

00586
2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD HIDROGENANTE DE LOS
CATALIZADORES Ni/ZEOLITA-H β Y Ni/MCM-41 OBTENIDOS
POR EL MÉTODO DE DEPOSITACIÓN-PRECIPITACIÓN**

TESIS
PARA OBTENER EL GRADO
DOCTOR EN CIENCIAS
(INGENIERIA QUÍMICA)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PRESENTA:

M. EN C. HÉCTOR RUBÉN NARES OCHOA



2003



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**TESIS
CON
FALLA DE
ORIGEN**

PAGINACIÓN DISCONTINUA



BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

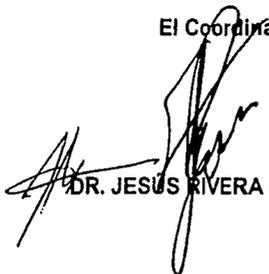
Me es grato informarle que el alumno **HÉCTOR RUBÉN NARES OCHOA** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Ingeniería Química) (Clave 582), ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ)
Primer Vocal:	Dr. Ricardo Gómez Romero (UAM I)
Segundo Vocal:	Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses (IF)
Tercer Vocal:	Dr. Martín Guillermo Hernández Luna (FQ)
Secretario:	Dr. Pedro Roquero Tejeda (FQ)
Primer Suplente:	Dr. José Manuel Domínguez Esquivel (IMP)
Segundo Suplente:	Dr. Luis Noreña Franco (UAM A)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 29 de noviembre de 2002.

El Coordinador


DR. JESÚS RIVERA RODRÍGUEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

C.c.p. Integrantes del Jurado.
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.
C.c.p. Interesado.
*ggm.

	Página
AGRADECIMIENTOS	
RESUMEN	I
INTRODUCCIÓN GENERAL	II
CAPITULO I	7
BASES TEÓRICAS DEL Ni(II) SOPORTADO SOBRE SÍLICE POR DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN	
I.1 MÉTODO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS	9
SOPORTADOS: PRINCIPIOS, VENTAJAS Y DESVENTAJAS	
I.1.1 IMPREGNACIÓN SIN INTERACCIÓN	9
I.1.2 IMPREGNACIÓN CON INTERACCIÓN	9
I.1.3 INTERCAMBIO IÓNICO	9
I.2 TEORÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO	10
I.2.1 CONSTANTE DE EQUILIBRIO	12
I.2.2 ORIGEN DE LA CARGA EN LA SUPERFICIE	14
I.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL MÉTODO DE INTERCAMBIO IÓNICO	17
I.4 MÉTODO CLÁSICO DE PRECIPITACIÓN	17
I.4.1 COPRECIPITACIÓN	17
I.5 DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN	18
I.5.1 PRINCIPIOS DEL MÉTODO	18
I.5.2 VENTAJAS DEL MÉTODO	18
I.5.3 TEORÍA DE NUCLEACIÓN	19
I.5.3.1 INTERFASE ÓXIDO Y SOLUCIÓN	19
I.5.3.2 NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA Y PRECIPITACIÓN EN SOLUCIÓN	19
a. Aproximación termodinámica y cinética de la precipitación homogénea	19
b. Influencia de la saturación sobre el tamaño de partícula	24
I.5.3. NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA Y PRECIPITACIÓN EN LA SUPERFICIE DEL SOPORTE	25
a. Aproximación termodinámica cinética de depósito-precipitación heterogénea	25
b. Precipitación de un catión metálico en una solución acuosa	26
ASPECTOS PRÁCTICOS DE DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN	30
a. Depósito-precipitación por hidrólisis retardada	30
b. Depósito-precipitación por inyección de una solución diluida de hidróxido	32
DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN (DP) SOBRE SOPORTES DE SÍLICE	32
ESTRUCTURA DE LOS FILOSILICATOS E HIDRÓXIDO DE NÍQUEL	34
FORMACIÓN DE LOS FILOSILICATOS	36
DISOLUCIÓN DE LA SÍLICE	36
MECANISMO DE FORMACIÓN DE FILOSILICATOS MÁSCOS	37
MECANISMO PROPUESTO POR BURATTIN Y LOUIS PAR LA	40

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

	DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN DEL Ni(II) SOBRE SÍLICE	43
	Zeolita-H β	43
	MCM-41	45
	SÍNTESIS DE ESTRUCTURAS MESOPOROSA CON ALUMINIO	47
	BIBLIOGRAFÍA	49
	CAPÍTULO II	53
	RESULTADO Y DISCUSIÓN DE DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN DEL NÍQUEL EN ZEOLITA-H β	
II.1	OBTENCIÓN DE COMPUESTOS MODELOS	55
II.1.1	PRECIPITACIÓN DE NÍQUEL EN AUSENCIA DE SOPORTE (precipitación en solución)	55
II.1.2	PRECIPITACIÓN DE NÍQUEL SOBRE SÍLICE	55
II.2	CARACTERIZACIÓN DEL PRECIPITADO DE Ni OBTENIDO EN AUSENCIA DE SÍLICE	55
II.2.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD)	55
II.2.2	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA FTIR	57
II.3	CARACTERÍSTICAS DEL FILOSILICATO 1:1 DE NÍQUEL SINTETIZADO A 25 Y 150 °C	58
II.3.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	58
II.3.2	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	59
II.4	PRECIPITACIÓN DEL NÍQUEL SOBRE ZEOLITA-H β	61
II.4.1	CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES DE Ni(II) SOPORTADO SOBRE LA ZEOLITA-H β POR DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN	62
II.4.2	EVOLUCIÓN DEL pH DURANTE DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN DE NÍQUEL SOBRE LA ZEOLITA-H β A TRAVÉS DE LA HIDRÓLISIS DE UREA	63
II.4.3	PROPIEDADES TEXTURALES DE LA ZEOLITA-H β Y DE LAS MUESTRAS Ni/H β PREPARADAS A DIFERENTE TIEMPO DE DP	64
II.4.3.1	INTRODUCCIÓN	64
II.4.3.2	ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ EN ZEOLITA-H β Y LOS CATALIZADORES Ni/H β OBTENIDOS A DIFERENTE TIEMPO DE DP	64
II.4.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LA ZEOLITA-H β Y LAS MUESTRAS Ni/H β (SECAS) OBTENIDAS A DIFERENTE TIEMPO DE DP	66
II.4.5	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LAS MUESTRAS Ni/H β OBTENIDAS A DIFERENTE TIEMPO DE DP	68
II.4.6	FASES DE Ni(II) SOPORTADAS SOBRE SiO ₂	69
II.4.7	FASES DE Ni(II) SOPORTADA EN ZEOLITA-H β	
II.4.8	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	70
II.4.9	ANÁLISIS DE LA REGIÓN DE LOS GRUPOS HIDROXILO	73
II.4.10	ESPECTROSCOPIA IR EN LA REGIÓN DE LAS VIBRACIONES ESTRUCTURALES	75
II.4.11	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	77
II.4.11.1	SEM	77

II.4.11.2	TEM	79
II.4.12.2.1	TAMAÑO DE PARTÍCULA DE NÍQUEL METÁLICO DE LOS CATALIZADORES Ni/H β OBTENIDOS A DIFERENTE TIEMPO DE DP	81
II.4.12.2.2	INTRODUCCIÓN	81
II.4.12.2.3	FOTOMICROSCOPIA DEL NÍQUEL REDUCIDO	81
II.5	DISCUSIÓN	84
II.6	CONCLUSIONES PARCIALES	89
II.7	BIBLIOGRAFÍA	90
	CAPÍTULO III	92
	RESULTADOS Y DISCUSION DE DEPÓSITO- PRECIPITACIÓN SOBRE LA ESTRUCTURA MESOPOROSA MCM-41	
III.1	INTRODUCCIÓN	92
III.2	SÍNTESIS DE SiMCM-41 Y AlMCM-41	93
III.3	DEPÓSIT-PRECIPITACIÓN DE NÍQUEL SOBRE SiMCM-41 Y AlMCM-41	94
III.4	CARACTERIZACIÓN DEL Ni SOPORTADO SOBRE AlMCM-41 Y SiMCM-41 A DIFERENTE TIEMPO DE DP	94
III.4.1	EVOLUCIÓN DE LA CURVA DE pH	94
III.4.2	CAMBIO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LAS MUESTRAS Ni/AlMCM-41 Y Ni/SiMCM-41 CON EL TIEMPO DE DP	95
III.4.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LAS MUESTRAS AlMCM-41 Y SiMCM-41 A DIFERENTE TIEMPO DE DP	100
III.4.3.1	DIFRACTOGRAMAS EN EL INTERVALO (0<2 θ <6)	100
III.4.3.2	DIFRACTOGRAMAS EN EL INTERVALO (0<2 θ <70)	101
III.4.4	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LAS MUESTRAS Ni/AlMCM-41 Y Ni/SiMCM-41	103
III.4.5	ESPECTROSCOPIA IR PARA SOPORTES AlMCM-41 Y SiMCM-41 Y CATALIZADORES Ni/AlMCM-41 Y OBTENIDOS A DIFERENTE TIEMPO DE DP	105
III.4.5.1	REGIÓN DE GRUPOS HIDROXILO	105
III.4.5.2	REGIÓN FUNDAMENTAL	107
III.4.6	FOTOMICROGRAFIAS ELECTRÓNICAS	109
III.4.6.1	FOTOMICROGRAFIAS DE LAS MUESTRAS SECAS	109
III.4.7	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	112
III.4.8	CONCLUSIONES	112
III.4.	BIBLIGRAFÍA	115
	CAPÍTULO IV	118
	RESULTADOS DE MUESTRAS CALCINADAS Ni/Hβ Y Ni/MCM-41 E INFLUENCIA DE LA ACTIVACIÓN EN EL TAMAÑO DE PARTÍCULA	
IV.1	INTRODUCCIÓN	
IV.2	REDUCIBILIDAD DEL Ni(II) SOPORTADO Y MECANISMOS DE REDUCCIÓN	119

IV.3	CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE LAS MUESTRAS CALCINADAS	121
IV.3.1	ESTRUCTURALES	121
IV.3.2	PERFILES TPR DE LAS MUESTRAS Ni/H β CALCINADAS	122
IV.3.4	ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS)	124
IV.4	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	127
IV.4.2	HISTOGRAMAS DE LAS MUESTRAS Ni/H β Y Ni/AlMCM-41 CALCINADAS Y REDUCIDAS	127
IV.5	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	129
IV.6	CONCLUSIONES	131
	CAPÍTULO IV	133
	ACTIVIDAD CATALÍTICA DE Ni/H β , Ni/AlMCM-41 Y Ni/SiMCM-41 EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DEL NAFTALENO	
V.1	INTRODUCCIÓN	134
V.2	MOLÉCULA MODELO EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN	134
V.3	PARTE EXPERIMENTAL	135
V.3.1	ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES	135
V.3.2	HIDROGENACIÓN DEL NAFTALENO	136
V.3.3	ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES Ni/H β EN LA HIDROGENACIÓN DEL NAFTALENO	136
V.3.4	ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES Ni/AlMCM-41 Y Ni/SiMCM-41 EN LA HIDROGENACIÓN DEL NAFTALENO	141
V.4	ADSORCIÓN DEL NAFTALENO	145
V.5	REACCIÓN EN LA SUPERFICIE	145
V.6	EAQUEMA DE REACCIÓN	
V.7	APLICACIÓN DEL CATALIZADOR Ni/H β EN LA HIDRODESULFURACIÓN PROFUNDA DEL DIESEL	147
V.7.1	METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN	148
V.7.1.1	PRUEBA DE REFERENCIA A 320 °C	148
V.7.1.2	PRUEBA DE REFERENCIA A 340 °C	148
V.7.1.3	PRUEBA DE LA MEZCLA CATALÍTICA (Ni/H β + IMP-DSD-3+)	148
V.8	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	149
V.9	BIVLIOGRAFÍA	151
	CAPÍTULO VI	152
	CONCLUSIONES GENERALES	
	APÉNDICE A	156
	APÉNDICE B	157
	BALANCES DE MATERIA	158

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

Los compuestos aromáticos son un problema relevante en más de algunas de las industrias como son: la alimenticia, cosmética, refinación y química fina, debido a la nocividad de estos contaminantes sobre la salud humana, en particular por su alto efecto cancerígeno. En la industria de la refinación, la concentración de aromáticos en el diesel provoca problemas en la ignición por lo que una disminución incrementará el número de cetano y la reducción de emisiones de partículas sólidas totales. En el caso de la gasolina, no obstante que los aromáticos aumentan el número de octano de investigación, su restricción está limitada entre 20 al 25 % peso. En las parafinas duras y blandas la concentración del 5 % peso es causante de una coloración indeseable en la manufactura de diferentes productos. En las industrias alimenticia, farmacéutica y de cosméticos es imprescindible eliminar los aromáticos casi en su totalidad.

Los catalizadores más eficientes para disminuir los compuestos poliaromáticos son los preparados con metales de transición como el Pt, Pd y Ni soportados en alúminas, aluminosilicatos cristalinos o amorfos y carbón activado. La actividad de hidrogenación de estos metales sobre los aromáticos es en el siguiente orden $Pt > Pd > Ni$ y dependiendo de la naturaleza del componente activo se pueden distinguir dos tipos de catalizadores soportados. Aquellos en los que el componente activo es altamente costoso como el Pt o Pd y por ello son catalizadores en los que se depositan bajas cargas metálicas y se maximiza el área de la superficie activa a través de una alta dispersión metálica, y aquellos en los que el componente activo no es muy costoso, como el Ni, en donde es más atractivo maximizar el área de la superficie activa por unidad de volumen, es decir preparar catalizadores con alta carga metálica y alta dispersión. Resulta claro que un problema tecnológico importante en el desarrollo de catalizadores metálicos es la implementación de métodos de preparación que permitan depositar sobre los soportes diversas cargas metálicas con alta dispersión.

Los métodos de mayor uso a nivel industrial para soportar los metales mencionados son impregnación incipiente e intercambio iónico. Ambos métodos tienen ventajas y desventajas. La ventaja del método de impregnación es que se puede incorporar en el soporte altas concentraciones de la fase activa, pero debido a la débil interacción entre el metal y el soporte se obtienen partículas de gran tamaño después de la activación de catalizador (calcinación y reducción). Por el contrario, con el método de intercambio iónico se obtienen catalizadores con alta dispersión metálica, pero su concentración está limitada por la capacidad de intercambio del soporte (2 al 3 % peso). En cambio, el método de depósito y precipitación (DP) de níquel, ampliamente estudiado sobre SiO_2 , combina las ventajas de los métodos mencionados ya que a través de este método se logran catalizadores con tamaño de partículas de níquel y dispersiones similares a las conseguidas por intercambio iónico y es posible soportar altas cargas metálicas (≥ 20 % peso).

El método de depósito y precipitación se basa en la basificación gradual y homogénea de una solución inicialmente ácida que contiene al soporte en suspensión. El incremento del pH se lleva a cabo por la generación de iones hidroxilo producidos por la hidrólisis de urea a 90 °C. Durante el mecanismo de disolución de la sílice (despolimerización) se produce ácido silícico el que mediante reacciones de olación, oxalación, condensación y heterocondensación con los iones de Ni(II) forman los hidrosilicatos de níquel y/o hidróxido

de níquel con estructura turbostrática. Los hidrosilicatos de níquel forman una fuerte interacción metal-soporte que lleva a altas dispersiones y estabilidad de las partículas metálicas.

El método DP puede conducir a dos fases de Ni(II) soportadas sobre SiO₂ las que están en función del área específica del soporte. En catalizadores de níquel soportados en sílice de alta área, la principal fase de Ni(II) es filosilicato 1:1 de níquel (estructura en forma de capas tipo brucita). Este tipo de compuestos forma una fuerte interacción metal-soporte lo que evita que las partículas de níquel sintericen y migre a la superficie externa durante la etapa de activación del catalizador. Por el contrario, cuando el níquel es depositado en sílice de baja área específica la fase de Ni(II) es una mezcla de filosilicato 1:1 de níquel e hidróxido de níquel con estructura turbostrática.

Aunque el sistema Ni/SiO₂ es un sistema interesante desde el punto de vista académico e industrial, en ciertas aplicaciones es necesario contar con catalizadores bifuncionales donde existe una función metálica sobre un soporte con acidez de Brönsted. Esto no podría lograrse con un soporte como la sílice. Por otro lado, los silico-aluminatos cristalinos, comúnmente conocidos como zeolitas, los cuales pueden obtenerse con diversas relaciones Si/Al, son soportes de gran interés industrial por el tamaño de sus cavidades y canales, y por tener una alta acidez de Brönsted. Igualmente interesantes resultan los recientemente desarrollados materiales mesoporosos ordenados como la MCM-41, los cuales pueden obtenerse como estructuras de solo Si-O pero que también permiten la sustitución del silicio por otro elemento de transición como el aluminio. La inclusión del aluminio trivalente en la red del material Si-O, donde el Si es tetravalente, genera un desbalance de cargas que puede neutralizarse con la presencia de un protón, generando así acidez de Brönsted. Estos materiales tienen una estructura amorfa, un sistema poroso en forma de tubos ordenados de manera hexagonal y áreas específicas del orden de 1000 m².g⁻¹.

Claramente resulta interesante la utilización de soportes como las zeolitas y los materiales amorfos mesoestructurados como la MCM-41 para preparar catalizadores con alta carga metálica y alta dispersión. Por lo que la extensión del método de depósito y precipitación, comúnmente utilizado para preparar catalizadores Ni/SiO₂, a la preparación de catalizadores de Ni soportado sobre materiales Si-O-Al cristalinos y amorfos ordenados abriría un campo amplio de aplicación.

El objetivo del presente trabajo es explorar que tan factible es la utilización del método de depósito y precipitación para preparar catalizadores de Ni soportados sobre la zeolita-H β y MCM-41 sin y con aluminio incorporado en la red del material. La selección de ambos soportes se basó, aparte del interés industrial que presentan, en que tanto la zeolita-H β como la MCM-41 pueden ser sintetizadas con alta relación molar SiO₂/Al₂O₃. Nuestra hipótesis al aplicar el método de DP para soportar níquel en zeolita-H β y MCM-41 se fundamenta precisamente en que con una alta relación Si/Al en los materiales citados se puede disponer de la fuente de sílice necesaria para la formación de los hidrosilicatos de níquel. Esto permitirá soportar altas cargas metálica y lograr tamaño de partículas y dispersiones similares a las obtenidas por intercambio iónico y consecuentemente catalizadores de mayor actividad que los usados actualmente a nivel comercial para su

aplicación en reacciones como hidrogenación de aromáticos polinucleares, isomerización de compuestos de azufre refractarios, química fina, etc.

Los objetivos particulares del estudio se centran en conocer:

- i) Cómo afecta el método de DP del níquel las propiedades texturales y cristalinas de la zeolita-H β , así como el ordenamiento de la MCM-41.
- ii) Qué fases de Ni(II) son soportadas en la zeolita-H β , AlMCM-41 y SiMCM-41.
- iii) Dónde están localizadas las partículas de níquel metálico en los soportes (dentro de las cavidades o en la superficie externa de la zeolita-H β).
- iv) Cómo afecta la presencia de aluminio en la red del soporte a las fases de Ni(II) soportadas.
- v) Cuál es la distribución y tamaño de las partículas de níquel.
- vi) Qué actividad presentan los catalizadores preparados a diferente tiempo de DP en la reacción de hidrogenación del naftaleno.

Para llevar a cabo el estudio, en el presente trabajo se sintetizaron los soportes AlMCM-41 (relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 75) y SiMCM-41 (100 % SiO₂). Se prepararon catalizadores de níquel soportado en una zeolita-H β comercial (relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 75) Ni/H β , Ni/AlMCM-41, Ni/SiMCM-41 por el método de DP. Se hizo una caracterización detallada de las muestras obtenidas a diferente tiempo de DP (1, 2, 3, 4 h) por adsorción-desorción de N₂ (BET), difracción de rayos-X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia infrarroja (FTIR) y microscopia electrónica de barrido (SEM) y transmisión (HTEM).

Los resultados del estudio mostraron que el método de DP del níquel se puede extender a la zeolita-H β y MCM-41 con y sin aluminio, lo que quedó confirmado por:

- La evolución de la curva de pH de los catalizadores Ni/H β , Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 obtenidos a diferente tiempo de DP, en la que hay un incremento gradual del pH, alcanza un valor máximo, para posteriormente disminuir ligeramente y tener valores prácticamente constantes al lograrse un equilibrio dinámico de la copolimerización del Ni-Si que conduce a la formación de hidrosilicatos sobre la superficie.
- El cambio del ciclo de histéresis al tipo B o H3, en donde aparece un hombro en la rama de desorción cuya intensidad se incrementa con el tiempo de DP y que es típica de estructuras laminares como el filosilicato 1:1 de níquel y/o hidróxido de níquel turbostrático.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- La presencia de dos nuevas reflexiones en los difractogramas de los catalizadores preparados cuya intensidad se incrementa con el tiempo de DP y que son asignadas al filossilicato 1:1 de níquel y/o al hidróxido de níquel turbostrático. Esta técnica, también muestra que hay pérdida de la estructura cristalina de la zeolita-H β y el ordenamiento hexagonal de los poros de la MCM-41 ya que disminuye la intensidad de las principales reflexiones en la zeolita-H β y desaparecen en la MCM-41 con el incremento del tiempo de DP. Sin embargo, es posible preservar la cristalinidad de la zeolita-H β y el orden hexagonal de los poros en MCM-41 soportando bajas cargas metálicas (4.8 % peso).
- La presencia de tres picos de reducción en las muestras preparadas con tiempos de DP \geq 2 h, el pico de baja temperatura (391-415 °C) fue asignado al hidróxido de níquel turbostrático y los dos picos adicionales uno, en 450-498 °C y otro, en 580-610 °C los que fueron asignados al filossilicato 1:1 de níquel.
- IR muestra evidencias de que las fases de Ni(II) soportadas son filossilicato 1:1 de níquel e hidróxido de níquel turbostrático por la aparición de dos nuevas vibraciones características del filossilicato 1:1 de níquel e hidróxido de níquel. También por esta técnica se muestra que las partículas de níquel metálico están localizadas principalmente, pero no exclusivamente, en la superficie externa de la zeolita-H β al disminuir la intensidad de los grupos hidroxilo puenteados internos y de las vibraciones δ_{O-Si-O} y ν_{Si-O} tetraédricas internas de la zeolita-H β .
- Los análisis realizados por microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostraron diámetros promedios de las partículas de níquel reducidas en el intervalo de 29 a 44 Å las cuales, tienen una distribución homogénea en el soporte. Las partículas de níquel más pequeñas (9-76 Å) se obtuvieron en la muestra con tiempo de DP de 1 h. Sin embargo, el tamaño de las partículas metálicas se incrementó con el tiempo de DP. El diámetro promedio de las partículas de níquel en los catalizadores Ni/AlMCM-41 determinado fue entre 32 y 54 Å y para los catalizadores Ni/SiMCM-41 fue de 32 y 33 Å. La fuerte interacción metal-soporte, como lo muestran los perfiles obtenidos en reducción a temperatura programada tanto de las muestras secas como calcinadas, requiere temperaturas mayores de 650 °C para lograr el 100% de reducción, principalmente en las muestras con tiempos de DP \geq 3 h. Estas observaciones también son confirmadas por las micrografías obtenidas por TEM, ya que en las muestras calcinadas a 500 °C y reducidas a 450 °C durante un lapso de 6 h se observan estructuras filamentosas características de filossilicato 1:1 de níquel.
- Los catalizadores de Ni/zeolita-H β , Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 mostraron buena actividad catalítica en la reacción de hidrogenación del naftaleno a tetralinas y Trans, Cisdecalinas. La actividad catalítica es mayor en los catalizadores Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 que en los catalizadores Ni/zeolita-H β obtenidos a diferentes tiempos de DP debido al mayor diámetro de poro. Los resultados en la actividad catalítica muestran que la acidez no tiene efecto en la reacción de hidrogenación de este tipo de moléculas modelo.

INTRODUCCIÓN GENERAL

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La actividad de los catalizadores sólidos está directamente relacionada con el área específica activa por unidad de volumen de catalizador. En los catalizadores soportados, se obtiene mayor actividad catalítica al depositar una alta concentración del componente activo disperso (partículas pequeñas) sobre el soporte. Mantener la dispersión durante las etapas de impregnación, secado, calcinación, activación y reacción catalítica depende de las propiedades intrínsecas del soporte y del tipo de interacción entre el metal y el soporte [1-3].

En los catalizadores sensibles a la estructura, la preparación de un catalizador activo para hidrogenación e hidroconversión de hidrocarburos depende del método usado para soportar la fase activa y del tipo de precursores utilizados. Los métodos más comúnmente usados a nivel industrial, para soportar la fase activa, son la impregnación y el intercambio iónico. El método de impregnación tiene la ventaja de depositar cargas metálicas concentradas, pero, el tamaño de las partículas soportadas es generalmente grande, con una pobre dispersión y una interacción metal-soporte débil, por lo que las partículas metálicas tienden a sinterizarse o migrar a la superficie externa con facilidad reduciendo el nivel de actividad. En contraste el intercambio iónico permite obtener partículas metálicas pequeñas, altamente dispersas sobre el soporte con una fuerte interacción. Este método es frecuentemente usado para depositar metales nobles y costosos como Pt, Pd y Au con el fin de lograr la máxima superficie activa por unidad de peso del componente activo. La desventaja de este método es que la carga metálica está limitada por la capacidad de intercambio del soporte [1]. Con el método de precipitación-depósito (DP) desarrollado por Geus [4-6] es posible incorporar altas cargas metálicas (5 al 45 % peso) dependiendo del tiempo de DP, obteniéndose tamaños de partícula metálica entre 27 y 100 Å con una dispersión homogénea sobre soportes de SiO_2 y Al_2O_3 . Otras ventajas importantes son la formación de hidrosilicatos de níquel, cuya fuerte interacción del níquel con la sílice evita el fenómeno de sinterización y que las partículas de níquel migren a la superficie externa del soporte durante las etapas de activación (calcinación-reducción) y, finalmente, el método es reproducible.

