329
- [30] Atanasova, P., López Cordero, R., Mintchev, L., Halachev, T., López Agudo, A., *Appl. Catal. A. Gen.* 159 (1997) 269-289
- [31] Kwak, C., Young Kim, M., Choi, K., Huep Moon, S., *Appl. Catal. A. Gen.* 185 (1999) 19-27
- [32] Bataille, F., Lambertson, J. L., Michaud, P., Pérot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breyse, M., Kasztelan, S., *J. Catal.* 191 (2000) 409-422
- [33] Gates, B. C., Topsøe, H., *Polyhedron Vol* 16, 18 (1997) 3213-3217
- [34] Michaud, P., Lambertson, J. L., Pérot, G., *Appl. Catal. A. Gen.* 169 (1998) 343-353
- [35] López Cordero, R., López Agudo, A., *Appl. Catal. A. Gen.* 202 (2000) 23-35
- [36] Damayanova, S., Spojakina, A., Jiratova, K., A., *Appl. Catal. A. Gen.* 125 (1995) 257-269
- [37] Macaud, M., Milenkovic, A., Schulz, E., Lemaire, M., Vrinat, M., *J. Catal.* 193 (2000) 255-263

- [38] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., Catal. Tod. 41 (1998) 207-219
- [39] Hensen, E. J. M., Kooyman, P. J., van der Meer, Y., van der Kraan, A. M., de Beer, V. H. J., van Veen, J. A. R., van Santen, R. A., J. Catal. 199 (2001) 224-235
- [40] "Desarrollo de Catalizadores de HDS soportados sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41", Tesis, Mario Alberto Calderón de Anda, 2001, U.N.A.M.
- [41] Brunel, D., Blanc, A. C., Galarneau, A., Fajula, F., Catal. Tod. 73 (2002) 139-152
- [42] Bañares, M. A., Hu, H., Wachs, I. E., J. Catal. 150 (1994) 407-420
- [43] McNall, M., Laurence, R. L., Curtis Conner, W., Microporous and Mesoporous Materials 44-45 (2001) 709-716
- [44] Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L., J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834-10843
- [45] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., Letters to Nature 359 (1992) 710-712
- [46] Adamson, A. W., Gast, A. P., "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, Inc., 1997, Sixth Edition.

8. ANEXO

ANEXO 1.

Cálculos para la obtención de los diferentes catalizadores.

❖ Obtención de los diferentes por cientos en peso de Fósforo en los catalizadores.

1% de P

$$2 \text{ g SiMCM} * \left(\frac{0.01 \text{ g de } P_2O_5}{0.99 \text{ g SiMCM}} \right) = 0.0202 \text{ g de } P_2O_5$$

$$0.0202 \text{ g de } P_2O_5 * \left(\frac{1 \text{ mol de } P_2O_5}{142 \text{ g } P_2O_5} \right) * \left(\frac{2 \text{ moles de } H_3PO_4}{1 \text{ mol de } P_2O_5} \right) * \left(\frac{98 \text{ g de } H_3PO_4}{1 \text{ mol de } H_3PO_4} \right) =$$

$$0.02788 \text{ g de } H_3PO_4.$$

Ya que la solución tiene un 98% de pureza, tenemos los siguientes cálculos:

$$\frac{0.02788 \text{ g de } H_3PO_4}{0.98} = 2.8456 * 10^{-2} \text{ g de } H_3PO_4.$$

❖ Obtención de 12% en peso de MoO₃

$$0.12 \text{ g de } MoO_3 * \left(\frac{1 \text{ mol de } MoO_3}{144 \text{ g de } MoO_3} \right) = 8.333 * 10^{-4} \text{ mol de } MoO_3$$

$$8.333 * 10^{-4} \text{ mol de } MoO_3 * \left(\frac{1 \text{ mol de HMA}}{7 \text{ moles de } MoO_3} \right) = 1.19047 * 10^{-4} \text{ mol de HMA}$$

$$1.19047 * 10^{-4} \text{ mol de HMA} * \left(\frac{1235.86 \text{ g de HMA}}{1 \text{ mol de HMA}} \right) = 0.147126 \text{ g de HMA}$$

Para una cantidad de 0.85g de Silica, tenemos los siguientes cálculos:

$$\frac{0.147126}{0.85} = 0.173086 \text{ g de HMA}$$

$$5 \text{ ml de H}_2\text{O} \cdot \left(\frac{0.173086 \text{ g de HMA}}{0.9 \text{ ml de H}_2\text{O}} \right) = 0.9616 \text{ g de HMA}$$

❖ Para preparar 3% de NiO

$$0.03 \text{ g de NiO} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol de NiO}}{75 \text{ g de NiO}} \right) = 0.0004 \text{ mol de NiO}$$

$$0.0004 \text{ mol de NiO} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de NiO}} \right) = 0.0004 \text{ moles de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6$$

H₂O

$$0.0004 \text{ moles de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} \cdot \left(\frac{290.81 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) = 0.116324 \text{ g de}$$

Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O

Para una cantidad de 0.85g de Silica, tenemos los siguientes cálculos:

$$\frac{0.116324}{0.85} = 0.136851 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$$

$$5 \text{ ml de H}_2\text{O} \cdot \left(\frac{0.173086 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{0.9 \text{ ml de H}_2\text{O}} \right) = 0.760287 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$$