El método DP se basa en la basificación gradual y homogénea de una solución inicialmente ácida que contiene una sal metálica y el soporte en suspensión. El incremento gradual del pH se lleva cabo mediante la generación de iones hidroxilo que se producen por hidrólisis de urea a 90 °C. Así, se evita altos valores locales del pH y, por consiguiente la cinética de la reacción favorece la precipitación del filosilicato 1:1 de níquel y que el hidróxido de níquel no se forme en el seno de la solución o en la boca del poro del soporte. Durante el mecanismo de disolución de la sílice del soporte se forma ácido silícico, el cual reacciona con los precursores iónicos de Ni(II) a través de oxolación, olación, condensación y heterocondensación para formar hidrosilicatos y/o hidróxidos metálicos dependiendo del área específica del soporte y de la reactividad de las especies de sílice con los metales complejos [7-17]. En la preparación de catalizadores soportados sobre sílice de alta área específica ($\approx 400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), la fase de Ni(II) está constituida principalmente por filosilicato 1:1 de níquel (compuesto laminar con fórmula estructural $\text{Si}_2\text{Ni}_3\text{O}_5(\text{OH})_{10}$, que consta de capas tipo brucita en las que el níquel está coordinado en forma octaédrica con unidades de

SiO₄). Los catalizadores soportados sobre sílice de baja área específica ($\approx 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) la fase de Ni(II) soportada está compuesta por una mezcla de hidróxido de níquel con estructura turboestrática $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ (capas alternadas de hidróxido de Ni(II) desordenadas en coordinación octaédrica) y filosilicato 1:1 de níquel. La formación de silicatos de Ni [7-12], Co [13], Cu [14, 15], Ce [16] y Zn [17] fue reportada tanto en las preparaciones de catalizadores soportados por impregnación como por intercambio catiónico. Houalla y col. [7] mostraron que los silicatos de níquel se forman durante el proceso de intercambio iónico. Posteriormente, Che y col. [9, 18] confirmaron la formación de filosilicatos de níquel en los catalizadores obtenidos por intercambio iónico. Los estudios del método DP se refieren a la aplicación en la preparación del catalizador de Ni soportado sobre sílice con área específica $\geq 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [6, 14, 19-24]. La culminación importante del método DP se llevó a cabo en el trabajo desarrollado por un grupo de científicos Europeos para la preparación y caracterización del catalizador denominado EuroNi-1 con 24 % de Ni/SiO₂ [20, 21, 23] para su aplicación industrial. Debido a los beneficios que presenta el método DP actualmente este se ha extendido a los metales nobles soportados sobre sílice, como Au [24] y Ru en nanofibras de carbón [25].

Existen reacciones de interés industrial en donde se requieren catalizadores con una alta carga y alta dispersión metálica; donde los catalizadores convencionales de níquel (2-5 % peso) soportados sobre sílice o alúmina no cumplen con las especificaciones del producto. Los ejemplos más típicos son los catalizadores de hidrogenación de aromáticos para la obtención de aceites minerales blancos, grado alimenticio o medicinal (40-50 % peso de Ni), hidrogenación de acetonitrilo [26], y desproporción de n-propilamina [27]. Por otro lado, diversas reacciones requieren catalizadores bifuncionales en donde el equilibrio óptimo entre la función hidrogenante y deshidrogenante es proporcionado por los metales de transición y por la acidez (compuestos halogenados de cloro, fluor y zeolitas ZSM-5, Beta, Y, Mordenita). Entre estas reacciones las más comunes son hidrotratamiento, reformación catalítica de nafta, isomerización de butanos, pentanos/hexanos y alquilación de olefinas.

La zeolita Beta es un material de poros grandes, área específica elevada y acidez, estructura semicristalina y propiedades electrónicas que la han hecho atractiva como soporte de diferentes metales. Los catalizadores metálicos bifuncionales preparados sobre zeolitas han mostrado una actividad mayor que los soportados sobre sílice o alúmina en importantes reacciones por ejemplo en alquilación de aromáticos y desintegración catalítica [28-30], la reacción de reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley [31, 32] vía transferencia de hidrógeno entre cetonas y alcoholes es catalizada por sitios ácido de Lewis. El tamaño y la geometría del poro de la zeolita-H β proporcionan condiciones óptimas para las reacciones con selectividad de forma tales como la reducción de 4-ter-butil-ciclohexanona con isopropanol a cis-4-ter-butil-hexanol [33, 34] e hidrodeseintegración de parafinas lineales en el intervalo C₃-C₉ [35].

Los materiales MCM-41 tienen una estructura amorfa con arreglos de poro ordenados, diámetro de poro variable de 20 a 100 Å y área específica mayor a 1000 m²·g⁻¹. La sustitución isomorfa del Si⁺⁴ por Al⁺³ conduce a un aumento de la acidez y a un incremento significativo de la capacidad de intercambio iónico, lo que hace a estos materiales soportes

potenciales de gran interés para las reacciones de moléculas de mayor diámetro [36-38]. La alta relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con la que pueden ser sintetizados estos materiales y su gran área superficial los hacen candidatos idóneos para utilizar el método de DP y depositar níquel sobre zeolita-H β y MCM-41, con la idea de preparar catalizadores con alta carga y dispersión metálica y que cuente con las interesantes propiedades texturales y fisico-químicas de la zeolita-H β y MCM-41. Es posible, que el método de DP del níquel afecte la estructura semicristalina de la zeolita-H β y el ordenamiento hexagonal de los poros de la MCM-41 ya que el mecanismo de reacción de éste se basa en la disolución de la sílice para la formación de los hidrosilicatos de níquel. También es probable que la fase de Ni(II) soportada se vea afectada por la estabilidad química y el aluminio presente en la estructura de la zeolita-H β y MCM-41 y que el tipo de fase de Ni(II) soportada influya en el tamaño y dispersión de las partículas metálicas ya que 1:1 filosilicato, ofrece una dispersión prácticamente atómica del Ni después de la calcinación y reducción. Esto genera una distribución homogénea de pequeños cristales de níquel metálico [39-42]. Por el contrario, si la fase principal Ni(II) soportada es hidróxido se tendrá cristales de níquel metálico de mayor tamaño. Estos aspectos serán objeto del presente estudio.

En base a lo anterior resulta interesante extender el método DP de níquel a soportes cristalinos como la zeolita-H β y amorfos ordenados como la MCM-41 ya que éstos presentan propiedades fisico-químicas de mayor interés que la sílice como son la mayor área superficial, acidez intrínseca y propiedades estructurales.

El presente trabajo de tesis extiende la aplicación del método de depósito-precipitación, usado para catalizadores Ni/SiO $_2$, a la preparación de catalizadores de níquel sobre zeolita-H β , AlMCM-41 (relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 75) y SiMCM-41 con el objetivo de obtener catalizadores con tamaño pequeño de las partículas de níquel y altas cargas metálicas que son fundamentales para la hidrogenación de aromáticos.

Para tener una mayor comprensión de los fenómenos fisico-químicos que ocurre durante el método de depósito-precipitación de Ni sobre zeolita-H β , AlMCM-41 y SiMCM-41 es necesario determinar:

- La naturaleza de la fase o fases de Ni(II) que se forman sobre la zeolita-H β , AlMCM-41 y SiMCM-41.
- Cómo afecta el método de depósito-precipitación del níquel las propiedades texturales, estructurales, cristalinas de la zeolita-H β y el ordenamiento hexagonal de los poros de la MCM-41.
- En el caso de los catalizadores soportados en zeolita, cuál es la localización de la fase Ni(II) (si se encuentra en la superficie externa o dentro de las cavidades).
- Cómo es la distribución y tamaño de las partículas de níquel en el soporte.
- Si el aluminio tiene algún efecto en la fase de Ni(II) soportada.

- ➔Cuál es actividad catalítica en la reacción de hidrogenación del naftaleno, de los catalizadores preparados a diferentes tiempos de depósito-precipitación.

En el capítulo I se analizan los principios, ventajas y desventajas de los métodos de uso más común a nivel laboratorio: impregnación, intercambio iónico, método clásico de depósito-precipitación-precipitación. Se abordan los aspectos teóricos y prácticos del método de depósito-precipitación propuesto por Geus (hidrólisis de la urea, mecanismo de disolución de la sílice, reacciones de olación, oxolación, polimerización y condensación para la formación de los filosilicatos e hidróxido de níquel). Se explica el mecanismo de depósito-precipitación propuesto por Burattin y Louis [40] y finalmente se hace una revisión de los aspectos más importantes de la zeolita-H β y MCM-41.

En el capítulo II se hace una descripción de la parte experimental en la preparación de compuestos modelo de hidróxido de níquel con estructura turboestrática y filosilicato 1:1 de níquel, de los catalizadores de Ni soportados sobre zeolita-H β por el método DP. A través de las diferentes técnicas de caracterización se estudia en forma detallada los catalizadores Ni/H β obtenidos a diferente tiempo de DP sin activar (muestras secas) y activados (reducidos), sobre el tipo de fases de Ni(II) soportadas en la zeolita-H β , la localización de las partículas de níquel reducidas en la zeolita-H β y el efecto del método DP del níquel en las propiedades texturales, estructurales y cristalinas. Para el estudio se utilizaron las técnicas de caracterización siguientes: adsorción-desorción N $_2$ (BET), Difracción de rayos-X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia infrarroja (IR), microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

En el capítulo III se explica el método de síntesis de dos estructuras mesoporosas utilizadas como soporte AlMCM-41 preparada con una relación molar SiO $_2$ /Al $_2$ O $_3$ de 75 y SiMCM-41 (con 100 % de sílice). También se estudió cómo afecta el método de DP del níquel el ordenamiento hexagonal de los poros cilíndricos, las fases de Ni(II) soportadas, el efecto del aluminio sobre las fases de Ni(II) soportadas y la dispersión de las partículas de níquel reducidas.

En el capítulo IV se estudia por (XRD), espectroscopia fotoelectrónica (XPS) Ni/H β obtenidos a diferente tiempo de DP, TPR, las fases de óxido de níquel soportadas en la zeolita-H β y por HRTEM la dispersión y tamaño de partículas de las muestras calcinadas y reducidas (Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41).

En el capítulo V se presenta los estudios de actividad de los catalizadores Ni/H β , Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 preparados a diferentes tiempos de DP y la influencia del pretratamiento y tamaño de partícula en la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación del naftaleno.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. C. Flynn, S. E. Wanke, *J. Catal.*, **34**, 290 (1974).
2. J. L. Carter, J.A. Cusumano, J. H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.*, B **70**, 2257 (1966).
3. D. J. C. Yates, J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, **8**, 348 (1967).
4. J. W. Geus Dutch Patent Applications, 6705,259, (1967) 6813,236, (1968).
5. J. A. van Dillen, J. W. Geus, L. A. M. Hermans, J. van Meijden, In Proceeding of the 6th International Congress on Catalysis, London, 1976, G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins, Eds., The Chemical Society: London, p. 667, (1979).
6. L. A. M. Hermans, J. W. Geus, In *Preparation of Catalysis II*; B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, G. Poncelet, Eds.; Elsevier: Amsterdam, p 113 (1976).
7. M. Houalla, F. Delannay, I. Matsuura, B. Delmon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **76**, 2128, (1980).
8. B. Mile, D. Stirling, M. A. Zammit, A. Lovell, M. Webb *J. Catal.*, **217**, 114 (1988).
9. L. Bonneviot, O. Clause, M. Che, A. Manceau, H. Dexpert, *Catal. Today*, **39**, 6 (1989).
10. C. Louis, Z. X. Cheng, M. Che, *J. Phys. Chem.*, B **97**, 5703 (1993).
11. P. Turlier, H. Praliaud, P. Moral, G. A. Mertin, J. A. Delmon *Appl. Catal.*, **19**, 287 (1985).
12. O. Clause, L. Bonneviot, M. Che, H. Dexpert *J. Catal.*, **21**, 130 (1991).
13. Y. Okamoto, K. Nagata, T. Adachi, T. Imanaka, K. Inamura, T. Takyu, *J. Phys. Chem.*, **95**, 310 (1991).
14. J. Y. Carriat, M. Che, M. Kermarec, *Catal. Lett.*, **25**, 127 (1994).
15. O. Clause Ph. D. Thesis, Paris, (1989).
16. L. L. Houg, Ph. D. Thesis Paris, (1995).
17. P. Van Stiphout, Ph. D. Thesis, Utrecht University, (1987).
18. O. Clause, M. Kermarec, L. Bonneviot, F. Villain, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4709 (1992).
19. M. Kermarec, J. Y. Carriat, P. Burattin, M. Che, A. Decarreau, *J. Phys. Chem.*, B **98**, 12008 (1994).
20. J. W. E. Coenen, *Appl.*, **54**, 65 (1989).
21. J. W. E. Coenen, *Appl.*, **75**, 193 (1991).
22. M. Montes, Penneman de Bosscheyde, B. K. Delammay, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.*, **12**, 309 (1984).
23. J. T. Richardson, R. T. Dubus, *J. Catal.*, **54**, 207 (1978).
24. R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7634 (2002).
25. M. L. Toebe, F. F. Prinsloo, J. H. Bitter, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, In "Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts" E. Gaigneaux, D. E. De Vos, P. Grange, P. A. Jacobs, J. A. Martens, P. Ruiz, G. Poncelet, Eds., Elsevier Amsterdam p. 201 (2002).
26. M. J. F. M. Verhaak, A. J. van Dillen, J. W. Geus, *Appl. Catal.*, A **109**, 263 (1994).
27. M. J. F. M. Verhaak, A. J. van Dillen, J. W. Geus, *J. Catal.*, **143**, 187 (1993).
28. K. S. N. Reddy, B. S. Rao, V. P. Shiralkar, *Appl. Catal.*, A **95**, 53 (1993).
29. T. C. Tsai, C. L. Ay, I. Wang, *Appl. Catal.*, A **77**, 199 (1991).
30. L. Boretto, M. A. Cambor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *J. Appl. Catal.*, A **82**, 37 (1991).
31. O. Bortnovsky, Z. Sobakik, B. Wichterlová, Z. Bastl, *J. Catal.*, **210**, 171 (2002).

-
32. J. C. Jansen; E. J. Creighton; S. L. Njo; H. van Koningsveld; H. van Bekkum, *Catal. Today*, 38, 205 (1997).
 33. E. J. Creighton, S. D. Ganeshie, R. S. Downing, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal.*, A 115, 457 (1997).
 34. P. J. Kunkeler, B. J. Zuurgeed, J. C. van der Waal, J. A. Koningsberger, *J. Catal.*, 180, 234 (1998).
 35. N. Y. Chen, W. E. Gerwood, *J. Catal.*, 52, 453 (1978).
 36. M. A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, S. Valencia, *J. Catal.*, 179, 537 (1998).
 37. J. C. Jansen, J. Creighton, S. L. Njo, H. van Koningsveld, H. van Bekkum, *Catal. Today*, 38, 205 (1997).
 38. E. Babörek, J. Nováková, *Appl. Catal. A* 185, 123 (1999).
 39. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.*, B 101, 7060 (1997).
 40. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.*, B 102, 2722 (1998).
 41. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.*, B 103, 6171 (1999).
 42. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.*, B 104, 10482 (2000).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



[Faint, illegible text]

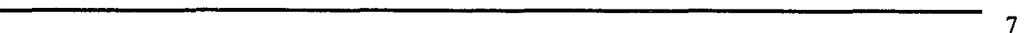
[Faint, illegible text]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo I

**BASES TEÓRICAS DEL Ni(II) SOPORTADO SOBRE SÍLICE
POR DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN**

[Faint, illegible text]



	Página	
I.1	MÉTODO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS: PRINCIPIOS, VENTAJAS Y DESVENTAJAS	9
I.1.1	IMPREGNACIÓN SIN INTERACCIÓN	9
I.1.2	IMPREGNACIÓN CON INTERACCIÓN	9
I.1.3	INTERCAMBIO IÓNICO	9
I.2	TEORÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO	10
I.2.1	CONSTANTE DE EQUILIBRIO	12
I.2.2	ORIGEN DE LA CARGA EN LA SUPERFICIE	14
I.3	VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL MÉTODO DE INTERCAMBIO IÓNICO	17
I.4	MÉTODO CLÁSICO DE PRECIPITACIÓN	17
I.4.1	COPRECIPITACIÓN	17
I.5	DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN	18
I.5.1	PRINCIPIOS DEL MÉTODO	18
I.5.2	VENTAJAS DEL MÉTODO	18
I.5.3	TEORÍA DE NUCLEACIÓN	19
I.5.3.1	INTERFASE ÓXIDO Y SOLUCIÓN	19
I.5.3.2	NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA Y PRECIPITACIÓN EN SOLUCIÓN	19
	a. Aproximación termodinámica y cinética de la precipitación homogénea	19
	b. Influencia de la saturación sobre el tamaño de partícula	24
I.5.3.	NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA Y PRECIPITACIÓN EN LA SUPERFICIE DEL SOPORTE	
	a. Aproximación termodinámica cinética de depósito-precipitación heterogénea	
	b. Precipitación de un catión metálico en una solución acuosa	
	ASPECTOS PRÁCTICOS DE DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN	
	a. Depósito-precipitación por hidrólisis retardada	
	b. Depósito-precipitación por inyección de una solución diluida de hidróxido	
	DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN (DP) SOBRE SOPORTES DE SÍLICE	
	ESTRUCTURA DE LOS FILOSILICATOS E HIDRÓXIDO DE NÍQUEL	
	FORMACIÓN DE LOS FILOSILICATOS	
	DISOLUCIÓN DE LA SÍLICE	
	MECANISMO DE FORMACIÓN DE FILOSILICATOS MÁSICOS	
	MECANISMO PROPUESTO POR BURATTIN Y LOUIS PAR LA	
	DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN DEL Ni(II) SOBRE SÍLICE	
	GENERALIDADES	
	Zeolita-H β	
	MCM-41	
	BIBLIOGRAFÍA	

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

I.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS: PRINCIPIOS, VENTAJAS Y DESVENTAJAS

Los métodos más comúnmente empleados en la preparación de catalizadores metálicos soportados a escala de laboratorio son impregnación sin interacción, impregnación con interacción, intercambio iónico, precipitación, y depósito-precipitación. En este capítulo se presentan las características principales de cada método y se revisan algunos de los conceptos teóricos de los fenómenos fisicoquímicos involucrados.

I.1.1 IMPREGNACIÓN SIN INTERACCIÓN

En esta clase de impregnación, el soporte se deja en contacto con una solución acuosa que contiene la sal metálica. El volumen de solución corresponde al que ocupa el espacio poroso del soporte. Enseguida un secado conduce a la recrystalización de la sal sobre la superficie del mismo. La débil interacción entre el metal y el soporte provoca que la sal pueda eliminarse con un simple lavado. En este caso, la dispersión metálica depende del procedimiento de secado [1, 2], calcinación, reducción y de la estructura del soporte [3].

Con la impregnación sin interacción se preparan catalizadores metálicos soportados con contenido variable de metal es común que las partículas metálicas obtenidas después de su reducción presenten tamaños relativamente grandes ($>120 \text{ \AA}$). Además, la fase metálica soportada presenta una distribución heterogénea y poca resistencia a la sinterización [3].

I.1.2. IMPREGNACIÓN CON INTERACCIÓN

En este caso, el soporte es impregnado con un exceso de la solución de impregnación y la suspensión se mantiene en agitación durante un lapso de tiempo largo ($> 24 \text{ h}$) permitiendo que una parte de los iones metálicos se depositen sobre la superficie del óxido a través de un proceso de intercambio iónico o adsorción específica. Posteriormente, los sólidos se separan de la solución por filtración, se lavan y secan. El lavado es esencial para eliminar los precursores iónicos metálicos que se encuentran atrapados en la red porosa del soporte y que no tienen una interacción fuerte con su superficie.

La impregnación con interacción permite obtener entidades iónicas metálicas ancladas con una distribución más uniforme. El principal inconveniente de la impregnación con interacción es que la cantidad de metal depositado es del orden del 5 % peso ya que se limita la concentración de iones adsorbidos y a la adsorción específica que se lleva a cabo sobre los grupos M-OH del soporte, por lo que el número de grupos de silanoles para la sílice Si-OH por unidad de superficie es el factor limitante.

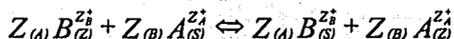
I.1.3 INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico sobre un sólido consiste en remplazar todos o una parte de los iones fijos sobre la superficie accesible del sólido por otros iones contenidos en una fuente externa. El método de intercambio iónico se realiza mediante un exceso de la solución acuosa que contiene la sal metálica de intercambio a una temperatura entre 0 y 100 °C. Para las zeolitas, el catión A presente en la solución se difunde al interior de la estructura del

sólido y sustituye progresivamente al catión B del sólido hasta que se alcanza un equilibrio entre la superficie de la zeolita y la solución. El comportamiento del catión intercambiado en la zeolita va a depender de: (1) la naturaleza de la especie catiónica, tamaño y carga; (2) la temperatura; (3) la concentración del catión en la solución; (4) los aniones asociados con el catión en solución; (5) el solvente (usualmente se utilizan soluciones acuosas; sin embargo, en ocasiones algunos solventes orgánicos son empleados); (6) las características estructurales del soporte (por ejemplo zeolitas, MS41, SBA, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂). El catión intercambiado en la zeolita altera propiedades físicas importantes como la estabilidad, comportamiento de adsorción, selectividad y actividad catalítica. Puesto que muchas de estas propiedades dependen del control del catión intercambiado con especies catiónicas particulares, es importante disponer de la información detallada sobre el equilibrio termodinámico y las propiedades ácido-básicas de los grupos hidroxilo de los soportes.

1.2 TEORIA DEL INTERCAMBIO IÓNICO [4, 5].

El proceso de intercambio iónico puede ser representado por la ecuación siguiente:



Donde z_A , z_B son las cargas de los cationes A y B. Los subíndices z y s se refieren a la zeolita y a la solución, respectivamente [4].

La fracción equivalente del catión intercambiado de la solución y la zeolita es definida por las siguientes relaciones:

$$A_s = \frac{Z_A m_s^A}{Z_A m_s^A + Z_B m_s^B}$$

$$A_z = \frac{\text{número equivalente de catión A}}{\text{equivalente total de cationes en la zeolita}}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

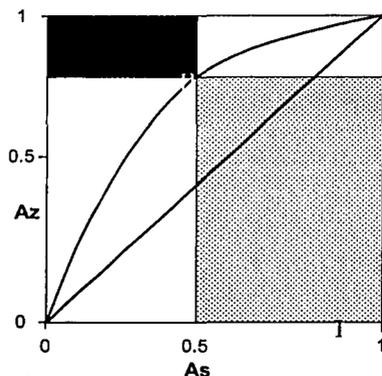
Donde m_s^A y m_s^B son las moles de los iones A y B, respectivamente en la solución de equilibrio, también $A_z + B_z = 1$ y $A_s + B_s = 1$.

La preferencia de la zeolita por uno de los dos iones está expresada por el factor de separación, α_B^A definido por las áreas I y II de la figura I.1:

$$\alpha_B^A = \frac{A_z B_s}{B_z A_s} = \frac{I}{II}$$

Si el ión A es preferido, $\alpha_B^A > 1$ [4]. El factor de separación depende de la concentración total de la solución, la temperatura, y A_s .

La Figura I.1 muestra la relación entre α_B^A y la isoterma de intercambio.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura I.1. Derivación del factor de separación α_B^A para la reacción de intercambio a partir de una isoterma está dada por la relación de áreas [5].

Como la selectividad cambia con el grado de intercambio se usa una familia de isotermas para desarrollar una serie de selectividades. Estas series de selectividades pueden ser determinadas en forma cualitativa. La Figura I.2 muestra diferentes tipos de isotermas de intercambio iónico para la reacción $A_S + B_Z \rightleftharpoons A_Z + B_S$.

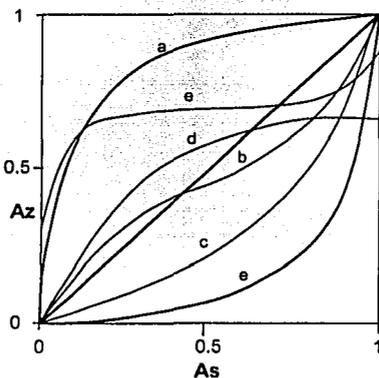


Figura I.2. Diferentes tipos de isotermas de intercambio iónico para $A_S + B_Z \rightleftharpoons A_Z + B_S$. Se ilustran cinco tipos de isotermas (a) selectividad para el catión sustituye en toda el intervalo de composición de la zeolita; (b) el catión sustituye presenta una selectividad reversible con el incremento de la fracción equivalente en la zeolita; (c) selectividad del catión desplazado en todo el intervalo de composición de la zeolita; (d) el intercambio no se completa no obstante que se intercambia el catión inicialmente preferido. El grado de intercambio $x_{max} < 1$ donde x es la relación equivalente del catión sustituye por gramo equivalente de aluminio en la zeolita; (e) la histéresis podría ser afectada por la formación de dos fases en la zeolita [5].

La relación del coeficiente de selectividad, K_B^A incluye las cargas de los iones z_A y z_B

$$K_B^A \equiv \frac{A_z^{z_B} B_s^{z_A}}{B_z^{z_A} A_s^{z_B}}$$

Si los iones tienen una valencia equivalente ($z_A = z_B$), entonces $K_B^A = (\alpha_B^A)^{z_A}$. Para iones univalentes, $K_B^A = \alpha_B^A$. Si $z_A \neq z_B$, entonces $[\alpha_B^A]^{z_A} = K_B^A \left(\frac{A_z}{A_s} \right)^{z_A - z_B}$

El coeficiente de selectividad corregido $K_B^{\prime A}$, incluye una corrección para el coeficiente de actividad de los iones en solución:

$$K_B^{\prime A} \equiv \frac{A_z^{z_B} \cdot B_s^{z_A}}{B_z^{z_A} \cdot A_s^{z_B}} \frac{\gamma_B^{z_A}}{\gamma_A^{z_B}}$$

donde γ_B y γ_A son los coeficientes de actividad promedio de los iones en solución. En términos de electrolitos la ecuación anterior se expresa de la manera siguiente:

$$K_B^{\prime A} \equiv K_B^A \frac{[\gamma_{\pm B}^{(z_B+1)}]^{z_A}}{[\gamma_{\pm A}^{(z_A+1)}]^{z_B}}$$

donde $\gamma_{\pm A}$ y $\gamma_{\pm B}$ son el coeficiente de actividad molar promedio de los electrolitos en solución.

1.2.1 CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

La constante de equilibrio termodinámico K_a esta dada por la siguiente ecuación:

$$K_a \equiv K_A^B \frac{f_{A(z)}^{z_B}}{f_{B(z)}^{z_A}}$$

REVISADO CON
FALLA DE ORIGEN

donde $f_{A(z)}$ y $f_{B(z)}$ son los coeficientes de actividad de A y B en la zeolita. La constante de equilibrio termodinámico es evaluada usando la siguiente relación:

$$\ln K_a = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_B^A dA_z$$

Asumiendo que el cambio en la actividad del agua en la zeolita y en la fase en solución pueda ser insignificante. Con la finalidad de obtener K_a , se grafica $\log K_B^A$ contra A_z la cual es referida como gráfica de Kielland [6]. El segundo término es evaluado gráficamente del área bajo la curva. El primer término $z_B - z_A$, es la diferencia de carga entre los dos iones.

Los coeficientes de actividad de los iones A^{z_A} y B^{z_B} en la zeolita están dados por:

$$\ln f_{A(z)}^{z_B} = -(z_A - z_B) B_z - \int_{K^0}^K B_z \cdot d \ln K_B^A$$

$$\ln f_{B(Z)}^{Z_A} = -(Z_A - Z_B) A_z - \int_{K^1}^K A_z d \ln K_B^A$$

donde $K^0 = K_B^A$ cuando $B_z = 0$ y $K^1 = K_B^A$ cuando $B_z = 1$. Para el intercambio de iones univalentes ($Z_A = Z_B = 1$). Las gráficas del $\log K_B^A$ contra A_z son generalmente líneas rectas por lo que:

$$\log K_B^A = 2C A_z + \log K_B^A$$

El coeficiente de Kielland es la pendiente $2C$. Las gráficas $\log K_B^A$ contra A_z pueden mostrar tres tipos de comportamiento los cuales son ilustrados en la figura I.3. Si $\frac{\log K_B^A}{d A_z}$ es 0, la curva 1 es la típica y $K_A = K_B^A$ para $\frac{f_{A(Z)}}{f_{B(Z)}} = 1$. Si la relación es lineal como se muestra en la curva 2 $\frac{\log K_B^A}{d A_z}$ es constante y K_a está dada por:

$$\log K_A = +C(1 - 2 A_z)$$

en este caso,

$$\log f_{A(Z)} = C B_z^2$$

$$\log f_{B(Z)} = C A_z^2$$

y $K_A = K_B^A$ para $A_z = 0.5$.

Cuando $\frac{\log K_B^A}{d A_z}$ no es constante la curva puede tener muchas formas tal como se muestra en

la Figura I.3 la cual puede tener un máximo, un mínimo o puntos de inflexión. Las gráficas de Kielland de este tipo han sido relacionadas con sitios de intercambio de diferentes tipos.

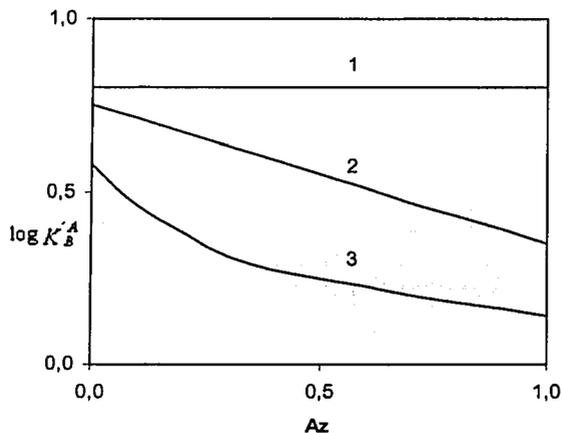


Figura I.3. Curvas típicas que resultan cuando el $\log K_B^A$ se grafica cuando el catión se intercambia en la zeolita, A_z [6]

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

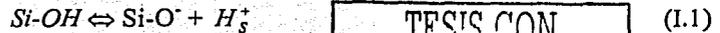
1.2.2 ORIGEN DE LA CARGA EN LA SUPERFICIE

La carga en la superficie de los óxidos resulta de su ionización al contacto con los grupos hidroxilo del agua [7-9] y es el resultado del equilibrio ácido-básico. Por consiguiente, está en función del pH y de la fuerza iónica de la solución σ_0 que puede ser positiva, negativa o cero dependiendo del medio. La densidad de carga en la superficie es definida como:

$$\sigma_0 = \left(\frac{F}{A}\right) \left([M - OH_2^+] - [M - O^-] \right)$$

donde A es el área superficial de las partículas, ($m^2 \cdot L^{-1}$) y representa el área por unidad de volumen de las partículas, F es la constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$); las cantidades en los paréntesis son concentraciones en ($\text{mol} \cdot L^{-1}$) en la superficie del sitio de carga; σ_0 está en el intervalo de $0.2\text{-}0.4 \text{ C m}^{-2}$ esta cantidad se cuantifica utilizando un potenciómetro de titulación.

El carácter ácido-básico de los grupos hidroxilo Si-OH presentes en la superficie se ilustra de acuerdo al siguiente equilibrio:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Donde H_3^+ es designado como un protón inmediato a la superficie [10-14].

En medio ácido el equilibrio de la reacción (I.2) se desplaza hacia la izquierda, la superficie del óxido se carga positivamente. En medio básico, el fenómeno que se produce es inverso, la carga de la superficie se vuelve negativa y el equilibrio (I.1) se desplaza hacia la derecha. Una partícula del óxido en una solución acuosa se carga positiva o negativamente según el valor del pH. La partícula está rodeada de una capa de iones adsorbidos (H_3O^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- ...) así como de varias capas de moléculas de agua y sitios de carga en la superficie.

Para cada óxido, hay un pH en el que la suma total de carga positiva adsorbida en la superficie es igual a la suma total de carga negativa adsorbida en la superficie:

$$(Si-OH_2^+) + (Si-OH_2^+ \dots A^-) = (Si-O^-) + (Si-O^- \dots C^+)$$

donde A^- y C^+ son los aniones y cationes adsorbidos a la superficie del óxido.

Este pH se llama "punto de carga cero" (PZC) del óxido [7]. El PZC no puede ser determinado experimentalmente, sin embargo se puede recurrir a la determinación del "punto isoeléctrico" (PIE) [7] para caracterizar los óxidos. El punto isoeléctrico corresponde al pH en el que la carga global del sistema partícula-iones adsorbidos es cero (suma total de cargas positiva, de la superficie es igual al de las cargas negativas) por

consiguiente el potencial zeta es $(Si-OH_2^+) = (Si-O^-)$. Por regla general, el PZC y el PIE son muy cercanos.

El valor del PZC está directamente relacionado con la naturaleza del sólido y depende de varios factores:

- *Polarización de los grupos superficiales.* Esta polarización está relacionada con el tamaño de los cationes (grandes o pequeños) y con la carga de los mismos. Si el catión es pequeño y con mayor carga, el efecto más importante es en la transferencia del electrón $M \leftarrow O$ ya que la basicidad de los oxígenos en la superficie es pequeña. Por consiguiente, los grupos superficiales se comportan como ácidos fuertes. Tabla 1.
- *Estructura del cristal y morfología.* Estas propiedades se relacionan con el número de coordinación del óxido y la proporción relativa de los grupos hidroxilo mono, di o tricoordinados en la superficie. Puesto que cada tipo de grupos hidroxilo exhiben diferentes propiedades ácido-básicas, el PZC del óxido dependerá de la estructura del cristal y de la morfología de la partícula. Por esta razón, el PZC del α -FeOOH es de 9.1 mientras que el de γ -FeOOH es de 7.4 (ver Tabla 1).
- *Tratamiento térmico e historial fisicoquímico del óxido.* Ambos factores tienen una fuerte influencia sobre el PZC. Las partículas sometidas a muy alta temperatura son más difíciles de hidratar e hidroxilar. A temperaturas inferiores de 200 °C las moléculas de agua fisisorbidas vía enlaces de hidrógeno de grupos hidroxilo en la superficie son removidas. A 400 °C los grupos hidroxilo en la superficie no son afectados. Aproximadamente en 700 °C, si los grupos hidroxilo se encuentran próximos son deshidratados y removidos (dos grupos hidroxilo son requeridos para eliminar una molécula de agua). Si la temperatura no es lo suficientemente alta no se lleva a cabo la deshidratación ya que los grupos hidroxilo permanecen aislados y no se difunden a la superficie externa del óxido para ser eliminado. A temperaturas entre 800 y 1000 °C se lleva a cabo la reacción y eliminación del agua, no obstante que los grupos hidroxilo se encuentren aislados, lo que depende del tipo de óxido [14]. La rehidroxilación en contacto con agua es generalmente lenta y los óxidos que estuvieron sujetos a altas temperaturas de calentamiento (por consiguiente a una mayor deshidratación) exhiben un PZC significativamente diferente de los óxidos totalmente hidroxilados [15].

El historial de las partículas y su morfología tiene una considerable influencia sobre sus propiedades superficiales. Específicamente, los tratamientos a los cuales los materiales estuvieron sujetos durante la síntesis, así como a la presencia de especies adsorbidas. Estas características pueden ser la razón para la variación de los valores de PZC reportados en la literatura para materiales idénticos [7].

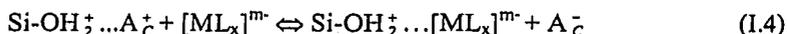
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

z	Óxido	PZC
+II	MgO	≈12.5
	ZnO	9-10
+III	α-Fe ₂ O ₃	5.5-9
	α-Al ₂ O ₃	6.5-10
+IV	TiO ₂	3.5-6.5
	SiO ₂	2-4
+V	Sb ₂ O ₅	≈0.5
+VI	WO ₃	≈0.4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

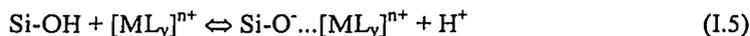
Tabla 1 Punto de carga cero de varios óxidos [7]

Si el pH de la solución es inferior al PIE del óxido (carga superficial positiva), el sólido constituye un intercambiador iónico potencial; los complejos metálicos cargados negativamente $[ML_x]^{m-}$ pueden adsorberse en la superficie del óxido por un intercambio iónico simple (ecuación I.3) o competitivo (ecuación I.4):



donde A_c^- es un anión competitivo

Por el contrario, para realizar la adsorción de complejos metálicos catiónicos positivos $[ML_y]^{n+}$, el pH de la solución deberá ser superior al PIE del óxido (carga superficial negativa) y el intercambio catiónico simple (I.5) o competitivo (I.6) se lleva a cabo de acuerdo a las siguientes reacciones:



donde C_c^+ es el catión competitivo.

El PIE y el PZC de los principales soportes óxidos utilizados en la preparación de catalizadores industriales están dados en la Tabla 2 [7, 16]. En el caso de la sílice que tiene PIE de 2, sólo se puede realizar un intercambio catiónico. En cambio en la alúmina y el óxido de zirconio es posible realizar intercambios aniónicos y catiónico. Es necesario mencionar que cuando el pH positivo de la solución de intercambio se aleja del PIE del óxido y la carga superficial positiva aumenta (ecuaciones I.1 y I.2), induce a un incremento proporcional de su capacidad de adsorción de los complejos metálicos. Sin embargo, este comportamiento está limitado por la densidad de los grupos Si-OH del soporte.

Óxidos	PIE
SiO ₂	2
Al ₂ O ₃	9
TiO ₂	7
Zirconio	4-7
Magnesio	12

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2. PIE de los principales óxidos utilizador en la preparación de catalizadores metálicos soportados [7, 16].

En lo que concierne a los complejos metálicos, en el caso del intercambio aniónico, podemos mencionar los complejos de cloruros, un ejemplo típico es la adsorción del $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ sobre Al_2O_3 [2]. Cuando el intercambio catiónico es realizado en medio amoniacal hay formación de complejos amonios [2]: $[\text{M}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ donde $\text{M} = \text{Pt}, \text{Cu}, \text{Ni}$.

Los puntos esenciales concernientes al intercambio iónico sobre la superficie de un óxido son los siguientes:

- La cantidad de metal depositado está limitada por la capacidad de intercambio del óxido, las características de la solución de intercambio como el pH, la concentración de los complejos metálicos, los iones competitivos y la temperatura.
- Por definición, el intercambio iónico se basa en la adsorción electrostática de iones metálicos en la superficie de un soporte de polaridad inversa, este último juega simplemente el papel de contra-ión.

1.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL MÉTODO DE INTERCAMBIO IÓNICO.

Las ventajas y desventajas que el método de intercambio iónico presenta para soportar complejos metálicos sobre óxidos son las siguientes:

- Se logra una alta dispersión metálica y tamaño de partículas muy pequeñas sobre el área superficial de los soportes.
- Se forma una interacción metal-soporte fuerte [17] por lo que la distribución y tamaño de las partículas no es afectada durante las etapas de activación del catalizador.
- La desventaja es que la cantidad de metal depositado está limitada por la capacidad de intercambio del óxido y por las características de la solución de intercambio.

1.4 MÉTODO CLÁSICO DE PRECIPITACIÓN.

En el método clásico de precipitación, los precursores iónicos de sales metálicas son disociados en una solución acuosa que contiene el soporte en suspensión, a través de un agente de precipitación, que se mezcla en la fase líquida, así se promueve la formación de

un precipitado en los poros del soporte y en el seno de la solución. En este caso, la dispersión de la fase iónica soportada no es homogénea.

Otra desventaja de este método es que después de la calcinación o/y reducción, las partículas de metal sobre la superficie generalmente son menos uniformes que las obtenidas por impregnación de una sal metálica [18].

1.4.1 COPRECIPITACIÓN.

El método de coprecipitación se diferencia de los métodos antes mencionados, por el empleo de un precursor soluble del soporte (sílice o alúmina). Los precursores de silicatos o aluminatos son colocados en solución con los precursores iónicos del metal, la adición de un agente de precipitación (Na_2CO_3) conduce entonces a la formación de un precipitado [18]. La coprecipitación proporciona una excelente dispersión metálica, ya que hay un contacto íntimo entre las partículas del soporte y la fase metálica precipitada. En el caso, en el que productos de solubilidades diferentes constituyan el coprecipitante, la coprecipitación se lleva a cabo con una segregación de fases más o menos pronunciadas lo que conduce a una dispersión no homogénea de las partículas metálicas después de la reducción [19, 20].

La principal desventaja del método de coprecipitación radica en la dificultad de reproducir y controlar adecuadamente la distribución porosa del coprecipitado. Otro inconveniente, es el de encapsular las partículas metálicas con el soporte lo que puede reducir considerablemente el área superficial metálica de reacción.

Debido a las desventajas de este método, Geus [21] desarrolló un método que en la bibliografía es denominado depósito-precipitación o depósito-precipitación homogénea, el método es una mejora del método clásico de precipitación. Los principales aspectos teóricos y prácticos serán revisados a continuación.

1.5 MÉTODO DE DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.5.1 PRINCIPIOS DEL MÉTODO.

El método de depósito-precipitación consiste en hacer precipitar los precursores de una sal metálica en solución en el área superficial de un soporte poroso, evitando la precipitación masiva de los iones metálicos en la solución o en los poros del soporte. Esto se logra, mediante el incremento gradual y paulatino del pH de una solución inicialmente ácida que contiene al soporte en suspensión por la adición de iones hidroxilo generados a través de la hidrólisis de la urea.

1.5.2 VENTAJAS DEL MÉTODO

- Este método permite depositar altas cargas metálicas (30-40 % peso) sobre soportes de óxidos tales como SiO_2 y Al_2O_3 .

-
- La dispersión metálica obtenida después de la reducción es generalmente excelente (distribución homogénea y tamaño de partícula pequeño, en algunos casos similar a los obtenidos por intercambio iónico) [22].
 - En el caso de los catalizadores de níquel soportado en SiO_2 la fuerte interacción metal-soporte [18] evita la sinterización de las partículas metálicas en las etapas de pretratamiento o activación.
 - Es un método altamente reproducible.

A continuación se abordarán los aspectos teóricos del método de depósito-precipitación desarrollado por Geus [21] y se revisarán los aspectos concernientes al fenómeno de la precipitación. Para comprender mejor este método, se revisará la formación de las fases sólidas de hidróxidos o hidrosilicatos que implican reacciones de olación, oxolación y condensación entre los precursores presentes en la solución. También será necesario precisar las condiciones a las que estas reacciones se llevan a cabo y el tipo de especies en solución que interviene en transcurso de la reacción.

1.5.3 TEORIA DE NUCLEACIÓN

1.5.3.1 INTERFASE ÓXIDO Y SOLUCIÓN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La dispersión de las partículas sólidas en una solución acuosa constituye un sistema de dos fases. Ambas fases están separadas por una interfase donde el sistema es discontinuo y existe una transferencia de masa entre ellas. Este intercambio involucra reacciones químicas, en las que el comportamiento de los reactantes puede ser muy diferente, si éstos se encuentran en la fase líquida en contacto con el sólido o lejos de la superficie del mismo. Las reacciones químicas que se llevan a cabo en la superficie de la fase sólida tienen características que no corresponden ni al bulto de la solución ni al del metal iónico en solución. En realidad, en la superficie del óxido los cationes, o las partículas de hidróxidos están inmovilizados y sujetos a efectos propios de su proximidad con el sólido. Estos iones que inicialmente eran móviles en la solución antes de la formación de las partículas son ahora parte del sólido, sin embargo, siguen conservando ciertas propiedades de su característica inicial (propiedades ácido-base, capacidad de intercambio de ligandos) puesto que un lado de la esfera de coordinación aún está en contacto con la solución. No obstante, sus propiedades se ven afectadas ahora por las restricciones estructurales a las cuales están sujetos, siendo también sensible a los cambios de las propiedades del solvente que los rodea (estructura, constante dieléctrica etc.).

1.5.3.2 NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA Y PRECIPITACIÓN EN SOLUCIÓN

a. Aproximación termodinámica y cinética de la precipitación homogénea

La variación de entalpía libre ΔG , que resulta de la formación de un núcleo es la suma de dos términos uno positivo que representa el trabajo necesario para formar y hacer crecer la interfase, este término es la energía interfacial que debe ser proporcionada a la fase en

curso de formación. Otro negativo, que representa la variación de entalpía libre resultante del paso de átomos o moléculas del estado del soluto al aglomerarse ΔG_v

En el caso de la formación de un núcleo esférico de radio r , el cambio de entalpía libre [23, 24] es:

$$\Delta G_t = \Delta G_v - \Delta G_s \quad (I.7)$$

donde:

$$\Delta G_v = \frac{4}{3} \pi r^3 (\mu_s - \mu_l) = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta \mu_{s1} \quad (I.8)$$

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma \quad (I.9)$$

$$\Delta G_t = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta \mu_{s1} + 4\pi r^2 \gamma \quad (I.10)$$

μ_s es la entalpía libre molecular del sólido precipitado, μ_l es la entalpía libre del sólido disuelto, γ es la energía interfacial. El término $\Delta \mu_{s1}$, es la diferencia en entalpía libre molecular entre el sólido y el compuesto disuelto, es negativa con la masa del sólido. Para un pequeño cambio en el tamaño de los núcleos el cambio de entalpía libre es:

$$\frac{d\Delta G_t}{dr} = 4\pi r^2 \Delta \mu_{s1} + 8\pi r \gamma \quad (I.11)$$

El valor máximo en la entalpía libre se obtiene cuando

$$\frac{d\Delta G_t}{dr} = 0 \quad (I.12)$$

es decir,

$$4\pi r_c^2 \Delta \mu_{s1} + 8\pi r_c \gamma = 0 \quad (I.13)$$

$$r_c = 2 \frac{\gamma}{\Delta \mu_{s1}} \quad (I.14)$$

Se debe notar en las expresiones que el valor negativo μ_{s1} (I.13) cambia a un valor positivo μ_{ls} (I.14). Cuando el tamaño $2r$ del núcleo es mayor a $2r_c$ (tamaño crítico para la nucleación) la entalpía libre disminuye. El tamaño crítico del núcleo corresponde al valor máximo de la entalpía libre que tiene que ser vencida para formar un núcleo estable y $\Delta \mu_{s1}$ se incrementa fuertemente, así como la concentración del compuesto disuelto. El tamaño del núcleo crítico cae rápidamente con el incremento de la concentración de los compuestos disueltos.

Se asume que la velocidad de nucleación es generalmente proporcional a la velocidad de incidencia de porciones elementales de especies cristalizadas sobre el núcleo crítico. Por consiguiente, la velocidad de nucleación es proporcional a la concentración de núcleo crítico el cual corresponde a:

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_t}{RT}\right) \quad (I.15)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

si $r\Delta\mu_{s1} \geq 3\gamma$, la velocidad de nucleación es proporcional a:

$$\exp\left(-\frac{16}{3}\pi\frac{\gamma^2}{\Delta\mu_{s1}^2 RT}\right) \quad (I.16)$$

La inserción de la derivada de la expresión anterior, conduce a la relación para la cual la densidad del núcleo crítico y por lo tanto la velocidad de nucleación es proporcional. Esto significa que a una mayor concentración del precursor del agente precipitante conduce a un mayor valor de $\Delta\mu_{s1}$, lo que origina que la concentración del núcleo crítico se incremente exponencialmente.

Para explicar la interacción con el soporte consideremos un núcleo esférico fijo al soporte. El cambio de entalpía libre sobre la cristalización para formar núcleo encapsulado sobre el soporte es:

$$\Delta G_i = \frac{3}{2}\pi r^3 \Delta\mu_{s1} + 2\pi r^2 \gamma_{1s} + \pi r^2 \gamma_{ss} \quad (I.17)$$

donde γ_{ss} es la energía interfacial con el soporte.

La ecuación (I.17) indica que la interacción con el soporte causa un bajo valor de γ_{ss} el que puede disminuir considerablemente el cambio de entalpía libre de formación del núcleo y por lo tanto la concentración del precursor activo disuelto, lo que muestra una velocidad substancial de cristalización. En la Figura I.4 se presenta esquemáticamente la solubilidad de un sólido en función de la temperatura y ésta se incrementa a mayor temperatura. Debido a que la velocidad de cristalización o precipitación aumenta rápidamente en un intervalo muy pequeño de concentraciones, es factible medir la variación de la concentración en función de la temperatura e indicarnos en qué momento la precipitación se realiza abruptamente. La gráfica de tales concentraciones es conocida como curva de supersolubilidad. Es importante notar que a concentraciones entre las curvas de solubilidad y supersolubilidad la precipitación no sucede en el seno de la solución, no obstante grandes cristales del precursor pueden formarse en la solución, que posteriormente se redisuelven a través de la homogenización dada por la agitación del medio.

Cuando el núcleo o germen de un precursor metálico que va a ser precipitado, interactúa significativamente con la superficie del soporte, la velocidad de precipitación puede determinarse a concentraciones bajas. Consecuentemente es posible efectuar la precipitación exclusivamente sobre la superficie del soporte manteniendo la concentración entre la curva de solubilidad y de supersolubilidad. **El control de las concentraciones de precursores catalíticamente activos dentro de los intervalos mencionados es la base del método de depósito-precipitación.** Con sólidos ligeramente solubles, la diferencia de concentraciones entre la curva de solubilidad y supersolubilidad es pequeña.

En la Figura I.5 se muestra cuando el precursor reacciona con la superficie del soporte produciendo compuestos de baja solubilidad. La curva de solubilidad y supersolubilidad cambian a concentraciones menores.

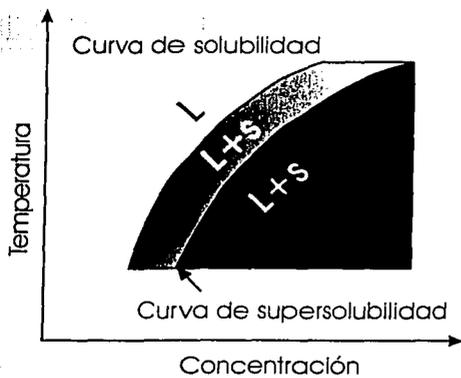


Figura I.4. Solubilidad del sólido en función de la temperatura. Se muestran las curva de solubilidad y supersolubilidad [25].

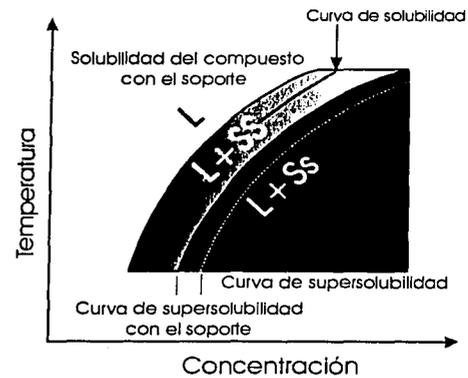


Figura I.5 Reacción del precipitante del precursor activo con el soporte para formar un compuesto menos soluble [25].

La Figura I.6 muestra la adición de un agente precipitante como el hidróxido de sodio, amoníaco, hidróxido de potasio a la solución acuosa que contiene los precursores iónicos del metal y el soporte agitados vigorosamente. El caudal regulado de la solución que contiene el agente precipitante y la fuerte turbulencia en el punto de inyección permiten llevar a cabo una basificación progresiva y homogénea del medio. De esta manera, en el punto de inyección se evita una alta concentración local del pH que estaría entre las curvas de solubilidad y supersolubilidad formado núcleos pequeños y cristales estables de hidrosilicatos. Por el contrario, si hay altos valores de pH locales, la fuerte concentración hace que los valores se encuentran por debajo de la curva de supersolubilidad forma cationes hidroxilados que pueden precipitar fuera del poro del óxido o en el seno de la solución. Los altos valores de pH locales en depósito-precipitación se evitan a partir de una solución homogénea [26, 27]

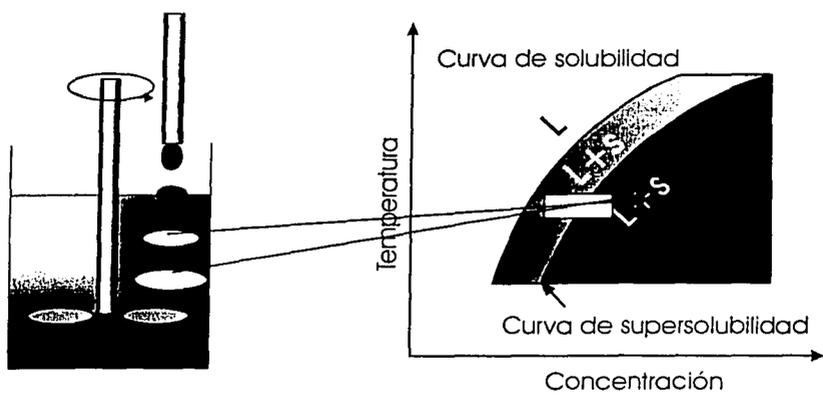
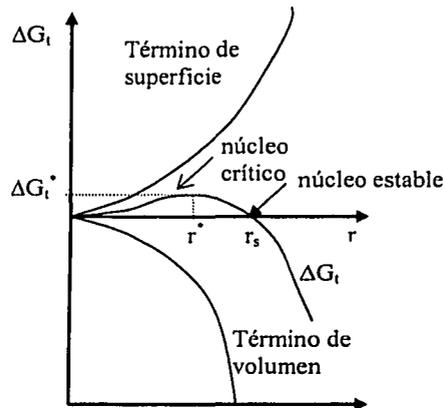


Figura I.6. Altos valores de pH locales en la suspensión provoca una rápida nucleación y el metal queda fuera de los poros del soporte [25].

El crecimiento de un núcleo esférico de radio r está representado en la Figura I.7. Al incrementar los valores positivos de r pasan por un máximo de ΔG_t^* correspondientes a un radio r^* del núcleo crítico para después decrecer y formar un núcleo estable en ΔG_t^* igual a cero. ΔG_t^* es el equivalente a una energía cinética de activación y representa la “barrera” de energía necesaria a vencer para obtener la formación de un núcleo crítico. Este último, no es un núcleo estable, al contrario entre todas las partículas presentes en la solución, su probabilidad de existencia es más baja ya que corresponde a un máximo de entalpía libre. Los núcleos estables se favorecen al disminuir la entalpía libre y por consiguiente la formación de cristales pequeños. La partícula estable más pequeña se logra cuando los valores de $\Delta G_t = 0$ ($r = r_s$).



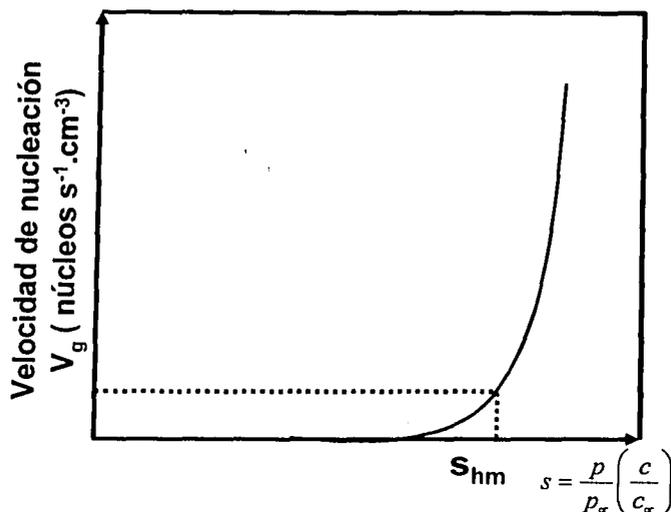
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura I.7. Evolución de la entalpía libre ΔG_t , de origen termodinámico resultante de la formación de un núcleo en función de su radio [28].

En el caso de la precipitación en solución de un catión metálico, los aspectos termodinámicos y cinéticos pueden ser resumidos en dos puntos:

- La diferencia entre la precipitación de un catión en una solución acuosa, por ejemplo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, y la recristalización de una sal por ejemplo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se debe simplemente a la variación de entalpía libre suplementaria, de origen químico ΔG_c que ajusta la variación de entalpía de energía libre de origen termodinámico ΔG_t que se requiere para la formación del núcleo crítico: $\Delta G^* = \Delta G_t^* + \Delta G_c^*$ [29, 30]. ΔG_c corresponde a la variación de entalpía libre requerida para las reacciones de hidrólisis y de policondensación de cationes metálicos que conducen a la formación de las partículas del precipitado.
- Dos parámetros muy importantes aunque equivalentes, son el grado de exceso de la saturación y la sobresaturación definidas por $s = C/C_0$ y $\Delta C = C - C_0$ respectivamente, donde C es la concentración de los precursores en solución; C_0 la concentración máxima de los precursores sin riesgo a precipitar (C_0 es calculada a partir de las

constantes termodinámicas de precipitación). Se establece que entre más grande es s (o ΔC) es más pequeño el tamaño del núcleo crítico r^* , por consiguiente ΔG^* es pequeña; s tiene también una influencia importante sobre la velocidad de nucleación V_g . La Figura I.8 muestra el comportamiento de la velocidad de nucleación en función del grado de sobre saturación s .



TESIS CON FALLA DE ORIGE

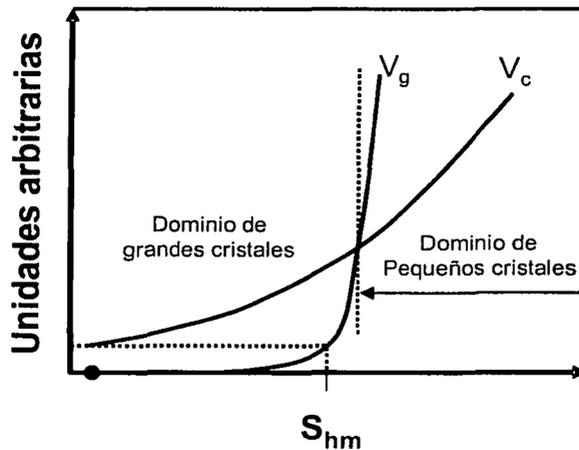
Figura I.8. Velocidad de nucleación homogénea en función del grado máximo de saturación s [28] .

donde S_{hm} es la saturación homogénea

b. Influencia de la saturación sobre el tamaño de partícula.

La nucleación es la etapa intermedia antes del crecimiento de la partícula; la morfología de la fase sólida obtenida por precipitación en solución está estrechamente unida a la importancia relativa de dos fenómenos. Desde el punto de vista cinético, ha sido establecido que la velocidad de crecimiento V_c de las partículas es en general, una función lineal en ΔC o parabólica en ΔC^2 . Esta velocidad V_c es menos sensible que la velocidad de nucleación V_g a las variaciones de saturación, de menos para los valores últimos que son superiores al umbral s_{hm} . (Figura I.8).

La Figura I.9 muestra una forma más esquemática de la evolución de las dos velocidades V_c y V_g en función del grado de exceso de la saturación; las etapas de nucleación y de crecimiento son cinéticamente limitadas por la débil y fuerte sobresaturación respectivamente, El tamaño de las partículas depende de la relación V_g/V_c . Si $V_c \gg V_g$ se forman pocas partículas pero de gran tamaño. Por el contrario, si $V_g \gg V_c$ se forma un mayor número de pequeñas partículas. El tamaño de las partículas pasa generalmente por un máximo al mismo tiempo que la relación V_g/V_c .



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

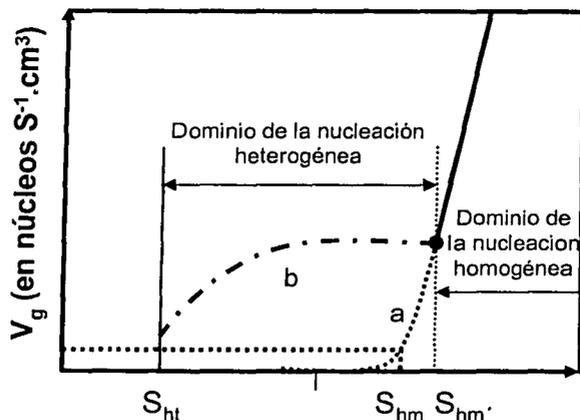
Figura I.9. Dominio de saturación correspondiente a pequeñas grandes partículas [28].

1.5.3.3 NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA Y PRECIPITACIÓN EN LA SUPERFICIE DEL SOPORTE.

a. Aproximación termodinámica y cinética de la depósito-precipitación heterogénea.

De acuerdo con Geus [31] durante la depósito-precipitación, el modo de nucleación predominante no será homogéneo sino heterogéneo. En general, las fases sólidas (soportes) presentes en una fase líquida ejercen una gran influencia sobre los procesos de nucleación. Existen sobre estos sólidos sitios privilegiados, disponibles para favorecer la nucleación y acelerar su velocidad de crecimiento: estos son con frecuencia defectos superficiales del sustrato, de naturaleza química (átomos exteriores) o cristalográficos (cavidad). En estos defectos existe un incremento local de la entalpía libre del sólido, que reduce la energía de activación ΔG_t^* necesaria para la formación de los núcleos críticos incrementa la probabilidad de iniciar la nucleación.

- La Figura I.10 muestra la evolución de la velocidad de nucleación V_g en función del grado de sobresaturación. Se pueden distinguir tres campos principales:
- $S_{ht} < S < S_{hm}$ donde la nucleación es exclusivamente de tipo heterogéneo
- $S_{hm} < S < S_{hm}'$ donde dos tipos de nucleación coexisten
- $S > S_{hm}'$ donde la nucleación homogénea es mayor que la nucleación heterogénea en razón del número límite de sitios heterogéneos de nucleación.
- donde S_{ht} saturación heterogénea y S_{hm}' sobresaturación homogénea.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura I.10. Velocidad de nucleación (a) homogénea; (b) heterogénea en función del grado máximo de saturación [28]

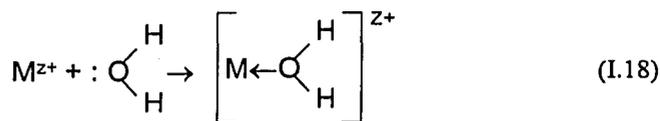
La aproximación práctica de la depósito-precipitación propuesta por Geus [31] se aplica sobre la existencia de un dominio de nucleación heterogénea, $S_{ht} < S < S_{hm}$. Este autor establece que la basificación progresiva y homogénea de la suspensión que contiene el soporte y los cationes metálicos en solución deberá permitir estabilizar el grado máximo de saturación a un valor S_{max} tal que $S_{ht} < S_{max} < S_{hm}$, entonces la nucleación tendrá lugar exclusivamente en la superficie del soporte sobre los sitios de nucleación heterogénea y homogénea y la precipitación en solución serán evitadas.

De las condiciones de saturación definidas por $S_{ht} < S_{max} < S_{hm}$, parece ser que la velocidad V_g es fija para el número de sitios de nucleación heterogénea S_{ht} (Figura I.10). Si estos últimos son pocos numerosos, es posible que la velocidad de crecimiento de las partículas V_c sea superior a la velocidad de nucleación heterogénea V_g (Figuras I.9 y I.10). Si esto sucede, entonces hay una formación de partículas grandes en interacción débil con el soporte. Por el contrario, si S_{ht} es elevada, la nucleación es cinéticamente favorecida en detrimento del crecimiento de las partículas, obteniéndose así una fase iónica soportada que está constituida por partículas de tamaño pequeño.

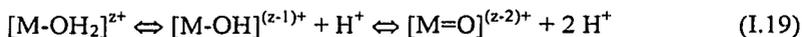
De acuerdo a lo anterior, el método de depósito-precipitación realizado en condiciones óptimas de saturación y con el soporte apropiado (número importante de sitios de nucleación heterogénea) deberá permitir la obtención de una fase soportada tipo óxido o hidróxido metálico que se encuentra formando pequeñas partículas con una fuerte interacción con el soporte. Esto nos lleva a detallar los procedimientos experimentales realizados por Geus para la preparación de catalizadores soportados por el método de depósito-precipitación.

a. Precipitación de un catión metálico en una solución acuosa [32].

Cuando un catión metálico M^{z+} es colocado en un medio acuoso es disuelto por moléculas de agua como se muestra en el esquema:



En el caso de iones metálicos de transición, el enlace M-OH₂ presenta un carácter parcialmente covalente es decir que hay una transferencia de electrones de los orbitales flexibles 3a₁ de la molécula de agua hacia los orbitales d vacíos del elemento de transición [33]. Eso provoca un aumento de la carga parcial positiva sobre los átomos de hidrógeno de la molécula de agua lo que la hace más ácida. Según la importancia de la transferencia electrónica, de las reacciones de hidrólisis puede tener lugar:



En medio acuoso y en ausencia de un agente acomplejante, un catión metálico puede formar tres tipos de ligandos: aquo (-OH₂), hidroxilo (-OH), y oxo (=O). Si N designa el número de moléculas de agua inicialmente unidas de manera covalente a un catión M^{z+} (número de coordinación), todo el precursor iónico en solución puede escribirse en la forma siguiente [M_NH_{2N-h}]^{(z-h)+} donde h es el grado de hidrólisis reportada como concentración molar de la hidrólisis [33]. La naturaleza de los complejos en función de los valores posibles de h está dada en la Tabla II.3.

Tabla II.3 Naturaleza de complejos de un catión hidratado en función de su grado de hidrólisis

Molaridad de la hidrólisis	Naturaleza del complejo	Fórmula
h = 0	Ion aquo	[M(OH ₂) _N] ^{z+}
h = 2N	Ion oxo	[M _N O] ^{(2N-z)-}
0 < h < 2N	Complejo oxo-hidroxilo	[M _{O_x} (OH ₂) _{N-x}] ^{(N+x-z)-}
	Complejo hidroxilo-aquo	[M(OH) _h (OH ₂) _{N-h}] ^{(z-h)+}
	Complejo hidroxilo	[M(OH) _N] ^{(N-z)-}

El valor de h depende de la carga formal del catión z⁺ y del pH de la solución. La influencia de estos dos parámetros sobre la naturaleza del precursor en solución se representa por medio de un diagrama de carga-pH como el que se muestra en la Figura I.11 [34, 35]. En este último se distinguen tres complejos: aquo [M(OH₂)_N]^{z+}, hidroxilo [M_NH_{2N-h}]^{(z-h)+} y oxo [M_NO]^{(2N-z)-}.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

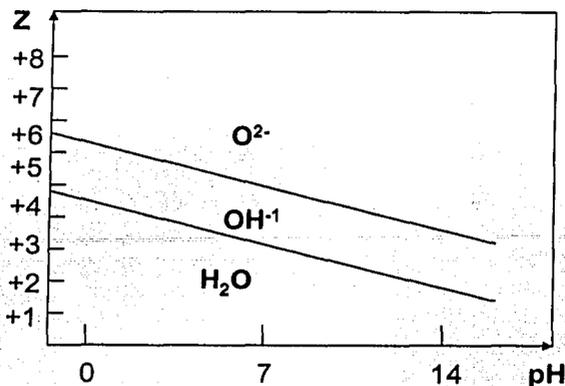


Figura I.11. Diagrama de carga-pH [32]

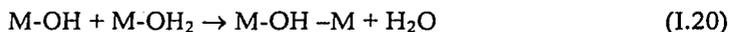
En lo que concierne al proceso de precipitación, es importante definir la naturaleza de la especie predominante antes de la precipitación. Para los iones de metales de transición, se trata esencialmente (Figura I.11):

- De complejos aquo $[M(OH_2)_N]^{2+}$ cuando el catión está débilmente cargado (Al^{3+} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , etc.) y se encuentra en medio ácido: $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$, $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$, $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$, $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, etc.
- De complejos oxo $[MO_N]^{(2N-2)-}$ cuando el catión está fuertemente cargado (V^{5+} , Mn^{7+} , etc.) y se coloca en medio básico $[VO_4]^{3-}$, $[MnO_4]^{-1}$, etc. [32].

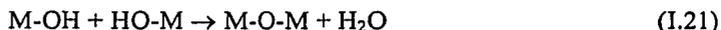
Estos complejos aislados se reagrupan en el curso de la precipitación en solución para formar "núcleos" de iones de tamaño muy pequeño, los que son insuficientes para dar lugar a una capa difusa de contra-iones. Los núcleos valorados posteriormente versus la formación de "micelas" tienen un tamaño entre 10 y 1000 Å y aquí se distinguen de los núcleos por la existencia de una capa difusa de contra-iones. La etapa final es la formación del precipitado por medio de reacciones de policondensación entre los complejos reunidos en el seno de la micela, y a las cuales se vienen añadiendo los complejos en solución.

Estas reacciones de policondensación inorgánica han sido estudiadas largamente en los laboratorios de materiales óxidos vía sol-gel [32]. Las reacciones de policondensación se efectúan en dos etapas:

- Una etapa de iniciación por hidroxilación para generar una función activa M-OH.
- Una etapa de propagación por condensación de para formar un "hidroxo" o un "oi" entre dos metales centrales M-OH-M.



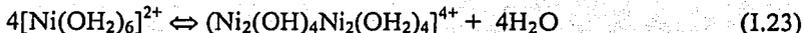
o para la formación de un “oxo” puenteado entre dos metales centrales M-O-M,



Al llevarse a cabo esta reacción un gran número de veces y si la concentración de los cationes es elevada, es posible, obtener una red tridimensional a base de metales M puenteados por ligandos OH u O, formando un sistema llamado “sol” (dispersión de partículas sólidas finas entre 10 a 1000 Å de diámetro en un solvente) o “gel” (dispersión de un solvente en el seno de una red tridimensional formado de las mismas partículas), sistema denominado sol-gel. En el caso de la precipitación de un precursor mineral se requiere de mayores concentraciones, hay más bien la formación de una fase sólida dividida constituida de partículas aisladas, que precipitan en el seno de la solución.

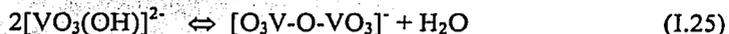
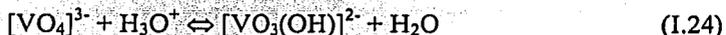
Una vez que las reacciones de policondensación se llevaron a cabo, parece que la precipitación en solución posiblemente comience a partir de que la especie activa hidroxilo se forma. Por lo que se distinguen los dos casos siguientes:

- Si la especie predominante es un complejo aquo, la hidroxilación se hará por aumento del pH (basificación) y la condensación tendrá lugar por olación.



Se obtienen así los policationes, después hidróxidos, incluso oxo-hidróxidos que precipitan.

- Si la especie predominante en solución es un complejo oxo, la hidroxilación se lleva a cabo por la disminución del pH (acidificación) y la condensación tendrá lugar por oxolación.

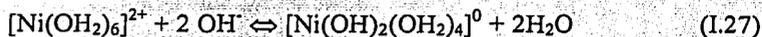


Se obtienen los polianiones, posteriormente óxidos más o menos hidratados que precipitan.

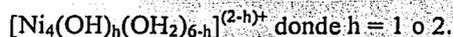
Los precursores de precipitación son especies de hidroxilo M-OH susceptibles de intervenir en las etapas de propagación por condensación (olación u oxalación).

La formación de precursores hidroxilados de un catión metálico M^{2+} y su tendencia a formar oligómeros (policationes o polianiones) y/o una fase sólida que precipite, han sido discutidas e interpretadas por Henry [30] sobre la base de mecanismos de olación y de oxolación de un modelo de carga parcial desarrollado por este autor.

En el caso de partículas de iones de Ni^{2+} , las especies hidroxiladas o policationes que se forman durante la basicación de la solución son: $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^+$, $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{OH}_2)_4]^0$, $[\text{Ni}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)_{10}]^{3+}$ y $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4]^{4+}$



Los precursores de la precipitación conducen a la formación de hidróxido de níquel cuya fórmula es



La formación de un precipitado, generalmente de una fase sólida dividida, se descompone en dos etapas:

- ➔ La nucleación, en la que aparecen pequeñas partículas estables de la fase sólida
- ➔ El crecimiento (y/o la aglomeración) de estas partículas.

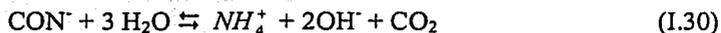
La nucleación se llama homogénea cuando se desarrolla en un punto cualquiera de una matriz fluida (solución), y heterogénea cuando se desarrolla en la interfase de un sistema bifásico (soporte-solución).

1.5.4. ASPECTOS PRACTICOS DE DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN.

a. Depósito-precipitación por hidrólisis retardada

La adición de un agente basicante como el NaOH a la solución que contiene el soporte en suspensión y el precursor de la sal metálica no conduce a un incremento gradual y homogéneo en la concentración de OH^- requerida para llevarse a cabo la depósito-precipitación. Ya que, al agregar la solución basicante en la suspensión, el pH puede tener altos valores locales arriba de la curva de supersolubilidad en el seno de la solución y así precipitar en ésta o bien en los poros del soporte como hidróxido de níquel. A menudo los núcleos formados de esta manera no son muy estables o crecen a gran tamaño para luego redisolverse una vez que la solución es homogenizada; sin embargo, no se puede evitar el crecimiento del núcleo en la solución. La diferencia en la concentración local de la suspensión puede ser minimizada por los dos procedimientos siguientes. El primer procedimiento, separa la adición del compuesto que va a generar los grupos hidroxilo y la reacción de los mismos con el soporte. Un ejemplo sería el de incrementar la concentración de iones hidroxilo por la hidrólisis retardada de una base como la urea $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$. En este caso, la cantidad de la urea utilizada para el incremento del pH de la suspensión deberá ser

entre 1.5 a 2.5 veces mayor que la cantidad teóricamente requerida. La urea se descompone de acuerdo a las reacciones siguientes:



En la primera reacción (I.29), la urea produce iones amonio e isocianato. En la segunda reacción (I.30) el ión isocianato al reaccionar con el agua produce subsecuentemente ión amonio, dióxido de carbono y dos grupos hidroxilo. La velocidad de esta reacción solamente puede ser detectable a temperaturas arriba de 60 °C. En la práctica, la urea es homogenizada en la suspensión a temperatura ambiente y posteriormente se incrementa a 90°C, a esta temperatura la reacción de hidrólisis se realiza rápidamente.

Este método DP es altamente reproducible y puede ser escalado con excelentes resultados a nivel industrial. Por ejemplo en la preparación de óxido de titanio sobre sílice se escaló de nivel laboratorio a un recipiente de 2 m³ sin presentar diferencia en el catalizador final. La Figura I.12 muestra el procedimiento a escala laboratorio propuesto por Vermeulen y colaboradores [36].

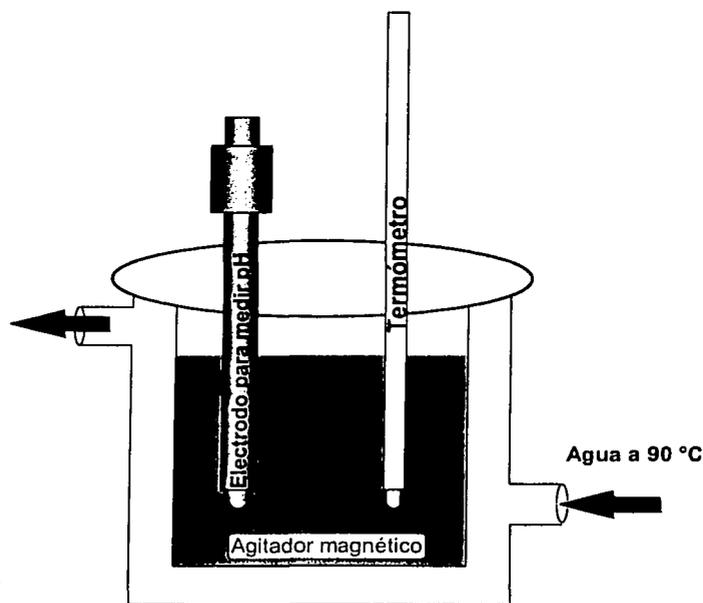


Figura I.12. Recipiente termostático a escala laboratorio para la deposición-precipitación por hidrólisis retardada de la urea propuesto por Vermeulen et al. [36].

b. Depósito-precipitación por inyección de una solución diluida de hidróxido

El segundo procedimiento utiliza un sistema de recirculación con inyección de una solución diluida de hidróxido o una solución amoniacal de sodio o potasio en la suspensión con el soporte y los precursores iónicos metálicos, la mezcla es sometida a una agitación vigorosa para evitar un alto valor del pH local. Lo anterior se logra por medio de un caudal cuidadosamente controlado y manteniendo una fuerte turbulencia en el punto de inyección, lo que permite realizar la basificación progresiva y homogénea de la suspensión. Los catalizadores soportados preparados por este procedimiento son muy diversos: Ni/SO₂ [37-39], Ni/Al₂O₃ [40-42], Ni/TiO₂ [40, 43], Cu/SiO₂ [44], Fe/SiO₂ [45], Fe/Al₂O₃ [45], MoO_x/SiO₂ [46] y PdOx/TiO₂ [47]. Los problemas que se presentan con este procedimiento en su escalamiento a nivel industrial son la agitación y el buen control de la inyección para asegurar un flujo constante de las soluciones amoniacales. La Figura I.13 muestra la manera de inyectar una solución amoniacal en la que es posible recircular grandes volúmenes de suspensión a través de un recipiente relativamente pequeño cuyo contenido es vigorosamente agitado. El primer procedimiento fue llevado a cabo con idénticos resultados en recipientes de 1 y 2000 litros operados en un lapso de 24 horas. El escalamiento del segundo procedimiento es menos directo, sin embargo se requiere de menor tiempo.

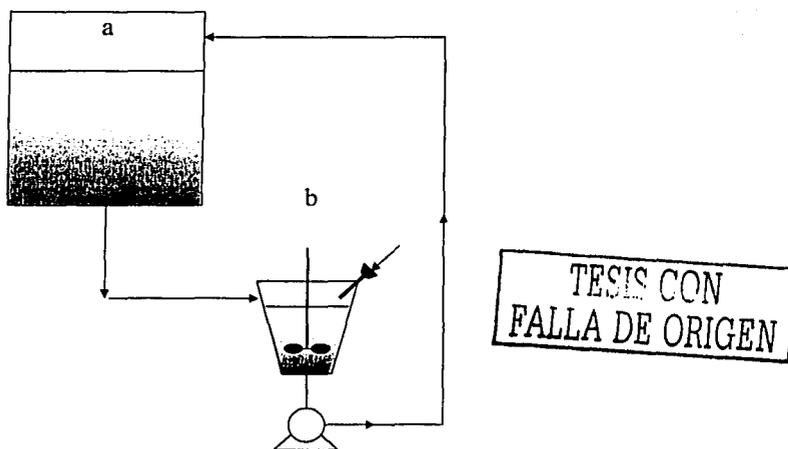


Figura I.13 Dispositivo experimental de DP-MOH a escala industrial Propuesto por Geus [31] (a) recipiente; (b) reactor de inyección.

1.2.5 DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN (DP) SOBRE SOPORTES DE SÍLICE

En la preparación de catalizadores soportados por el método de depósito-precipitación, la interacción del precursor precipitante con el soporte juega un papel importante. Con la finalidad de determinar el grado y la fuerza de interacción con el soporte Geus realizó

varios experimentos [31]. Graficó los valores de pH continuamente registrados durante el proceso de DP contra la cantidad de iones hidroxilo agregada a:

- ➔ Una solución que contiene el precursor activo.
- ➔ Una suspensión que contiene el soporte en agua pura.
- ➔ Una solución que contiene el precursor activo y el soporte en suspensión.

En todos los experimentos, la concentración de la solución, la cantidad de soporte en suspensión, el volumen de líquido y la velocidad de adición de los iones hidroxilo se mantuvieron constantes. El consumo de iones hidroxilo por la suspensión que contiene el soporte en agua pura y por la solución del precursor sin el soporte en suspensión son matemáticamente sumados. La suma es graficada contra la cantidad de iones hidroxilo agregada y se compara con el consumo de iones hidroxilo experimentalmente medidos con la del soporte en suspensión dentro de la solución y el precursor de la sal metálica. Es evidente una marcada interacción de la suspensión por el consumo de más iones hidroxilo al mismo nivel de pH que lo calculado en su composición. La interacción con el soporte trae un cambio en el equilibrio, causado por la reacción de iones hidroxilo a bajos niveles de pH. Cuando los iones hidroxilo son consumidos por la reacción a una alta velocidad, dificulta su valoración correctamente. Los valores de pH de la reacción de la urea o nitratos se grafican preferentemente en función del tiempo. Las curvas pH versus tiempo registrado bajo condiciones idénticas se reproducen muy bien. La comparación de las curvas de pH versus el tiempo, valoradas bajo idénticas condiciones con o sin un soporte en suspensión pueden demostrar la interacción con el soporte.

Geus [38] utilizó el mismo diseño de experimentos mencionados para investigar la interacción de los iones de Ni precipitados en sílice (área superficial de 200 y 380 m².g⁻¹). Los valores de pH se tomaron a 25 °C y se inyectó un flujo 2.8 mL.min⁻¹ de una solución de NH₃ (0.5 N). La Figura 1.14 muestra los valores de pH obtenidos en función del tiempo de DP. Las curvas indicaron que las reacciones se llevaron a cabo solamente en la superficie de la sílice ya que inicialmente los valores de pH de la sílice en suspensión y con los iones de níquel en solución aumentan mucho más lentamente que los calculados teóricamente. Por lo tanto, la superficie de la sílice reaccionó más fuertemente con los iones de níquel precipitado. Cuando los experimentos realizados por Geus se llevaron a cabo 90 °C, los valores de pH obtenidos fueron considerablemente menores que los calculados hasta que los iones de níquel (baja carga) o sílice (alta carga) reaccionaron en su totalidad. Los diferentes grados de reacción de la sílice fueron evidentes por los valores de pH obtenidos los cuales fueron comprobados por Geus y colaboradores en diferentes experimentos de redisolución, mediciones por infrarrojo (desaparición de la frecuencia de vibración de la sílice de la estructura geométrica), análisis de la estructura del poro en el soporte utilizado, análisis térmico y microscopia electrónica. De acuerdo con Geus [48], otros factores que afectan el grado de reacción de la sílice además de la temperatura son el tamaño de partícula, su pretratamiento térmico y el área superficial. De hecho, un soporte con área de aproximadamente 10 m².g⁻¹ no reacciona completamente a la temperatura de 90 °C.

Los iones de Ni(II) que reaccionan con los iones hidroxilo y la sílice forman hidrosilicatos de níquel a través de la hidrólisis de la urea. Las curvas de solubilidad y supersolubilidad (Figuras I.4-6) son aplicadas al sistema Ni-sílice cuyos compuestos resultan más estables que los compuestos de hidróxido de níquel o hidroxicarbonatos debido a la estabilidad del núcleo por la interacción con la sílice.

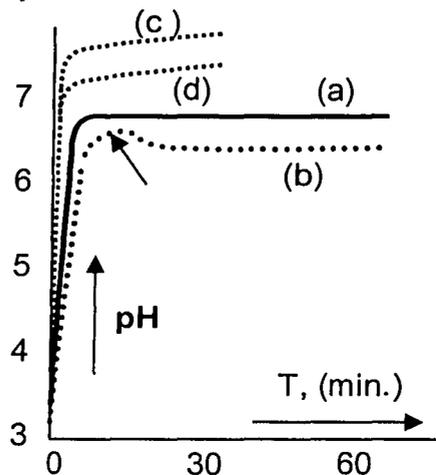


Figura I.14. Precipitación de níquel de una solución homogénea por la hidrólisis de urea a 90° (curvas a y b) [48] y por inyección de amoníaco a 25 °C (curvas c d); nitrato níquel 0.14 M curvas: (a) urea 0.42 M; (b) urea 0.42 M y 7.6 g Aerosil; (c) inyección de NH₃ (0.5 N); velocidad de 2.8 mL.min⁻¹; (d) 7.6 g Aerosil 200 V inyección de NH₃ (0.5 N); velocidad de 2.8 mL.min⁻¹

I.5.6 ESTRUCTURA DE LOS FILOSILICATOS E HIDRÓXIDOS DE NÍQUEL.

La formación de los filosilicatos (silicatos laminares) en la superficie durante la preparación de catalizadores de níquel soportado sobre sílice fue postulada con base en los resultados de varias técnicas de caracterización. Por ejemplo, estudios de reducción a temperatura programada (TPR) muestran las fuertes interacciones metal-soporte [43, 49]. Para altas cantidades de níquel depositado (26%), la microscopía electrónica de transmisión (HTEM) confirma la presencia de fases laminares de hidrosilicatos [48]. Difracción de rayos-X (XRD) es una técnica que también ratifica la presencia de hidrosilicatos de níquel con contenido próximos al 10% [50]. La espectroscopia de absorción de rayos-X en estructura fina (EXAFS) comprueba la existencia de filosilicatos superficiales por el análisis de la coordinación en la segunda capa de níquel [51-54]. La técnica de espectroscopia infrarroja (IR) fue empleada para identificar los filosilicatos [55, 56] usando las bandas características de los grupos hidroxilo. Esta técnica podría discriminar minerales cristalinos del níquel talco (filosilicato 2:1 de níquel) y níquel nepouite (filosilicato 1:1 de níquel) [57, 58]. De acuerdo con los resultados de diferentes estudios se ha aceptado que para el sistema Ni/SiO₂ el método de depósito-precipitación conduce a la formación de:

- Estructuras TO constituidas por capas tipo brucita en donde T se refiere a una capa de unidades SiO_4 en coordinación tetraédrica y NiO_6 en coordinación octaédrica. A este tipo de estructuras generalmente se denomina filosilicato 1:1 de níquel también llamado nepouite o serpentina cuando las capas estructurales son planas [59], o Ni-antigorita cuando las capas estructurales son astillosas; su fórmula estructural es $\text{Si}_2\text{Ni}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Figura I.15 a).
- Estructura TOT formada por dos capas de unidades de SiO_4 están vinculadas en forma de sándwich a unidades de NiO_6 (hojas tipo brucita). A esta estructura se conoce como filosilicato 2:1 de níquel o níquel talco cuando la estructura está bien cristalizado; su fórmula estructural es $\text{Si}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Figura I.15 b). El 2:1 filosilicato puede tener carga negativa cuando tiene una estructura poco cristalina debido a las vacantes de cationes octaédricos ($\text{Si}_4\text{N}_{3-x}\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{M}(\text{I})_{2x}$) [60]; en este caso la carga es balanceada por la presencia de cationes entre las capas.

El $\text{Ni}(\text{OH})_2$ forma también compuestos laminares los que están constituidos por capas de brucita de Ni^{2+} en coordinación octaédrica con grupos OH estructurales. Dependiendo del ordenamiento de las capas dos tipos de estructuras pueden ser formadas:

- $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ el cual muestra una estructura tridimensional consistente en capas ordenadas tipo brucita (plano 001) con $d(001)$ con un espacio basal de 4.6 Å [61], (Figura I.16 a)
- $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ también llamado hidróxido de níquel turbostrático, exhibe una estructura bidimensional debido a que esta constituido por apilamientos desordenados de capas tipo brucita que están separadas por especies aniónicas intercaladas (Figura I.16 b). Su espacio basal depende de la naturaleza de los aniones intercalados (nitratos, carbonatos; $d(001) \approx 8$ Å acetatos; $d(001) \approx 9$ Å) [61] que balancean la carga de las capas no estequiométricas [61].

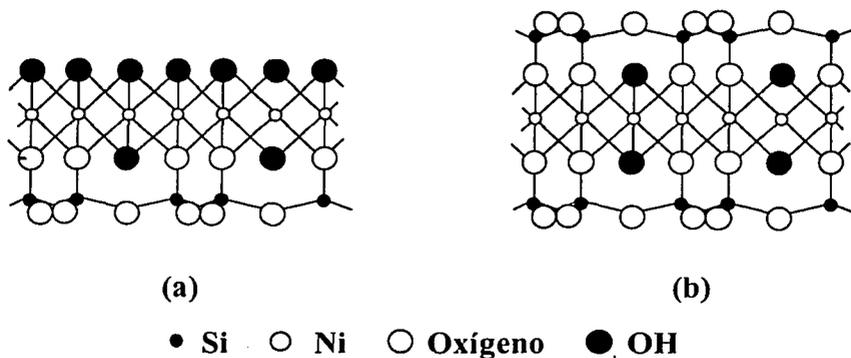


Figura I.15. Proyección sobre el plano bc de (a) una capa de filosilicato 1:1 de níquel; (b) una capa de filosilicato 2:1 de níquel [62, 63].

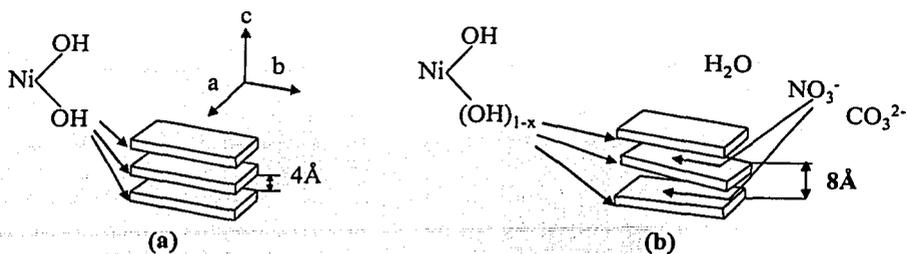


Figura I.16. Estructuras del hidróxido de níquel (a) β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$; (b) α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [60].

1.5.7 FORMACIÓN DE LOS FILOSILICATOS

1.5.7.1 DISOLUCIÓN DE SÍLICE.

Se ha reportado en numerosos estudios la solubilidad de la sílice en agua [64-66] y que en la reacción de disolución de la sílice están presentes el ácido mono silícico, (que al hidratarse forma $\text{Si}(\text{OH})_4$), polisilícico y partículas coloidales de sílice [66]. También se ha reportado, que la solubilidad de la sílice y su velocidad de disolución dependen del tamaño de la partícula, el área superficial, estado de hidratación, impurezas, temperatura, y pH de la solución [14]. La solubilidad de la sílice en agua pura varía entre 1 a $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a temperatura ambiente. Esta solubilidad se incrementa con la temperatura y el área superficial.

Por otro lado, la solubilidad de un óxido aumenta cuando el pH de la solución es igual a su IEP. Por consiguiente la solubilidad de la sílice se incrementa rápidamente cuando el pH de la solución es superior a 2. Entre pH de 3 y 5, la velocidad de disolución de SiO_2 es proporcional a la concentración de iones hidroxilo. Esta observación fue realizada por Iler [14] quien propuso un mecanismo de disolución de la sílice en medio básico como se muestra en la Figura I.17 el cual involucra iones OH^- como catalizador de la reacción de despolimerización de la sílice.

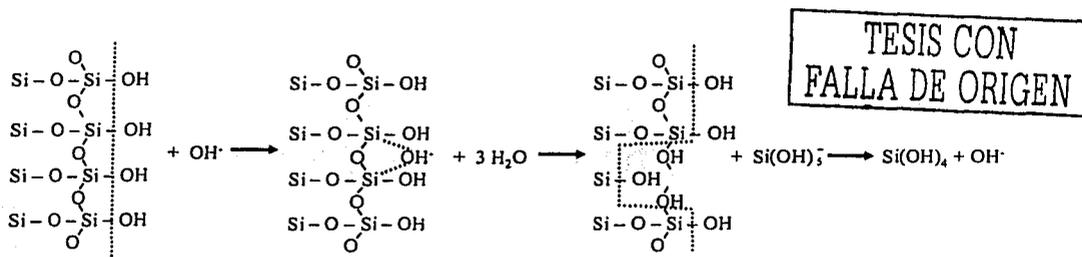


Figura I.17. Mecanismo de disolución de la sílice en medio básico [14].

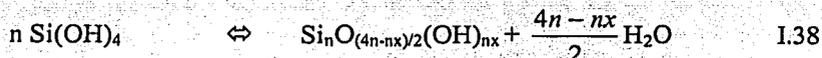
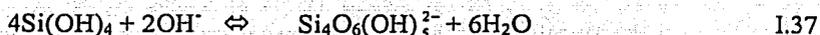
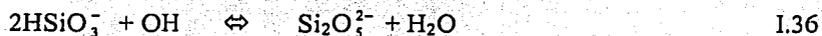
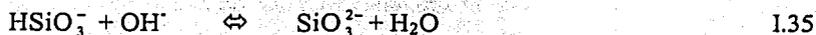
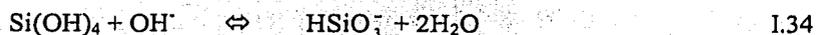
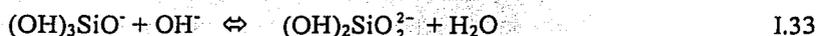
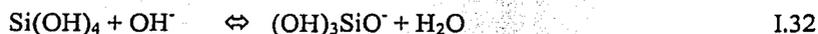
En la primera etapa se efectúa la adsorción de un ión hidroxilo sobre la superficie de la sílice, incrementándose el número de coordinación de los átomos de silicio a un valor superior de 4, lo que provoca que se debilite el enlace Si-O-Si y se libere un ión silicato

Si(OH)_3^- en solución. Si el pH es inferior a 11 [14], el ión Si(OH)_3^- se hidroliza para formar el ácido silícico Si(OH)_4 y regenerar los iones OH^- (Figura I.18). Por otro lado, la sílice muestra propiedades de intercambio catiónico a pH mayores que el IEP (≈ 2) como en la siguiente reacción.



La capacidad del catión intercambiable se incrementa durante la disolución de la sílice debido a que son generados nuevos grupos silanoles.

En medio básico las unidades de Si(OH)_4 pueden condensar o ionizar para formar especies de silicatos $[\text{SiO(OH)}_3]^-$ del tipo monomérico, oligomérico y cadenas de polímeros cargadas negativamente. Todas estas especies están involucradas en el mecanismo de despolimerización-polimerización (ecuaciones de I.32 a I-39).



Estas diferentes especies de silicio solubles Si(OH)_4 , silicatos, cadenas poliméricas participan en el equilibrio de despolimerización-polimerización de la sílice. Sus concentraciones dependen de numerosos factores tales como el pH, la naturaleza del catión en solución (Na^+ , K^+ , Li^+ , etc.), el tamaño inicial de las partículas de sílice (superficie específica) y la temperatura [14].

1.5.8 MECANISMO DE FORMACIÓN DE FILOSILICATOS MÁSCOS.

Las primeras síntesis de los filosilicatos se realizaron por tratamiento hidrotérmico de una solución muy diluida que contiene los iones metálicos y los precursores de sílice para formar con la mezcla capas octaédricas de MO_6 , [67]. Este método fue utilizado por diversos investigadores para obtener diferentes tipos de hidrosilicatos de magnesio [68], níquel [69] y cobalto [70]. En estos estudios, los investigadores propusieron un primer

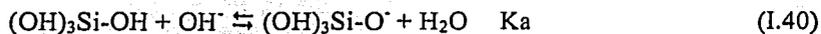
mecanismo para explicar los compuestos obtenidos; consideraron que los minerales arcillosos se forman por fijación de sílice tetraédrica sobre una capa de hidróxido tipo brucita. Esta hipótesis se aplicó sobre el hecho de que la sílice en solución puede ser considerada como una mezcla de tetraedros de $\text{Si}(\text{OH})_4$ y que las cadenas tetraédricas posteriormente forman las capas en las arcillas. Sin embargo, ciertos problemas aún permanecen sin aclarar, particularmente por qué en un caso a partir de una hoja de brucita simétrica, se desarrolla únicamente una capa tetraédrica en un solo lado para formar el filosilicato 1:1 de níquel y en otro se desarrolla dos hojas de unidades de SiO_4 para formar el 2:1 filosilicato. Estos autores han supuesto que en un momento de la precipitación, según la concentración del precursor metálico en solución, se puede formar un enlace del tipo "Si-O-M" cuya unión permite construir láminas de 1:1 filosilicato o bien el enlace del tipo "Si-O-M-O-Si" favoreciendo la formación de láminas filosilicato 2:1 de níquel.

Mizutani y colaboradores [71, 72] estudiaron la naturaleza de la cristalización o nucleación por difracción de rayos-X de los silicatos de magnesio y de níquel. En estos estudios se ajustó la concentración de iones hidroxilo en una solución que contienen ácido silícico manteniendo constante la concentración del catión (M/Si y OH^-/M) a la relación molar de Ni/Si entre 0.5 a 1.5 y la relación de OH^-/Ni en 5. También se obtuvieron los silicatos mencionados por tratamientos hidrotérmicos a una temperatura de 200 °C.

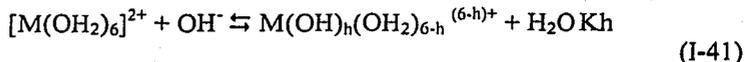
Los complejos metal-agua de cationes como el Al^{3+} , Cu^{2+} , Y^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} son ácidos más fuertes que el ácido silícico ($\text{pK}_a = 9.8$) [66, 71] por lo que es más factible la formación de monómeros de estos metales en solución con el silicio en forma de $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Con la adición de sosa dos equilibrios ácido-básicos pueden tener lugar:

➔ Ionización del ácido silícico



➔ Hidrólisis y desprotonación de complejos metal-agua

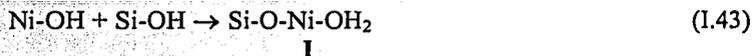


La constante de hidrólisis complejos metal-agua es definida por la ecuación siguiente [71, 72]:

$$K_h = \frac{[\text{MOH}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{M-OH}_2][\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{I.42})$$

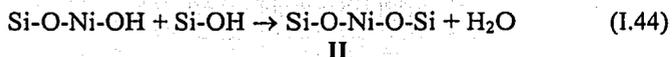
Para el níquel el valor experimental del pK_h esta comprendido entre 6.5 y 10.6 [71, 73]. Los ligandos aquo de la esfera de coordinación del $\text{Ni}(\text{II})$ son más ácidos que los grupos hidroxilo de $\text{Si}(\text{OH})_4$, Mizutani y colaboradores admiten que el equilibrio de desprotonación del catión níquel-agua se estabiliza en primer lugar y posteriormente es

seguido de una reacción de condensación con el ácido silícico lo que conduce a un compuesto intermediario I:



Esta primera etapa de copolimerización de Ni-Si se asemeja a una reacción de oxolación.

Si un exceso de ácido silícico está presente en el medio, el intermediario I, puede inducir a una segunda condensación y conducir a un compuesto intermediario II:



Este mecanismo sugiere que la relación Ni/Si en la solución, es el factor que determina la naturaleza del intermediario I u II por consiguiente, en la formación de las especies 1:1 o 2:1 filosilicatos de níquel. Los resultados de Mizutani y colaboradores [72] confirmaron esta hipótesis:

- Relación molar Ni/Si = 1.5 conduce a la formación del filosilicato 1:1 de níquel (asociado al paso intermediario I)
- Relación molar Ni/Si = 0.5 conduce a la formación del filosilicato 2:1 de níquel (asociado al paso intermediario II)

Mizutani asume que la estructura del intermediario I es muy cercana al 1:1 filosilicato debido a que los espectros de difracción de rayos-X del precipitado inicialmente exhiben el pico (020) con una distancia interplanar entre 4.5 y 4.6 Å, un pico amplio (200) a 2.6 Å, y un pico (060) a 1.54 Å típico de la estructura cristalina de los filosilicatos como la pecoraite [71]. También fue detectado un pico en la región de ángulo bajo con una distancia interplanar entre 7 y 16 Å el que es debido a la reflexión (001). Otra observación realizada es que los valores de $d(001)$ variaron con las condiciones de reacción.

Es difícil predecir en la reacción de copolimerización de Ni-Si cuál es la relación molar Ni/Si y cuál es la naturaleza de los filosilicatos soportados por depósito-precipitación de níquel sobre sílice, ya que intervienen la interfase SiO₂/líquido y paralelamente se lleva a cabo el mecanismo de disolución de la sílice.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

I.5.9. MECANISMO PROPUESTO POR BURATTIN Y LOUIS [38] PARA LA DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN DEL Ni(II) SOBRE SÍLICE.

De acuerdo con Burattin [39] la primera etapa de la depósito-precipitación del Ni(II) sobre la sílice, es la adsorción electrostática de complejos cargados de Ni(II) sobre la superficie del soporte (Figura I.18, etapa 1). A esta interacción de tipo coulombica, se necesita añadir la posibilidad de que la superficie de la sílice reaccione con los complejos de Ni(II) adsorbidos durante la basificación progresiva del medio y se formen en la vecindad de la saturación los precursores hidroxilo $[\text{Ni}(\text{OH})_h(\text{OH})_{2-6-h}]^{(2-h)+}$ que resultan del equilibrio de la hidrólisis de complejos hexa-aquoniones de níquel (Figura I.18, etapa 2); tales precursores, presentan una interfase $\text{SiO}_2/\text{líquido}$ y son susceptibles de donar su carga llevándose a cabo una reacción de condensación con los silanoles superficiales (Figura I.18, etapa 3) de acuerdo al esquema de adsorción hidrolítica siguiente:



En esta etapa, Burattin [39] supuso que en un instante dado, la configuración de los silanoles de la superficie ($\text{O}_3\text{Si-OH}$) corresponde a los de una capa tetraédrica de un filosilicato. La adsorción hidrolítica y la condensación por olación de los complejos de hidroxilo de Ni(II) adyacentes (formación del enlace Ni-OH-Ni) pueden conducir a la formación de una capa de brucita unida de manera covalente a la superficie de la sílice (Figura I.18, etapa 4). Las entidades así formadas no son otra cosa que hojas de 1:1 filosilicato desarrolladas en la interfase soporte-solución y que pueden ser consideradas como un núcleo para el crecimiento de una fase soportada tipo filosilicato.

Paralelamente a la desprotonación del complejo de níquel y al fenómeno de desorción hidrolítica, hay también un equilibrio de disolución de la sílice en medio básico. Esta última proporciona especies solubles de silicio (ácido silícico y silicatos Figura I.18, etapa 5) que pueden condensar con los complejos $[\text{Ni}(\text{OH})_h(\text{OH})_{2-6-h}]^{(2-h)+}$ en la solución (Figura I.18, etapa 6) y conducir a la formación de monómeros Si-O-Ni. La asociación de estos monómeros participan en el crecimiento de los núcleos del filosilicato 1:1 de níquel soportado (Figura I.18, etapa 7). Los datos bibliográficos [48, 52] relativos a la caracterización de catalizadores de Ni/SiO₂ preparados por DP no mencionan la formación del 2:1 filosilicato (asociación de monómeros Si-O-Ni-O-Si, ecuación I.45 Figura I.18, etapas 8 y 9). Es evidente que la copolimerización del Ni-Si está limitada por el número de silanoles disponibles en la superficie (adsorción hidrolítica) así como por la velocidad de disolución de la sílice (formación de monómeros). Si tal limitación interviene y el curso de la basificación continúa en el medio, la cinética de policondensación por olación de complejos de hidroxilo de níquel favorece la formación de cationes metálicos en forma de Ni(OH)₂ con estructura turboestrática (polimerización Ni-Ni, Figura I.18 etapa 10). Las consideraciones termodinámicas y cinéticas de la nucleación homogénea y heterogénea mencionadas son directamente aplicables y son utilizadas para explicar la precipitación del Ni(II) sobre la superficie de la sílice.

Las capas de níquel octaédrico en el 1:1 filosilicato presentan una estructura análoga a las del Ni(OH)₂, es decir una estructura tipo brucita. Tomando como base esta analogía Herman y Geus [31, 37] así como Coenen [74] han sugerido que al inicio de la depósito-

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

precipitación se forma una monocapa de 1:1 filosilicato que sirve de interfase para la precipitación del $\text{Ni}(\text{OH})_2$. En términos más apropiados habría nucleación heterogénea del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobre una hoja de silicato. Este fenómeno ha sido confirmado por Ohtsuka y colaboradores [75] en la depósito-precipitación del $\text{Ni}(\text{II})$ sobre un soporte arcilloso de tipo silicato (fluoruro sódico trioctaédrico $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) donde se manifiesta el hecho de que las hojas de brucita de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se desarrollan paralelamente al plano de las capas de silicatos. De acuerdo a lo anterior, Burattin [39] y colaboradores supusieron que el 1:1 filosilicato se forma en la superficie de la sílice por adsorción hidrolítica, constituyendo un sitio potencial para la nucleación heterogénea del $\text{Ni}(\text{II})$ en forma de hidróxido de níquel (Figura I.18, etapa 11).

En resumen, la naturaleza de la fase de $\text{Ni}(\text{II})$ depositada-precipitada sobre una sílice será el resultado entre la competencia cinética de dos reacciones:

- La copolimerización de Ni-Si que conduce a la nucleación y crecimiento de una fase de $\text{Ni}(\text{II})$ para soportar el filosilicato 1:1 de níquel.
- La polimerización de Ni-Ni que conduce a la formación de hojas tipo brucita que se desarrollan con un crecimiento epitaxial sobre los sitios de nucleación heterogénea del tipo filosilicato 1:1 de níquel.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

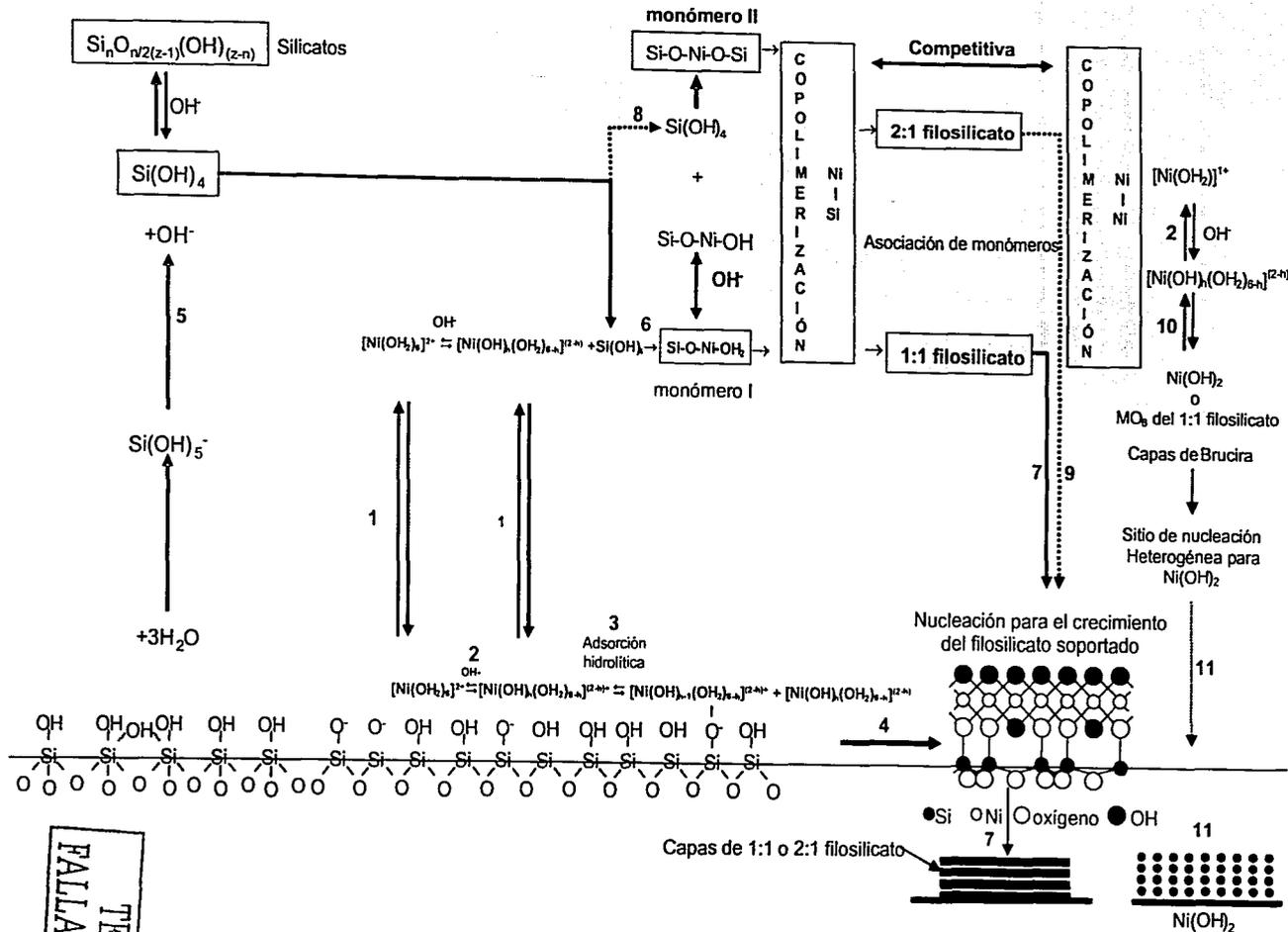


Figura I.18. Esquema sinóptico del mecanismo para la deposición n-precipitación del Ni(II) sobre sílice propuesto por Burattin [39]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.6 ZEOLITA BETA Y MCM-41

La novedad del presente trabajo es el de aplicar el método de DP de níquel a materiales como la zeolita-H β y MCM-41 que tienen propiedades catalíticas de mayor interés que la sílice. Se espera que en la preparación de catalizadores de níquel soportado sobre la zeolita-H β , AlMCM-41 con relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 75 y SiMCM-41 se logren alta carga metálica y dispersiones similares o mejores que la de los catalizadores de níquel soportados sobre sílice. Los conceptos teóricos descritos serán de gran utilidad para explicar cómo afecta el método de depósito-precipitación (DP) los soportes utilizados en este estudio para la preparación de catalizadores de níquel con alta dispersión y alta carga metálica por lo que es conveniente revisar aspectos generales de la zeolita-H β y MCM-41.

1.6.1 GENERALIDADES DE ZEOLITAS

Las zeolitas fueron descubiertas en 1756 por el científico Sueco Cronsted quien nombró a este mineral zeolita cuya etimología griega significa piedra que hierve (zeo = hervir y lithos = piedra). El término de malla molécula posteriormente fue introducido por McBain [76] cuando encontró que la chabazita (mineral) tenía la propiedad de adsorber selectivamente moléculas más pequeñas de 5 Å. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos ordenados con estructura tetraédrica tridimensional de unidades SiO₄ y AlO₄ enlazados por oxígenos compartidos que forman cavidades y canales uniformes con diámetro de poros entre 5 a 20 Å. Es posible que las zeolitas sean los soportes de mayor uso para la preparación de catalizadores industriales y las razones de su éxito en catálisis están relacionadas con las características específicas siguientes: (1) tiene alta área específica y capacidad de adsorción; (2) las propiedades de adsorción se pueden controlar y puede variarse sus propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas; (3) los sitios activos como los sitios ácidos pueden generarse en la estructura controlándose su fuerza y concentración de acuerdo al tipo de reacción; (4) el tamaño de los canales y cavidades se encuentran en el intervalo de moléculas de interés industrial (5-12 Å), los fuertes campos eléctricos [77] existentes en los microporos junto con el confinamiento electrónico de la moléculas de reacción son responsables de una preactivación de los reactantes [78]. (5) la intrincada estructura de los canales hace que las zeolitas presenten selectividad de forma de reactantes, productos y estados de transición que se aprovechan en reacciones catalíticas para obtener un producto deseado evitándose consecuentemente reacciones indeseables; (6) todas estas propiedades son de suma importancia en catálisis y las hacen atractivas en diferentes procesos dependen de la estabilidad térmica e hidrotérmica y química que han sido probadas ampliamente en la industria.

La zeolita Beta fue sintetizada en 1967 por Wadlinger y col. [79], sin embargo, debido a que su estructura era altamente compleja fue determinada hasta 1988 [80, 81] por medio de microscopía electrónica de alta resolución y difracción de rayos-X. El patrón de difracción electrónica muestra que la zeolita beta es una estructura desordenada en la dirección [001]. Tres clases de poliformas ordenadas constituyen la estructura de la zeolita- β ; poliforma A que tiene una simetría tetragonal, B monoclinica y C monoclinica. Las proyecciones 100 y 010 de las poli-formas A y C y las proyecciones 110 y -110 se muestran en la Figura I.19 (a-f). Las 12 principales reflexiones del patrón de difracción de rayos-X pueden ser indexadas a una estructura geométrica tetragonal (P4₂/22), $a = b = 12.469$ Å, $c = 26.330$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y dos diferentes estructuras monoclinicas (C2/c) $a = 17.634$, $b = 17.635$, $c = 14.416$; $\alpha = \gamma = 90$ $\beta = 114.04^\circ$); (P2 $a = b = 12.470$ Å, $c =$

27.609 Å; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 107.52^\circ$, las cuales corresponden a las poliformas ordenadas A, B y C respectivamente. Los tres sistemas ordenados están caracterizados por un sistema de canales interconectados de 12 miembros en dos direcciones cristalográficas perpendiculares, mientras el sistema desordenado, está constituido por anillos de 12 miembros el que es sinusoidal y paralelo al eje c. La apertura del poro de los canales lineales de la estructura poli-forma A es aproximadamente de 5.7 x 7.5 Å (Figura I.19 a, c), la porción de la estructura tetraédrica que define los canales lineales se ilustra en la Figura I.19 b, d. El sistema de canales sinusoidales o tortuosos está formado por la intersección de dos sistemas de canales lineales. La apertura de poro de este sistema de canales es aproximadamente de 5.6 x 6.5 Å

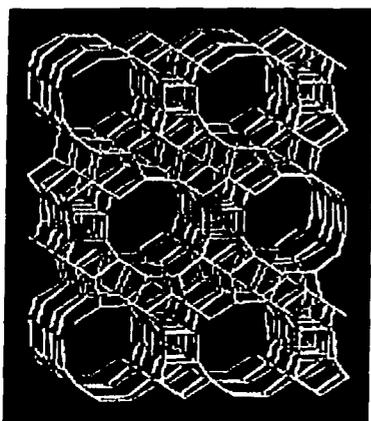


Figura I.19 (a) Proyección 100 y 001 del sistema de canales poliforma B (P4,22) [82].

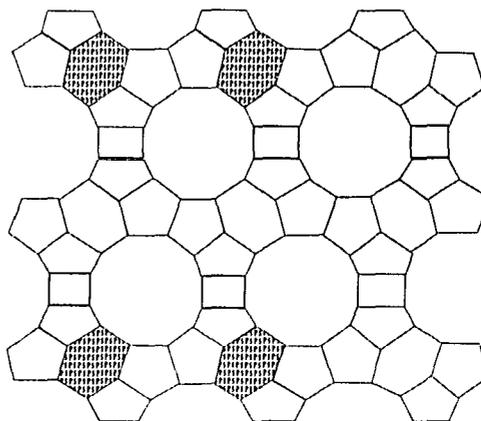


Figura I.19 (b) Proyección 010 del sistema de canales poli-forma B [81].

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

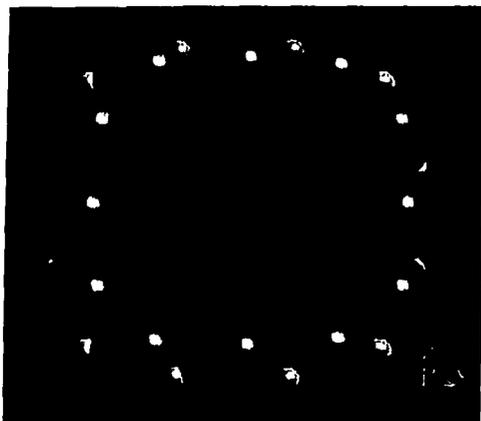


Figura I.19 (c) Proyección 001 de la apertura del poro de 12 anillos de los canales lineales [82].

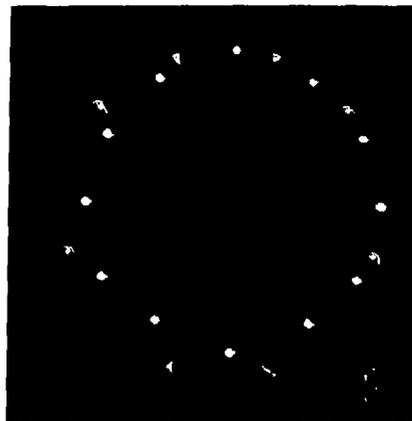


Figura I.19 (d) Proyección 004 de la apertura del poro de 12 anillos de canales sinusoidales [82].

1.6.2 GENERALIDADES DE MCM-41

El 1992, los investigadores de Mobil Research & Development Corporation [83, 84] reportaron la síntesis en condiciones alcalinas de un aluminosilicato mesoporoso M41S con un tamaño y distribución de poro uniforme. La novedad de este trabajo, fue el uso de moléculas surfactantes (cationes de alquil trimetil amonio $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$) como agentes directores de estructura en lugar de especies catiónicas tales como las usadas en la síntesis de zeolitas. Tres diferentes mesofases de la familia M41S fueron identificadas laminar (MCM-50) [85], hexagonal (MCM-41) [84] y cúbica (MCM-48) [86]. La mesoestructura MCM-41 posee un arreglo hexagonal uniforme de los poros con diámetros de 15 a 100 Å los que dependen del tipo de surfactante, de los compuestos orgánicos auxiliares agregados y de las condiciones de reacción durante la síntesis. En 1994, Hu y col. [87, 88] reportaron la primera síntesis ácida de una sílice mesoporosa realizada a un punto isoeléctrico inferior al de la solución acuosa de silicatos (≈ 2). Se han propuesto diferentes mecanismos para explicar la formación de la MCM-41, Beck y col. [84] propusieron un mecanismo de cristalización líquida del surfactante (LCD) en el que el orden de la estructura es definida por la molécula de surfactante que forma cristales líquidos los cuales sirven como directores de la estructura. En otras palabras el primer paso de síntesis correspondería a la formación de un tubo micelar y el segundo paso producirá un arreglo hexagonal de los tubos seguido por la incorporación de un compuesto inorgánico como la sílice o bien sílice-alúmina alrededor de los tubos estructurados. La Figura 1.20 muestra el mecanismo propuesto por Beck y col.

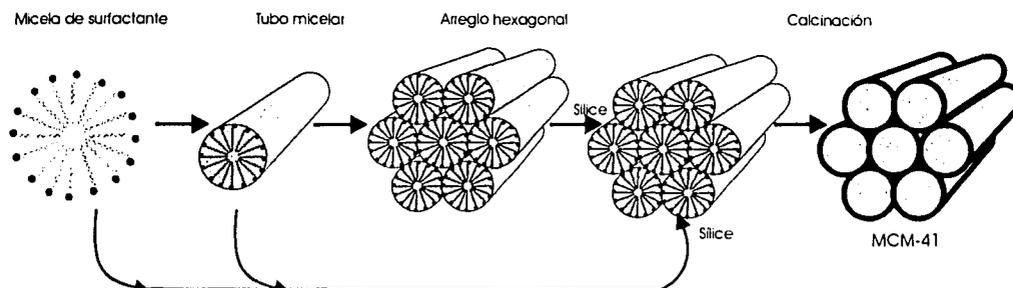


Figura 1.20 Mecanismo propuesto por Beck para la formación de la estructura mesoporosa MCM-41 [84].

Devis y col. [89] al llevar a cabo experimentos en línea de espectroscopia de ^{14}N NMR, concluyeron que la fase cristalina líquida no se encontraba presente en el medio de síntesis durante la formación de MCM-41 y por consiguiente esta fase no podía ser el agente director de estructura en la síntesis de los materiales mesoporosos por lo que descartan el mecanismo propuesto por Beck así las micelas ordenadas en forma de tubo interactúan con las especies de silicatos y producen dos o tres monocapas de sílice alrededor de la superficie externa de la micelas y posteriormente las especies constituidas espontáneamente forman la MCM-41. La Figura 21 muestra el mecanismo propuesto por Davis y col.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

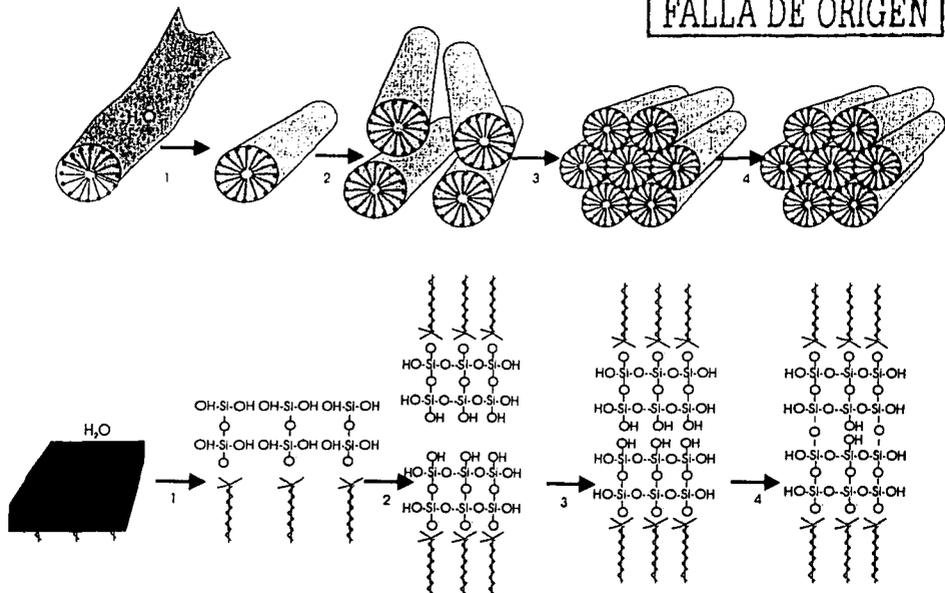


Figura 21 Mecanismo para la formación de la MCM-41 propuesto por Davis y col. [87].

Stucky y col. [87, 88, 90] desarrollaron un modelo que hace uso de la organización cooperativa entre las moléculas de especies inorgánicas y orgánicas para el arreglo estructural en tres dimensiones. El proceso global lo divide en tres pasos de reacción: uniones multidentadas de los oligómeros de silicatos al surfactante catiónico, polimerización preferencial en la región de la interfase y combinación de la densidad de carga entre el surfactante y la sílice. De acuerdo con este modelo las propiedades y la estructura de un sistema particular no son determinadas por el arreglo de las especies orgánicas la que tienen una gran variedad de ordenamiento preorganizados si no en la manera dinámica que dos o más pares iónicos tienen efecto entre las especies orgánicas e inorgánicas es decir diferentes fases puede obtenerse fácilmente a través de la variación de los parámetros de control de la síntesis incluyendo la composición de la mezcla y la temperatura. Lo anterior fue probado por el análisis de las diferentes etapas durante la síntesis y la estructura final del material mesoestructurado por medio de barrido de neutrones en ángulo bajo (SANS) [91]. La Figura 22 muestra el esquema de organización cooperativa de las mesofases silicato y surfactante [92]

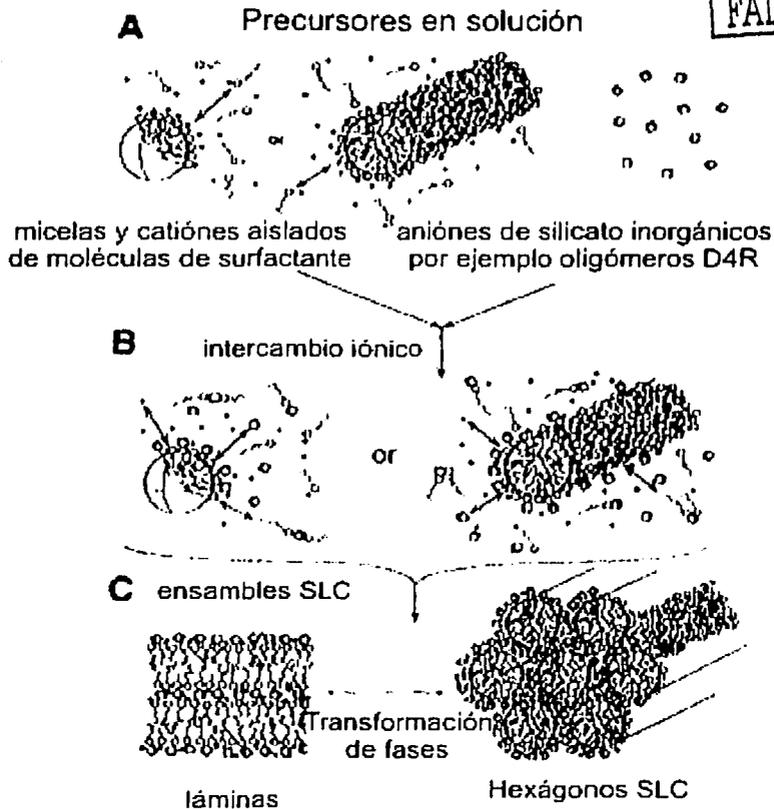


Figura 22. Esquema de organización cooperativa de mesofases de silicatos y surfactantes [92]

SÍNTESIS DE ESTRUCTURAS MESOPOROSAS CON ALUMINIO

Con la finalidad de producir materiales mesoestructurados ácidos se logró incorporar iones de aluminio a la red tetraédrica de Si-O [93-96] con lo que se generaron sitios ácidos Brønsted capaces de realizar catálisis ácida. La sustitución isomorfa de una fracción de Si^{+4} por Al^{+3} conduce a un incremento significativo en la capacidad de intercambio con metales de transición [97, 98]. La alta área superficial ($800\text{-}1300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), el arreglo hexagonal cilíndrico de los poros y su gran diámetro ($15\text{-}100 \text{ \AA}$) hacen de estos materiales el centro de atención para diversas aplicaciones. Sin embargo, el mayor potencial de aplicación está enfocado a al uso como soportes o catalizadores para la conversión de grandes moléculas [99], química fina [100, 101], hidrogenación de aromáticos [102, 103], Hidrodesulfuración [104] e hidrodesintegración de gasóleos de vacío [105].

Las características físicas y químicas de la zeolita-H β y MCM-41 mencionada así como el éxito que estos materiales han mostrado como soportes de diferentes catalizadores en los estudios mencionados conducen a la idea de extender el método de depósito-precipitación para soportar altas cargas metálicas con alta dispersión y lograr catalizadores más activos que los usados en los estudios mencionados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

I.8 BIBLIOGRAFÍA

1. M. Komiyama, *Catal. Rev.*, 27, 341 (1985).
2. V. Neimark, L.I. Kheifez, V.B. Fenelonov, *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20, 439 (1981).
3. T.A. Dorling, R.L. Moss, *J. Colloid Interf. Sci.*, 63, 480 (1978).
4. R.M. Barrer, J.A. Davies, L.V.C. Rees, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 3333 (1968).
5. D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use", John Wiley & Sons, New York (1973).
6. J. Kielland, *J. Soc. Chem. Ind.*, 54, 232 (1935).
7. G.A. PARKS, *Chem. Rev.*, 65, 177 (1965).
8. G.A. Parks, P. L. de Bruyn, *J. Phys. Chem. B* 66, 967 (1962).
9. F.J. Micale, D. Kiernan, A.C. Zettlemoyer, *J. Colloid Interface Sci.*, 105, 570 (1985).
10. J.P. Brunelle, *Pure & Applied Chem.*, 50, 1211 (1978).
11. J.A. Davis, R.O. James, J.O. Leckie, *J. Colloid Interf. Sci.*, 63, 480 (1978).
12. J.A. Davis, J.O. Leckie, *J. Colloid Interf. Sci.*, 67, 90 (1978).
13. R. Sprycha, *J. Colloid Interf. Sci.*, 102, 173 (1984).
14. R. Iler, "The Chemistry of Silica", John Wiley Eds., p. 65 (1979).
15. G.Y. Onoda, J.A. Casey, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", L.L. Hench, D.R. Utrecht, Eds. John Wiley & Sons, New York p. 374 (1984).
16. C. Marcilly, *Catalyse par les Métaux- Aspects Fondamentaux et Industriels*, B. Imelik, G. A. Martin et J. A. Renouprez, Eds, CNRS, Paris, p. 21 (1984).
17. O. Clause, Thèse, Paris 6, Juin (1989).
18. D.C. Puxley, I. J. Kitchener, C. Komodranos, N.D. Parkyns, *Proc. Int. Symp. Prep. Catal.*, 3rd, p 237 (1983).
19. J. R. H. Ross, M.C.F. Steel, A. Zeini-isfahani, *J. Catal.*, 56, 280 (1978).
20. R.B. Shalvoy, P.J. Rencroft, B.H. Davis, *J. Catal.*, 56, 336 (1979).
21. J.W. Geus, Dutch Patent Applications, 6705,259 (1967), and 6813,236 (1968).
22. D.G. Blackmond, E.I. Ko, *Appl. Catal.*, 13, 49 (1984).
23. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, p. 436 (1984).
24. D. Mealor, A. Townshend, *Talanta*, 13, 1069 (1966).
25. J.W. Geus, A.J. van Dillen "Preparation of Solid Catalysts", E.H. Knözinger, J. Weitkamp, Eds; *Wiley-VCH* p 461-486 (1999).
26. H.H. Willard, N.G. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1990 (1937).
27. P.F. S. Cartwrite, E. J. Newman, D.W. Wilson, *The Analyst*, 104 86 (1987).
28. C. Marcilly, *Rev. IFP XXXIX*, 189-208 (1984).
29. M. Henry, J. Livage, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, J.P Mackkenzie, D.R. Ulrich Eds., Wiley, New York, p. 183 (1988).
30. M. Henry, J.P. Jolivet, J. Livage, 4th Int. Conf. in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Tucson (1989).
31. J.W. Geus, *Preparation of Catalysts III*, *Stud. Sur. Sci. Catal.*, 16, G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Eds., Elsevier, Amsterdam, p. 1 (1983).
32. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress Solid State Chem.*, 18(4), 259 (1988).

33. K.F. Purcell, J.C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Holt Saunder International Edition, Philadelphia, (1977).
34. D.L. Kepert, *The Early Transition Metals*, Academic Press, London (1972).
35. C.K. Jorgensen, *Inorganic Complexes*, Academic Press, London (1963).
36. A.C. Vermeulen, J.W. Geus, R.J. Stol, P.L. de Bruyn, *J. Colloid Interface Sci.*, 51, 449, (1975).
37. L.A.M. Hermans, J.W. Geus, *Preparation of Catalysts II, Stud. Surf. Sci. Catal.*, B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, G. Poncelet, Eds., Elsevier, Amsterdam, p 113 (1979).
38. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.*, B 101, 7060 (1997).
39. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.*, B 102, 2722 (1998).
40. A.R. Balkenende, P. K. de Bokx, J.W. Geus, *Appl. Catal.*, 30, 47 (1987).
41. P.K. de Bokx, W.B.A. Wassenberg, J.W. Geus, *J. Catal.*, 117, 467 (1989).
42. H. Schaper, E. B. M. E. Doesburg, J.M.C. Quartel, L.L. van Reijen, *Preparation of Catalysts III. Stud. Surf. Sci. Catal.*, 16. G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Eds., Elsevier, Amsterdam, p. 301 (1983).
43. R. Burch, A. R. Flambard, *Preparation of Catalysts III, Stud. Surf. Sci. Catal.*, 16. G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Eds., Elsevier, Amsterdam, p. 311 (1983).
44. C.J.G. van Der Grift, A.Q.M. Boon, A.J.W van Veldhuizen, H.G.J. Trommar, J.W. Geus, J.F. Quinson, M. Brun, *Appl. Catal.*, 65, 225 (1990).
45. A.F.H. Wielers, A.J.M. Kock, C.F.C.A. Hop, J.W. Geus, *J. Catal.*, 117, 1 (1989).
46. J.J. P. Biermann, F. J. J. G. Janssen, M. de Boer, A.J. van Dillen, J.W. Geus, E.T.C. Vogt, *J. Molec. Catal.*, 60, 229 (1990).
47. P. Albers, K. Seibold, K.R. Thampi, M. Gratzel, J. Kiwi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 86, 3671 (1990).
48. A.J. van Dillen, J.W. Geus, L. A. M. Hermans, J. van der Meijden, *Preprints Proceedings Sixth International Congress in Catalysis*, G. C. Bond, P. B. Wells, F.C. Tompkins, Eds., The Chemical Society, London 2, p. 677 (1976).
49. B. Mile, D. Stirling, M. Zammit, A. Lovell, M. Webb, *J. Catal.*, 114, 217 (1988).
50. M. Houalla, F. Delannay, I. Matsuura, B. Delmon, *J. Am. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 76, 2128 (1980).
51. K. Tohji, Y. Udagawa, S. Tanabe, A. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 612 (1984).
52. O. Clause, L. Bonneviot, M. Che, H. Dexpert, *J. Catal.*, 130, 21 (1991).
53. L. Bonneviot, O. Clause, M. Che, A. Manceau, H. Dexpert, *Catal. Today*, 6, 39 (1989).
54. O. Clause, M. Kermarec, L. Bonneviot, F. Villain, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 4709 (1992).
55. G. Wendt, H. Siegel, W. Schmitz, *Crist. Res, Tech.*, 17, 1435 (1982).
56. J. Sohn, A. Asaki, *J. Catal.*, 59, 303, (1979).
57. P. Gérard, A. Herbillon, *J. Clays Clay Miner.*, 31, 143 (1983).
58. S.W. Bailey, *In Crystal Structure of Clay Mineral and their X-ray Identification*; G. W. Brindley, G. Brown, Eds., Mineralogical Society: London, p. 1 (1980).
59. S. Le Bihan, J. Guenot, C.R. Figlarz, *Acad. Sci. Paris*, C270, 2131(1970).
60. A. Decarreau, *Bull. Min.*, 103, 579 (1980).
61. P. Génin, A. Delahaye-Vidal, F. Protemer, F. Tekaia, M. Figlarz, *J. Solid State Inorg. Chem.*, 28, 505 (1991).
62. v.E.v., Voorthuysen, J. J. B. Franzen, *P. Recl. Trav. Chim.*, 70, 793 (1951).

63. G.A. Martin, A Renouprez, G. Dalmai-Imelik, B. J. Imelik, *J. Chim. Phys.*, **67**, 1149 (1970).
64. V. Lenher, H. B. Merrill, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2630 (1917).
65. C.S. Hitchen, *Ins. of Mining and met.*, 255 (1935).
66. G.B. Alexander, W. M. Heston, R. K. Iler, *J. Phys. Chem. B* 454 (1954).
67. S. Henin, O. Robichet, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **236**, 517-519 (1953).
68. S. Henin, O. Robichet, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **238**, 2254-2563 (1954).
69. S. Caillere, S. Henin, J. Esquevin, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **239**, 1535-1537 (1954).
70. S. Caillere, S. Henin, J. Esquevin, *Clay Min. Bull.*, **3**, 232-238 (1958).
71. T. Mizutani, Y. Fukushima, A. Okada, O. Kamigaito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, (7), 2094-2098 (1990)
72. T. Mizutani, Y. Fukushima, A. Okada, O. Kamigaito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**(2), 619-619 (1990).
73. J. Burgess, "Metal ions in solution", Ellis Horwood Ltd., Chichester, p. 259 (1978).
74. J.W.E Coenen, *Appl. Catal.*, **54**, 65 (1989).
75. K. Ohtzuka, J. Koga, M. Suda, M. Ono, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, (10), 1924 (1989).
76. J.W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*; Routledge and Sons: London, (1932).
77. C. Mirodatos, D. Barthomeuf, *J. Catal.* **93**, 246 (1985).
78. C.M. Zicovich-Wilson, A. Corma, P. Viruela, *P. J. Phys. Chem. B* **98**, 10863 (1994).
79. R.L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, *US Patent No 3,308,069* Mobil Oil Corporation, (1967).
80. J.B. Higgins, R. B. Lapierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman, J. D. Wood, G. T. Kerr, W. J. Rohrbaugh, *Zeolite*, **8**, 446 (1988).
81. M.M.J. Treacy, J. M. Newsam, *Nature*, **332**, 249, (1988).
82. M.M.J. Treacy, J. B. Higgins, Eds, "Collection of simulated XRD power patterns for zeolite, 3rd Edition" (2001).
83. C.T. Kresge, M.E. Leonowics, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
84. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W. J. Roth, M.E. Leonowics, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T-W. Chu, D. H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
85. M. Dubois, Th. Gulik-krzywicki, B. Cabane, Growth of Silica Polymer in a Lamelar Mesophase. *Langmuir* **9**, 673 (1993).
86. J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *Chem. Mater.* **6**, 2317 (1994).
87. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Cielsa, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firozi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
88. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Cielsa, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
89. C.Y. Chen, S.L. Burkett, H.X. Li, M.E. Davis, *Microporous Mater.* **2**, 27 (1993).
90. A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G. Stucky, M. Krishnamurty, A. Petroff, P. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science*, **261**, 1299 (1993).

91. C.J. Glinka, J.M. Nicol, G. D.Stucky, E.Ramli,; D. I. Margolese, Q. Huo, *Advances in Porous Materials; Mater. Res. Proc.* S. Komarneni, D.M. Smith, J.S. Beck, Eds.; Materials Research Society: Pittsburgh, PA, , Vol. 371, p 47 (1995).
92. A. Corma, *Chem. Rev.* 97, 2373 (1997).
93. Z. Luan, C.F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 99, 1018 (1995).
94. R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stocker, O. Ellestand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1943 (1994).
95. R. B. Borade, A. Clearfield, *Catal. Lett.*, 31, 267 (1995).
96. M. Busio, J. Janchen, J. H. C. von Hooff, *Microporous Mater.*, 211 (1995).
97. M. L. Occelli, S. Biz, A. Auroux, G. L. Ray, *Microporous Mater.*, 26, 192 (1998).
98. S. Viale, E. Garrone, F. Di Renzo, B. Chiche, F. Fajula, *Stud. Surface. Sci. Catal.*, 105, 533 (1997). D. Brunel, A.C. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today* 73, 139 (2002).
99. H. Yang. A. Kuperman, N. Coombs, *Nature*, 370, 703, (1996).
100. D. Brunel, A.C. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today* 73, 139 (2002).
101. M. J. Climent, A. Corma, R. Guil-López, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* 175, 70 (1998).
102. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, *J. Catal.* 169, 480 (1997)
103. K-Che. Park, D-J. Yim, S-K Ihm, *Catal. Today* 74, 281 (2002).
104. A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, *J. Catal.* 199, 19 (2001).
105. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, J. B. Montón, *J. Catal.* 153, 25 (1995).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO II.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE
DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN DEL NÍQUEL
EN ZEOLITA-H β**

	Página
II.1	OBTENCIÓN DE COMPUESTOS MODELOS 55
II.1.1	PRECIPITACIÓN DE NÍQUEL EN AUSENCIA DE SOPORTE 55 (precipitación en solución)
II.1.2	PRECIPITACIÓN DE NÍQUEL SOBRE SÍLICE 55
II.2	CARACTERIZACIÓN DEL PRECIPITADO DE Ni OBTENIDO EN 55 AUSENCIA DE SÍLICE
II.2.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD) 55
II.2.2	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA FTIR 57
II.3	CARACTERÍSTICAS DEL FILOSILICATO 1:1 DE NÍQUEL 58 SINTETIZADO A 25 Y 150 °C
II.3.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X 58
II.3.2	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA 59
II.4	PRECIPITACIÓN DEL NÍQUEL SOBRE ZEOLITA-Hβ 61
II.4.1	CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES DE Ni(II) SOPORTADO 62 SOBRE LA ZEOLITA-H β POR DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN
II.4.2	EVOLUCIÓN DEL pH DURANTE DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN 63 DE NÍQUEL SOBRE LA ZEOLITA-H β A TRAVÉS DE LA HIDRÓLISIS DE UREA
II.4.3	PROPIEDADES TEXTURALES DE LA ZEOLITA-H β Y DE LAS 64 MUESTRAS Ni/H β PREPARADAS A DIFERENTE TIEMPO DE DP
II.4.3.1	INTRODUCCIÓN 64
II.4.3.2	ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N $_2$ EN ZEOLITA-H β Y 64 LOS CATALIZADORES Ni/H β OBTENIDOS A DIFERENTE TIEMPO DE DP
II.4.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LA ZEOLITA-H β Y LAS MUESTRAS 66 Ni/H β (SECAS) OBTENIDAS A DIFERENTE TIEMPO DE DP
II.4.5	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LAS 68 MUESTRAS Ni/H β OBTENIDAS A DIFERENTE TIEMPO DE DP
II.4.6	FASES DE Ni(II) SOPORTADAS SOBRE SiO $_2$ 69
II.4.7	FASES DE Ni(II) SOPORTADA EN ZEOLITA-H β
II.4.8	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA 70
II.4.9	ANÁLISIS DE LA REGIÓN DE LOS GRUPOS HIDROXILO 73
II.4.10	ESPECTROSCOPIA IR EN LA REGIÓN DE LAS VIBRACIONES 75 ESTRUCTURALES
II.4.11	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA 77
II.4.11.1	SEM 77
II.4.11.2	TEM 79
II.4.12.2.1	TAMAÑO DE PARTÍCULA DE NÍQUEL METÁLICO DE LOS 81 CATALIZADORES Ni/H β OBTENIDOS A DIFERENTE TIEMPO DE DP
II.4.12.2.2	INTRODUCCIÓN 81
II.4.12.2.3	FOTOMICROSCOPIA DEL NÍQUEL REDUCIDO
II.5	DISCUSIÓN 84
II.6	CONCLUSIONES PARCIALES 89
II.7	BIBLIOGRAFÍA 90

II.1 OBTENCIÓN DE COMPUESTOS MODELOS

El objetivo principal de esta sección es sintetizar compuestos modelo de hidróxido de níquel con estructura turboestrática y también se trata de preparar el filosilicato 1:1 de níquel microcristalino con alta y baja cristalinidad a las temperaturas de 25 y 150 °C. Se verificará las reflexiones asignadas en estudios anteriores [1-3] por difracción de rayos-X así como las vibraciones correspondientes a ν_{OH} del enlace (Ni-OH) en la región de los grupos hidroxilo y ν_{Si-O} , δ_{OH} , δ_{O-Si-O} y ν_{Si-O} en la región fundamental correspondientes al hidróxido de níquel y filosilicato 1:1 de níquel por espectroscopia infrarroja.

II.1.1 PRECIPITACIÓN DE NÍQUEL EN AUSENCIA DE SOPORTE (precipitación en solución)

La preparación del hidróxido de níquel con estructura turboestrática se llevó a cabo en un recipiente de teflón en condiciones hidrotérmicas constantes. Se prepararon 250 mL de una solución que contiene nitrato de níquel (0.14 M), urea (0.42 M) y ácido nítrico (0.02 M). La mezcla se cargó en un recipiente termostataado a temperatura ambiente y posteriormente se incrementó hasta 90 °C en un lapso de 5 minutos. Una vez lograda la temperatura de 90 °C ($t = 0$), se mantuvo la agitación magnética durante 4 h.

II.1.2 PRECIPITACIÓN DE NÍQUEL SOPORTADO SOBRE SÍLICE.

Para la preparación del filosilicato 1:1 de níquel microcristalino de baja y alta cristalinidad se utilizó el método de Mizutani [4]; en el primer caso la muestra fue sintetizada a 25 °C y se utilizó el procedimiento siguiente: se disolvieron en un recipiente termostataado 2.07 g de ortosilicato $Si(OC_2H_5)_4$ (Aldrich al 99.999% de pureza) en 200 mL de agua desmineralizada y se agregaron a 18 mL de ácido clorhídrico (0.2 M) ajustando el pH de la mezcla a un valor de 3. Posteriormente, se agregaron 3.21 g de cristales de cloruro de níquel para obtener una relación molar Ni/Si = 1.5. La solución fue mezclada homogéneamente con un agitador magnético a 1000 rpm y se agregó por goteo 45 mL de una solución de hidróxido de sodio (1 M), con una velocidad entre 2 y 4 mL.min⁻¹, para lograr una relación molar OH⁻/Ni = 3. La solución se mantuvo en agitación por 72 h. El producto fue lavado con agua desmineralizada hasta que no se detectó en la solución de lavado la precipitación de iones cloruro (con una solución saturada de nitrato de plata). Para la síntesis del filosilicato 1:1 de níquel bien cristalizado se repitió el procedimiento arriba mencionado colocando el producto en un recipiente de teflón dentro de una autoclave. La temperatura en el autoclave se incrementó de el ambiente hasta 150 °C, manteniéndose en estas condiciones hidrotérmicas durante 50 h. El sólido fue lavado con agua desmineralizada hasta que no se detectó la presencia de iones cloruro. Las muestras de filosilicato 1:1 de níquel sintetizadas a 25 y 150 °C se secaron en la estufa a 110 °C durante 24 h y se realizó su caracterización por XRD e IR

II.2 CARACTERIZACIÓN DEL PRECIPITADO DE Ni OBTENIDO EN AUSENCIA DE SÍLICE

II.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD)

Las muestras fueron caracterizadas en un difractómetro Phillips modelo 1050/25 usando una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ (utilizando $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y una velocidad del goniómetro de $1^\circ(2\theta).\text{min}^{-1}$.

La Figura II.1 muestra el patrón de difracción de rayos-X característico del hidróxido de níquel con estructura turboestrática el cual puede adoptar dos tipos de estructura: $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ o $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (Figura I.16 a, b) [5, 6]. Se observa una reflexión simétrica intensa en $2\theta = 12.2^\circ$ (distancia interplanar $d = 7.25 \text{ \AA}$ plano (001)); y tres picos asimétricos de menor intensidad uno en $2\theta = 24.6^\circ$ ($d = 3.61 \text{ \AA}$), otro a $2\theta = 33.4^\circ$ ($d = 2.68 \text{ \AA}$) con un hombro amplio a $2\theta = 37.39^\circ$ ($d = 2.4 \text{ \AA}$) y finalmente a $2\theta = 59.5^\circ$ ($d = 1.56 \text{ \AA}$). Las reflexiones $d = 7.25$ y 3.61 \AA son características de las hojas de brucita en hidróxidos bidimensionales de níquel [1-3] y corresponden al plano (001) y (002). Las reflexiones asimétricas con $d = 2.67$ y 1.55 \AA pueden asignarse al arreglo de átomos en las hojas de hidróxido de níquel tridimensional [1-3]. La distancia entre las capas depende del tipo de aniones intercrystalinos atrapados, pudiendo ser iones NO_3^- . Le Bihan y col. [5] observaron una distancia de 8.5 \AA para los iones nitrato los que pueden ser sustituidos por iones carbonato, acetato (CH_3COO^-), iones de ácido adípico ($^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-$) [7] e incrementar la distancia entre las capas; α -carbonatos ($d_{001} = 8.2 \text{ \AA}$); α -acetato ($d_{001} = 9.3 \text{ \AA}$); α -adip ($d_{001} = 13.2 \text{ \AA}$).

La precipitación del Ni(II) obtenido en ausencia de la sílice a través de la hidrólisis de la urea puede considerarse que responde a la fórmula $[\text{Ni}^{2+}(\text{OH})_{2-x}][\text{X}^{n-}_x/n, \text{H}_2\text{O}]$. Las reflexiones mostradas en la Figura II.1 coinciden prácticamente con las muestras obtenidas por Burattin y Louis [6] para un mismo tiempo de DP.

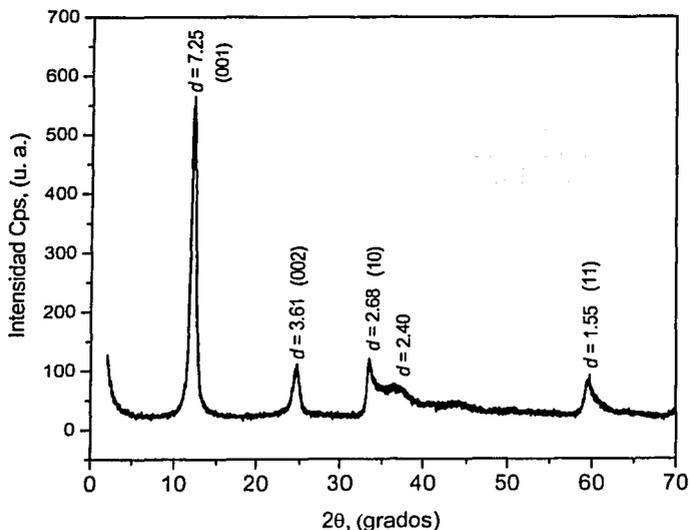


Figura II.1. Patrón de difracción de níquel precipitado por hidrólisis de la urea a 90°C , durante 4 h.

II.2.2. ESPECTROSCOPIA INFRAROJA

Para la caracterización por infrarrojo se formaron pastillas con 9 mg de las muestras, utilizando KBr con una dilución de 1:100. El espectro IR se registró a temperatura ambiente en un equipo Nicolet Magna IR 760, con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 barridos por espectro.

La Figura II. 2 muestra el espectro del precipitado de níquel obtenido por hidrólisis de urea a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h en ausencia de la sílice. El espectro exhibe una banda a 3646 cm^{-1} , característica de la vibración de estiramiento ν_{OH} (Ni-OH), y un hombro en 3502 cm^{-1} , correspondiente a la vibración ν_{OH} de las moléculas de agua. La banda que aparece en 1627 cm^{-1} es asignada a la deformación angular del agua [7]. Las bandas intensas en 2217 y 1285 cm^{-1} se imputan a la presencia del ión isocianato proveniente de la descomposición de la urea. Tales bandas han sido observadas en los complejos de isocianatos $[\text{M}^{z+}(\text{NCO})_n]^{(z-n)+}$ [8, 9]. La banda en 1384 cm^{-1} es atribuida a iones nitrato, generalmente presentes en la mayoría de los hidróxidos de níquel comerciales [7]. Las bandas en 1494 , 1384 , 1349 y 989 cm^{-1} se asignan a carbonatos adsorbidos, derivados de la descomposición de la urea entre las capas del hidróxido de níquel. Finalmente la banda en 639 cm^{-1} es atribuida a la vibración de deformación δ_{OH} (Ni-O-H), la banda a 479 cm^{-1} se asigna a la red cristalina $\nu(\text{Ni-O})$ [6].

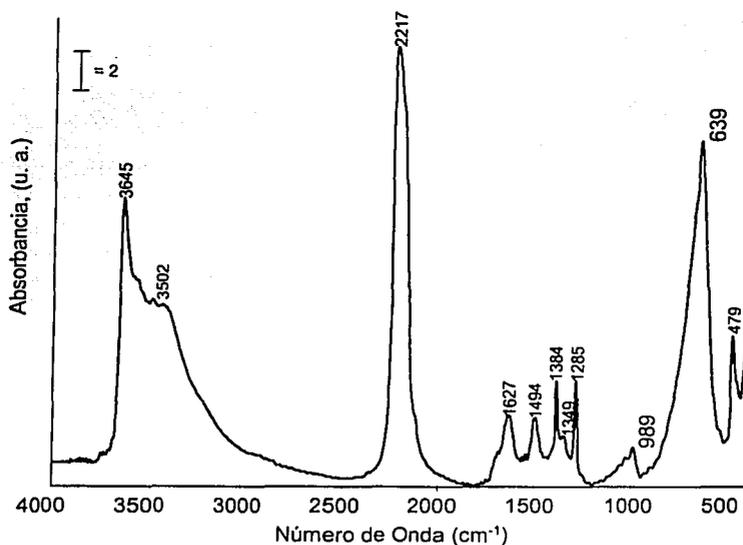


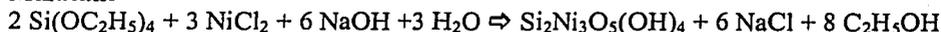
Figura II.2. Espectro de absorción IR de níquel precipitado en ausencia de sílice, por hidrólisis de la urea a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 4 horas.

II.3 CARACTERIZACIÓN DEL FILOSILICATO 1:1 DE NÍQUEL SINTETIZADO A 25 Y 150 °C

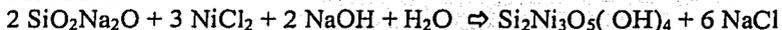
II.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La síntesis del filosilicato 1:1 y 2:1 de níquel han sido objeto de numerosos estudios, entre los que destacan los realizados por Mizutani [4] y Mondesir [10]. Ambos autores realizaron la síntesis de compuestos tipo nepouite filosilicato 1:1 de níquel $\text{Si}_2\text{Ni}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$ y níquel talco filosilicato 2:1 de níquel $\text{Si}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. La síntesis se llevó a cabo utilizando diferentes precursores de sílice de acuerdo a las siguientes reacciones:

Mizutani



Mondesir

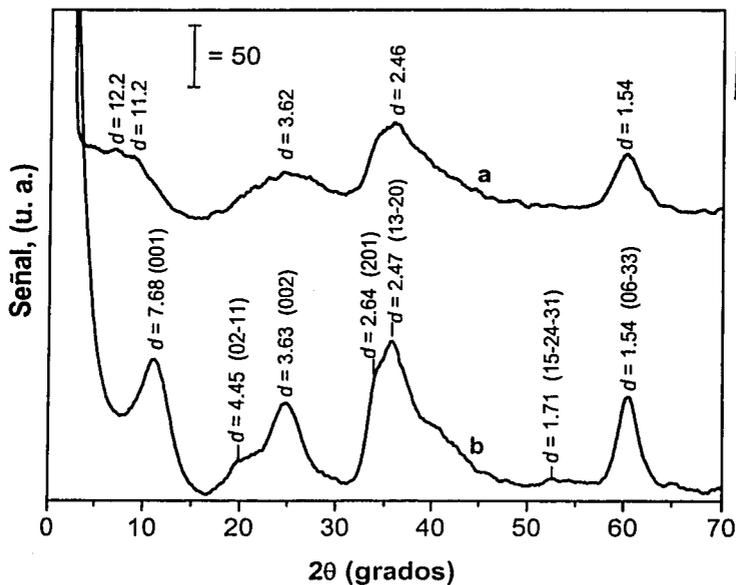


Los compuestos presentan una serie de líneas de difracción asimétricas (hk) características de los compuestos laminares de estructura turboestrática bidimensional. Las principales líneas de reflexión y bandas de difracción de las muestras obtenidas por Mondesir se muestran en la Tabla II.1

Nepouite filosilicato 1:1 de níquel	Línea 001 Bandas (hk)	d (Å)
	001	7.39
	02-11	4.48
	002	3.66
	13-20	2.55
	+200	+ 2.63
	15-24-31	1.71
	06-33	1.53
Talco filosilicato 2:1 de níquel	001	9.63
	02-11	4.49
	002	3.16
	13-20	2.54
	+200	+ 2.61
	15-24-31	1.71
	06-33	1.52

Tabla II.1. Principales líneas y bandas de difracción de rayos-X observadas por Mondesir [10] para el filosilicatos 1:1 y 2:1 de níquel sintetizados a 200 °C.

La Figura II.3 muestra los difractogramas correspondientes al filosilicato 1:1 de níquel sintetizado a 25 y 150 °C obtenidos por el método de Mizutani [5]. El filosilicato 1:1 de níquel sintetizado a 25 °C exhibe dos reflexiones asimétricas intensas en $2\theta = 36.37^\circ$ con $d = 2.47 \text{ \AA}$; y otra con $2\theta = 60.0^\circ$ con $d = 1.54 \text{ \AA}$. También se presenta una reflexión de menor intensidad en $2\theta = 24.52^\circ$ con $d = 3.63 \text{ \AA}$. Estas reflexiones aumentan su intensidad y *distancia interplanar* en el filosilicato 1:1 de níquel sintetizado a 150 °C. Sin embargo, en esta muestra se observan dos nuevas reflexiones: una línea intensa en $2\theta = 11.03^\circ$ con $d = 8.01 \text{ \AA}$ y otra apenas perceptible en $2\theta = 19.63^\circ$ con $d = 4.52 \text{ \AA}$. Al comparar los difractogramas de la Figura II.3 con los valores reportados por Mondesir (Tabla II.1) se observa que las reflexiones de la muestra sintetizada a 150 °C tiene una distancia interplanar ligeramente menor a la muestra obtenidas por Mondesir. Probablemente por que el filosilicato 1:1 de níquel de Mondesir es más cristalino debido a la mayor temperatura de síntesis (200 versus 150 °C).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura II.3. Patrones de difracción del filosilicato 1:1 de níquel sintetizado a (a) 25 °C; (b) 150 °C.

II.3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los hidrosilicatos de níquel exhiben bandas características de estiramiento y doblamiento del enlace Si-O a $1200-400 \text{ cm}^{-1}$ [11] así como las vibraciones de doblamiento características de los grupos hidroxilo estructurales. En la Figura II.4 a, b se muestran los espectros FTIR del filosilicato 1:1 de níquel sintetizado a 25 y 150 °C respectivamente. El filosilicato 1:1 de níquel obtenido a 25 °C es una estructura mal cristalizada, como lo muestra el patrón de difracción de rayos-X (Figura II.3). El espectro infrarrojo presenta una absorción de estiramiento asignada a la vibración del enlace Si-O, compuesta por dos

bandas: una banda con un máximo en 1011 cm^{-1} , con hombro a 1040 cm^{-1} , y una banda en 661 cm^{-1} . En el filossilicato 1:1 de níquel sintetizado a 150 °C , la banda localizada en 1011 cm^{-1} (correspondiente al 1:1 sintetizado a 25 °C) se desplaza hacia una menor frecuencia (1003 cm^{-1}) mientras que el hombro a 1040 cm^{-1} se mueve hacia mayores frecuencias (1069 cm^{-1}). Por otro lado, la banda en 661 cm^{-1} que cambia a mayor frecuencia (671 cm^{-1}), corresponde a las vibraciones $\nu_{\text{Si-O}} + \delta_{\text{O-H}}$ del filossilicato 1:1 de níquel. En la región de los grupos hidroxilo la alta cantidad de moléculas de agua adsorbida entre las capas inhibe la observación de los grupos hidroxilo de la estructura. No obstante, en la muestra sintetizada a 25 °C se observa un pequeño hombro en 3640 cm^{-1} , característico de la vibración de estiramiento (Ni-OH). Este hombro evoluciona y cambia a mayor frecuencia (3646 cm^{-1}) cuando el filossilicato 1:1 de níquel es sintetizado a 150 °C .

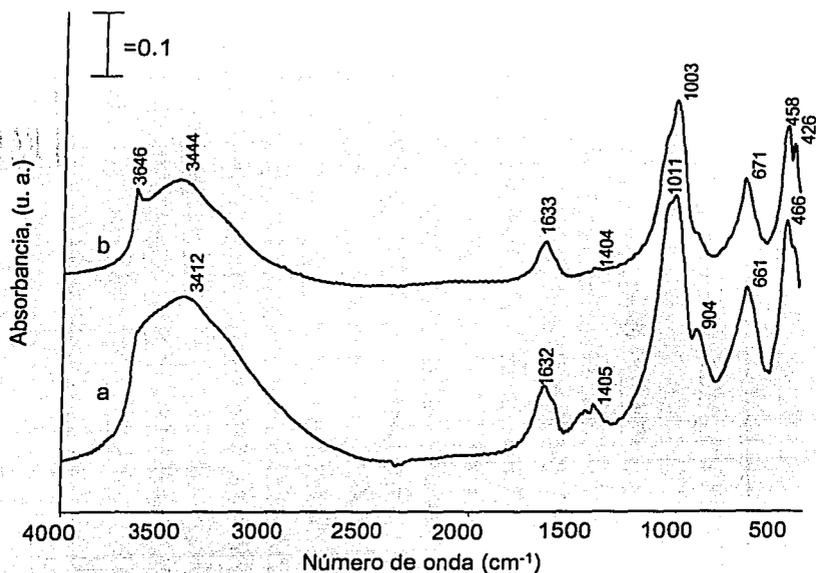


Figura II.4. Espectro FTIR del filossilicato 1:1 de níquel sintetizado a (a) 25 °C ; (b) 150 °C .

En la Tabla II.2 se muestran los resultados de los espectros IR obtenidos por Kermarec y col. [12] del filossilicatos 1:1 y 2:1 de níquel sintetizados a temperaturas de 25, 150 y 250 °C . Nuestros resultados concuerdan con los reportados por los autores [6, 12].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla II.2. Frecuencias de los espectros IR para el 1:1 y filosilicato 2:1 de níquel [12].

	Temp. de síntesis, (°C)	Estiramiento SiO, (cm ⁻¹)	OH estructurales (cm ⁻¹)		Enlace SiO, (cm ⁻¹)
			δ _{OH}	δ _{OH} +ν _{OH}	
Talco	25	1027, 905 (sh)	712	669	469
	150	1031	711	665	468, 424, 389
	250	1032		665	467, 455, 435, 423, 389
Nepouite	25	1048, 1007, 905, (sh)		664	466, 434, 378
	150	1078, 977		671	455, 426, 378, 318
	250	1074, 984		677	458, 426, 380, 318

sh = hombro

II.4 PRECIPITACIÓN DE NÍQUEL SOBRE LA ZEOLITA-Hβ

En este caso se hicieron cambios al método descrito por Herman y Geus [14] debido a las diferentes propiedades de la zeolita-Hβ con respecto a la sílice y también por las diferentes dimensiones del recipiente termostatado disponible (Figura I.12). En el método descrito por Geus se colocan 380 mg de sílice en un recipiente termostatado. Se agregan 50 mL de una solución acuosa que contiene nitrato de níquel (0.14 M), urea (0.42 M) y ácido nítrico (0.02 M). Se incrementa la temperatura del ambiente a 90 °C. Al agregar la solución (t = 0) se inicia la agitación magnética. Los cambios realizados con respecto al método mencionado fueron los siguientes:

- No se agregó ácido nítrico a la solución ya que la zeolita-Hβ posee una acidez intrínseca.
- Debido a que el sistema es microporoso (zeolita-Hβ), esta se mantuvo en la solución de nitrato de níquel durante un lapso de 24 h a temperatura ambiente, con la finalidad de difundir la solución dentro de sus cavidades, antes de iniciar la hidrólisis de la urea.
- La cantidad de solución se incrementó de 50 a 250 mL.
- La cantidad de soporte se incrementó de 0.368 a 1.9 gramos.

Las zeolita-Hβ utilizada en el presente estudio fue una zeolita-Hβ comercial de Zeolyst International CP811E-75 (lote 1822-74; relación molar SiO₂/Al₂O₃ = 75, área específica = 580 m².g⁻¹). Las muestras Ni/zeolita-Hβ fueron preparadas de acuerdo al procedimiento siguiente: Primero, se prepararon 250 mL de una solución acuosa de nitrato de níquel Ni(NO₃)₂.6H₂O (0.14 M). Esta solución fue dividida en dos partes: 40 mL de la solución se utilizaron para disolver 6.3 gramos de urea a temperatura ambiente y los otros 210 mL se mezclaron previamente con 1.9 gramos de zeolita-Hβ y se colocaron en un recipiente termostatado (Figura I.12), obteniéndose una suspensión con pH ≈ 2. Posteriormente, se incrementó la temperatura desde el ambiente hasta 70 °C; agregándose lentamente 40 mL de la solución restante de nitrato de níquel con la urea. La temperatura de la mezcla se

incrementó de 70 a 90 °C en un lapso de 3 minutos. La depósito-precipitación del níquel sobre la zeolita-H β se inicia en este momento ($t = 0$) y se registra la variación del pH en función del tiempo de depósito-precipitación (1, 2, 3, 4 y 8 h). A continuación, la suspensión se enfrió entre 15-20 °C, se filtró y el sólido se lavó con 20 mL de agua destilada caliente (50-60 °C), con agitación magnética, durante un tiempo de 10 minutos, repitiendo este paso dos veces más. Finalmente, las muestras se secaron a una temperatura de 110 °C durante 24 horas. Las muestras obtenidas fueron identificadas como Ni/H β $_x$ donde x toma los valores de 1 a 4 que corresponden al tiempo de DP expresado en horas.

El contenido de níquel de los catalizadores preparados Ni/H β $_x$ fue expresado como el porcentaje de masa de metal por masa de óxido (NiO + SiO $_2$) obtenida después de calcinar a 1000 °C durante 4 h.

$$\%Ni = \frac{mNi}{mNiO + mSiO_2} \times 100$$

La concentración de níquel en los catalizadores en función del tiempo de DP se muestra en la Tabla II.3. El método usado para la determinación del níquel fue por microscopia (microanálisis) y por el método calorimétrico con EDTA descrito en el apéndice A.

Tabla II.3. Concentración de níquel en los catalizadores Ni/H β $_x$ obtenidos a diferente tiempo de depósito-precipitación.

Muestra	Ni/H β 1	Ni/H β 2	Ni/H β 3	Ni/H β 4	Ni/H β 8
Tiempo de DP, h	1	2	3	4	8
% peso de Ni	5.4	14	18	22	31.5

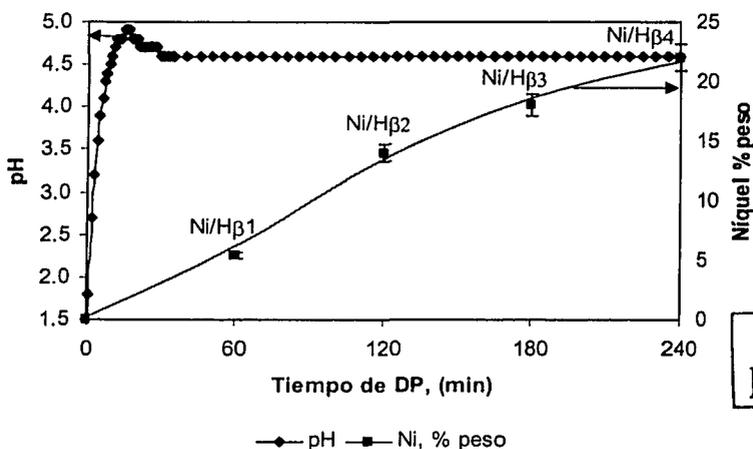
II.4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES DE Ni(II) SOPORTADO SOBRE LA ZEOLITA-H β POR DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN

Actualmente, la mayor parte de los estudios conocidos en la literatura científica sobre la preparación de catalizadores de níquel soportado por el método de depósito-precipitación se basan en Ni/SiO $_2$. A través de estos estudios se conoce que el tipo de fase de Ni(II) soportada va a depender del área específica de la sílice utilizada como soporte [6, 15]. La fase de Ni(II) soportada en una sílice de alta área es principalmente filosilicato 1:1 de níquel, sin embargo, para los catalizadores de níquel soportados sobre sílice de baja área se tiene una mezcla de hidróxido de níquel con estructura turboestrática y filosilicato 1:1 de níquel. En nuestro caso, las propiedades estructurales, ácidas y electrónicas de la zeolita-H β y la presencia de aluminio en la estructura probablemente tenga algún efecto en sobre el mecanismo de disolución de la sílice, afectando consecuentemente la estructura cristalina, propiedades texturales y el tipo de fase de Ni(II) soportada sobre la zeolita-H β . Por otro lado, la acidez intrínseca de estos materiales puede tener una influencia importante sobre la distribución y tamaño de las partículas de níquel. La localización de las partículas de níquel en la zeolita depende de su tamaño y de las propiedades de intercambio iónico, ya que este material tiene cavidades con apertura de poro aproximadamente de 10 Å y partículas mayores al diámetro de poro quedan soportadas en la superficie externa. Por consiguiente,

en el presente capítulo tratamos de dar respuesta a tipo de fases Ni(II) soportadas sobre la zeolita-H β , el efecto del método de DP del níquel en la propiedades cristalinas y texturales, el tamaño y dispersión de las partículas de níquel así como la localización de éstas en el soporte (superficie externa o dentro de las cavidades).

II.2 EVOLUCIÓN DEL pH DURANTE LA DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN DEL NÍQUEL SOBRE ZEOLITA-H β MEDIANTE LA HIDRÓLISIS DE UREA.

La Figura II.5 muestra la variación del pH de la suspensión en función del tiempo de hidrólisis de la urea a 90 °C. La evolución de la curva de pH con respecto al tiempo de DP presenta tres etapas: la primera comprende el incremento gradual del pH causado por la generación lenta y homogénea de grupos hidroxilo derivados de la descomposición térmica de la urea. En esta etapa, la generación de los iones hidroxilo es mayor que los consumidos por la disolución de la sílice. En la segunda etapa, el pH alcanza un valor máximo, momento en el que la nucleación y el crecimiento de la fase sólida varía rápidamente (núcleo crítico), no obstante, aún no se forma un núcleo estable y éste puede cambiar de la interfase sólido-líquido al seno de la solución o bien al sólido. En este punto, la fase de Ni(II) soportada aún no interacciona fuertemente con el soporte ya que con un lavado el níquel puede ser removido de éste. En la tercer etapa, el pH disminuye temporalmente debido a que la velocidad de hidrólisis de la urea es más lenta que la velocidad de consumo de iones hidroxilo en la superficie de la sílice ($\equiv\text{Si-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Si-O}^- + \text{H}_2\text{O}$). Cuando los valores de pH disminuyen y finalmente se mantienen casi constantes ya se formó un núcleo estable que crece y forma los hidrosilicatos de níquel [16]. De esta manera, la concentración de la carga metálica en el soporte se incrementa con el tiempo de DP. La Figura II.5 muestra la evolución de la curva pH y la variación en la concentración del níquel soportado en función del tiempo de DP.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura II.5. Evolución del pH durante la precipitación de níquel a partir de una solución homogénea obtenida por hidrólisis de la urea a 90 °C.

II.4.3 PROPIEDADES TEXTURALES DEL SOPORTE (ZEOLITA-H β) Y DE LAS CATALIZADORES Ni/H β PREPARADOS A DIFERENTE TIEMPO DE DP

II.4.3.1 INTRODUCCIÓN

Las zeolitas contienen microporos cuyas dimensiones sólo permiten el acceso de ciertas moléculas a sus sitios activos intercrystalinos, por lo que la adsorción es más complicada en estos sistemas, que en los sistemas mesoporosos y macroporosos. Las fuerzas de atracción que actúan sobre las moléculas adsorbidas son mucho más fuertes que en los sistemas abiertos debido a la coincidencia de las cargas electrostáticas en la región vecina a las paredes, por lo que el llenado de los poros con las moléculas adsorbidas se lleva a cabo a muy baja presión relativa [17, 18]. La adsorción en sólidos microporosos conduce a una isoterma del tipo I, caracterizada por una rama plana prácticamente horizontal y que en algunos casos el punto de inflexión se logra a una presión relativa P/P_0 muy cercana a 1. En la mayoría de los casos el efecto de histéresis no se presenta, sin embargo, algunos materiales lo presentan. Para medir las propiedades texturales de la zeolita-H β y de los catalizadores de Ni/H β obtenidos a diferente tiempo de DP se utilizó el método de BET de adsorción-desorción de N $_2$ a -195 °C. El volumen microporoso fue estimado mediante el método t-plot desarrollado por DeBoer [19] utilizando la correlación matemática de Harkins & Jura [17, 18].

II.4.3.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N $_2$ EN ZEOLITA-H β Y LOS CATALIZADORES Ni/H β OBTENIDOS A DIFERENTE TIEMPO DE DP

La Figura II.6 presenta las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. La zeolita-H β y los catalizadores Ni/H β muestran una isoterma del tipo I característica de los materiales microporosos. El ciclo de histéresis a presiones relativas P/P_0 en el intervalo de 0.65-1 puede ser adscrito a la mesoporosidad entre las partículas de la zeolita-H β . Cuando el níquel es depositado sobre la zeolita-H β , la rama de adsorción sigue la trayectoria común de la zeolita-H β , sin embargo, la rama de desorción muestra un hombro aproximadamente en $P/P_0 = 0.4$. De acuerdo con Barrer y col. [20] la forma de este hombro está asociado con la remoción del condensado capilar del espacio entre dos placas paralelas, por lo que hay una expulsión súbita de las moléculas adsorbidas, consecuentemente el menisco no puede ser formado hasta que la presión de vapor alcanza la presión de saturación. El ciclo de histéresis de las muestras Ni/H β presenta las características siguientes: (i) se extiende de P/P_0 0.4 a 1; (ii) el hombro incrementa su intensidad a mayor tiempo de depósito-precipitación; (iii) la forma de la rama de desorción cambia al tipo B [17] o H3 [18] característico de compuestos laminares. La Tabla II.4 muestra la variación del área específica total, tanto las áreas micro como mesoporosas y el volumen de poro en función del tiempo de depósito-precipitación. La Tabla II.4 también muestra la estimación del área microporosa y volumen de poro por gramo de zeolita-H β . El cálculo se realizó bajo la hipótesis de considerar diferentes proporciones de Ni(OH) $_2$ y filossilicato 1:1 de níquel en las muestras. El detalle de los cálculos se presenta en el apéndice B1.

Las muestras Ni/H β obtenidas a diferente tiempo de DP muestran el comportamiento siguiente:

- Hay una disminución del área específica total y en consecuencia del área y volumen de poro microporoso.
- Hay un incremento del área específica mesoporosa debido al incremento de la cantidad de níquel a mayores tiempos de DP y, por consiguiente una mayor cantidad de filosilicato 1:1 de níquel o hidróxido de níquel.
- Los cálculos de área y volumen microporosos realizados a diferentes proporciones de Ni(OH)₂ y filosilicato 1:1 de níquel indican que la microporosidad no es sustancialmente bloqueada y que probablemente la fase de Ni(II) depositada es una mezcla de Ni(OH)₂ y filosilicato 1:1 de níquel.

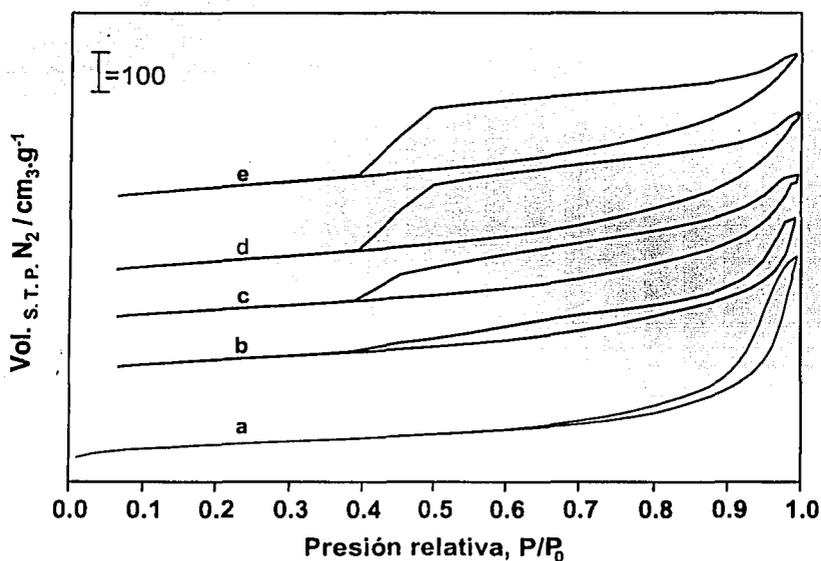


Figura II.6. Isothermas de adsorción-desorción del N₂ a -195 °C (a) zeolita-H β ; (b) Ni/H β 1; (c) Ni/H β 2; d) Ni/H β 3; (e) Ni/H β 4.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla II.4 Propiedades texturales de la zeolita-H β y las muestras Ni/H β obtenidas a diferente tiempo de DP

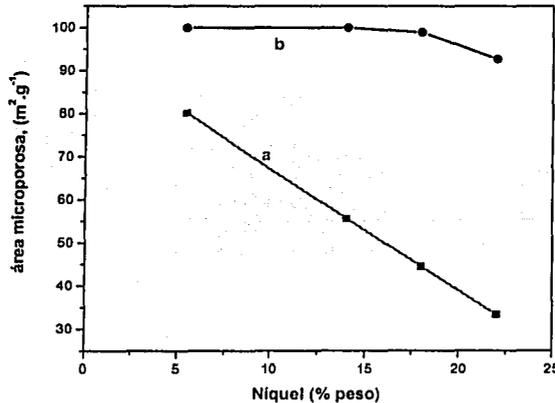
	Zeolite-H β	Ni/H β 1	Ni/H β 2	Ni/H β 3	Ni/H β 4
Área específica total, m ² .g ^{-1(a)}	580	555	520	490	452
Área específica mesoporosa, m ² .g ⁻¹	221	267	320	330	332
Área específica microporosa, m ² .g ^{-1 (a)}	359	288	200	160	120
Volumen específicas, cm ³ .g ^{-1 (a)}	0.166	0.133	0.094	0.072	0.053
Área específica microporosa aparente, m ² .g ⁻¹		315 ^(b)	286 ^(b)	355 ^(c)	333 ^(c)
Calculada			364 ^(c)		
Volumen microporoso aparente, cm ³ .g ⁻¹		0.145 ^(b)	0.118 ^(b)	0.160 ^(c)	0.150 ^(c)
Calculado			0.170 ^(c)		

(a) g de Ni/H β

(b) g de H β , asumiendo que la fase de Ni(II) es Ni(OH)₂

(c) g de zeolita-H β , asumiendo que la fase de Ni(II) es 50 % de filosilicato 1:1 de níquel y 50 % de Ni(OH)₂ (ver apéndice B1)

La Figura II.7 muestra la pérdida en % del área microporosa y la calculada para un gramo de zeolita-H β considerando que se la fase soportada es una mezcla 50 % de hidróxido de níquel y 50 % de filosilicato 1:1 de níquel.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura II.7. Pérdida de área microporosa determinada por (a) BET; (b) calculada

II.4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LA ZEOLITA-H β Y LAS MUESTRAS Ni/H β (SECAS) OBTENIDAS A DIFERENTE TIEMPO DE DP

El patrón de difracción de rayos-X de la zeolita-H β (Figura II.8) presenta aproximadamente 20 reflexiones, las de mayor intensidad localizadas a $2\theta = 7.75^\circ$ con una $d = 11.56 \text{ \AA}$, $2\theta = 22.4^\circ$ con $d = 3.96 \text{ \AA}$, $2\theta = 26.9^\circ$ con $d = 3.32 \text{ \AA}$; $2\theta = 29.5^\circ$ con $d = 3.03 \text{ \AA}$ y finalmente $2\theta = 43.5^\circ$ con $d = 2.08 \text{ \AA}$. Al comparar el patrón de difracción de la zeolita-H β con Ni/H β obtenidas a diferente tiempo de DP es evidente la presencia de dos nuevas reflexiones asimétricas en $2\theta = 33.2 \pm 1^\circ$ con $d = 2.66 \pm 0.01 \text{ \AA}$ y en $2\theta = 59.5 \pm$

0,5° con $d = 1.54 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Estas reflexiones pueden ser asignadas tanto al hidróxido de níquel turboestrático ($\alpha\text{-Ni(OH)}_2$) como al filosilicato 1:1 de níquel (reflexiones bidimensionales 13-20 (+200) y 06-33) (Figura II.3 y Tabla II.1). La intensidad de las nuevas reflexiones se incrementa con el tiempo de DP lo que es consistente con la mayor cantidad de níquel depositado y una estructura más cristalina. Estas mismas reflexiones fueron reportadas por Burattin y Louis [6] en los catalizadores de Ni/SiO₂ de alta área (356 m².g⁻¹) y baja área (44 m².g⁻¹) e igualmente fueron observados por Coenen [21, 22]. El método de depósito-precipitación sobre un soporte de sílice de alta área específica conduce a la formación de filosilicato 1:1 de níquel [6, 12, 15, 16] y su cristalinidad va a depender del tiempo de DP por lo que a bajos tiempo es una estructura poco cristalina. En nuestro caso, es difícil determinar por esta técnica qué fases de Ni(II) están depositadas sobre la zeolita-H β ya que las reflexiones características que permiten diferenciar entre el filosilicato 1:1 de níquel y el hidróxido de níquel son las reflexiones 001 de ambos compuestos con *distancia interplanar* entre 11 y 7 Å, la 002 del Ni(OH)₂ y las reflexiones 02-11, 002 del 1:1 filosilicato, las cuales se traslapan con las reflexiones de la zeolita-H β a $2\theta = 7.8^\circ$ y 25.2° con d -interplanar de 11.32 y 3.52 Å respectivamente. Sin embargo, se observa un hombro en $2\theta = 9.84^\circ$ posiblemente por la presencia del hidróxido de níquel. En la Figura II.8 también puede observarse que la intensidad de las dos principales reflexiones de la zeolita-H β a $2\theta = 7.75^\circ$ y $2\theta = 22.4^\circ$ con d de 11.56 Å y 3.96 Å respectivamente disminuyen con el incremento del tiempo de DP y que el hombro a $2\theta = 21.5^\circ$ con $d = 4.14$ desaparece así como las reflexiones en el intervalo 2θ entre 40 a 70°. La disminución de las intensidades de los picos se debe a la menor proporción de zeolita analizada por el incremento de la carga metálica con el tiempo DP y por la pérdida parcial de cristalinidad causada por el mecanismo de disolución de la sílice durante el proceso de DP lo queda constatado en la Figura II.9 por la pérdida de área cristalina al incrementarse el tiempo de DP.

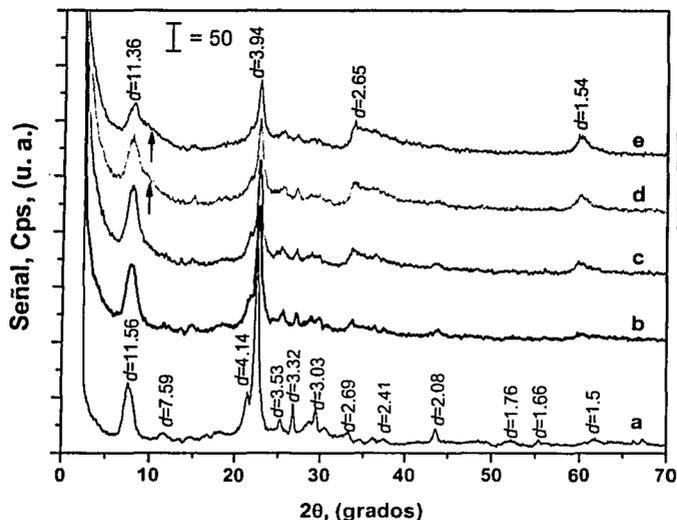
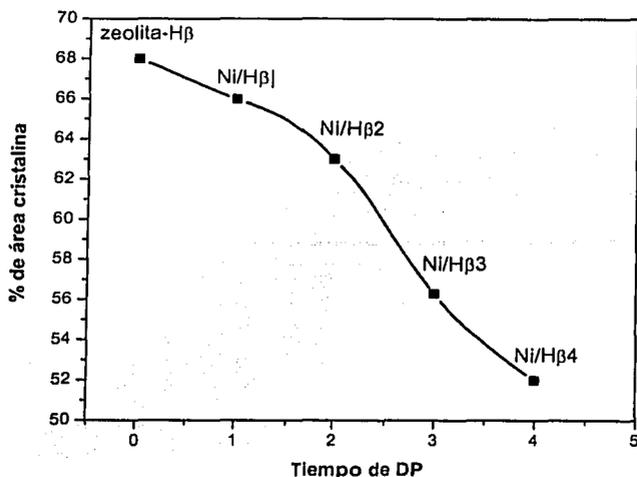


Figura II.8. Patrón de difracción de rayos-X: (a) zeolita-H β ; (b) Ni/H β 1; (c) Ni/H β 2; (d) Ni/H β 3; (e) Ni/H β 4.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura II.9. Pérdida del área cristalina de los catalizadores en función del tiempo de DP.

En resumen a través de la difracción de rayos-X de los compuestos modelo de hidróxido de níquel y del filosilicato 1:1 de níquel, sintetizado a 25 °C (baja cristalinidad) y 150 °C (alta cristalinidad) y de los estudios realizados en la preparación de catalizadores de níquel soportado sobre sílice [3, 6, 10, 13, 14, 16] se aprecia que las fases de Ni(II) soportadas sobre las zeolita-Hβ, son probablemente hidróxido de níquel con estructura turboestrática y filosilicato 1:1 de níquel. Las reflexiones características del hidróxido de níquel y el filosilicato 1:1 de níquel que permiten diferenciar con exactitud entre un compuesto del otro se traslapan con las reflexiones de la zeolita-Hβ, por lo que es necesario usar otras técnicas complementarias como son la reducción a temperatura programada (TPR) y la espectroscopia infrarroja (IR) que permitan aclarar qué fase de Ni(II) es la soportada.

II.4.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) DE LAS MUESTRAS Ni/Hβ OBTENIDAS A DIFERENTE TIEMPO DE DP

La reducción a temperatura programada (TPR) ha adquirido gran importancia para la caracterización de los catalizadores. La técnica es altamente sensible a la presencia de especies reducibles, por lo que es extensamente aplicada tanto para el estudio de catalizadores soportados como para aquellos no soportados [24-26]. La esencia de la técnica es la reducción de un metal en estado oxidado por medio de un gas reductor (hidrógeno). El cambio de su concentración debido a consumos de H₂ durante la reducción es analizada por un detector colocado corriente abajo del reactor. Una serie de picos cuya posición, forma, temperatura máxima de reducción, área bajo la curva y resolución de los pasos de reducción determinan la naturaleza y concentración de las especies químicas reducibles presentes en el sólido, así como la fuerza de interacción metal-soporte. En nuestro estudio esta técnica ha sido fundamental para discernir las fases de Ni(II) soportadas

sobre la zeolita-H β , con base en la sensibilidad de los perfiles TPR de las muestras obtenidas a diferente tiempo de DP. Los catalizadores fueron evaluados en un equipo RIG-100 In Situ Research Instruments, donde 0.125 g de la muestra previamente seca a 110°C durante 24 horas se mezclaron con 0.250 g de cuarzo, colocándose en un reactor de cuarzo. Posteriormente, se alimentó una corriente de argón con un flujo de 40 mL.min⁻¹ y se incrementó la temperatura del ambiente hasta 200 °C con una velocidad de calentamiento de 7.5 °C.min⁻¹; bajo estas condiciones la muestra se mantuvo durante 2 h. El catalizador se enfrió a temperatura ambiente con un flujo de 40 mL.min⁻¹ de argón. A continuación se ajustó un flujo de 25 mL.min⁻¹ de una mezcla que contiene hidrógeno/argón con una relación volumétrica de 5/95 %. Una vez estabilizado el detector a una temperatura de 150 °C y una corriente de 130 amperes se incrementó la temperatura, desde ambiente hasta 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 7.5 °C.min⁻¹.

II.4.6 FASES DE Ni(II) SOPORTADO SOBRE SiO₂ [3, 5, 15, 23]

Los perfiles TPR del Ni(II) precipitado sobre sílice dependen del grado de cristalinidad, accesibilidad, tamaño de partícula y el tipo de interacción metal-soporte. Carriat y col. [3] relacionan la forma de los picos con la cristalinidad del compuesto sintetizado. El filosilicato 2:1 de níquel sintetizado a 25 °C consta de capas de Ni-Talco intercaladas con moléculas de agua (relación H₂O:Si = 2:4) con estructura turboestrática. Las capas se encuentran apiladas con una rotación al azar y/o con defectos en el apilamiento. Los patrones XRD para las muestras sintetizadas a 25-100 °C exhiben una reflexión basal (001) y reflexiones (hk0) (estructuras biperiódicas). Cuando la temperatura de síntesis se incrementó a 150 °C [3] los defectos en los apilamientos son menores y el contenido de agua disminuye (H₂O:Si = 0.5:4). El Ni-Talco sintetizado a 500 °C está perfectamente cristalizado y muestra líneas simétricas intensas en el plano (001). De acuerdo a estudios realizados [13], el hidróxido de níquel masivo presenta un pico de reducción asimétrico y agudo a 280 °C; sin embargo, en la precipitación del Ni(II) sobre SiO₂ y debido a la mayor interacción-metal soporte el pico de reducción de este compuesto cambia a mayor temperatura (320 °C) [6, 15]. Por otro lado, el filosilicato 1:1 de níquel sintetizado a 25 °C presenta un pico asimétrico con un máximo a 385 °C. Al incrementar la temperatura de síntesis se forma un filosilicato más cristalino y aparecen dos picos de reducción: un pico amplio asimétrico con un máximo en 500 °C y un hombro a 630 °C [6, 15, 23]. Los perfiles TPR del filosilicato 2:1 de níquel sintetizado por Carriat y col. [3] a 25, 150, 250 y 500 °C muestran picos asimétricos de reducción a 470, 668, 745 y 846 °C, respectivamente. La forma asimétrica de los picos de TPR se puede explicar por una distribución uniforme del tamaño de las partículas de níquel durante la síntesis [3]. Los perfiles TPR de los catalizadores de Ni(II) sobre sílice de baja área (44 m².g⁻¹) preparados por Burattin [6, 15, 23] con tiempo cortos de DP (240 min) presentan un pico asimétrico en 380 °C y un hombro amplio entre 400-530 °C. La fase de Ni(II) depositada en el pico de baja temperatura (380 °C) se asigna al hidróxido de níquel con estructura turboestrática α -Ni(OH)₂ cuya temperatura de reducción es superior al hidróxido de níquel masivo obtenido por hidrólisis de la urea en ausencia de sílice (320 °C). Al incrementar el tiempo de DP aparece un pico amplio que se desplaza hacia una mayor temperatura (>500 °C) asignándose a la reducción del filosilicato 1:1 de níquel. De acuerdo a los estudios realizados [3, 6, 15, 23, 25] de los catalizadores de Ni(II) soportados sobre sílice de alta

área se observa un pequeño hombro a 380 °C, asignado al hidróxido de níquel, así como un pico asimétrico amplio en 460 °C. Al incrementarse el tiempo de DP, el hombro desaparece y el pico se divide en dos parte con máximos a 545 y 610 °C debido a que la principal fase de Ni(II) soportado es el filosilicato 1:1 de níquel con una estructura más cristalina.

II.4.8 FASE DE Ni(II) SOPORTADA SOBRE ZEOLITA-H β

Los perfiles TPR de la muestras Ni/H β obtenidas a diferente tiempo de DP exhiben un pico asimétrico agudo en el intervalo de temperaturas de reducción de 402-417 °C (Figuras II.11-14). De acuerdo con estudios realizados sobre catalizadores de Ni/SiO₂ [6, 15, 23] este pico es asignado al hidróxido de níquel. En la muestra Ni/H β 1 (Figura II.10) aparece un pequeño pico a 420 °C y un hombro a 482 °C. Ambos picos de reducción fueron asignados al filosilicato 1:1 de níquel [6, 15]. Conforme se incrementa el tiempo de DP, el pequeño pico a 420 °C incrementa su intensidad, haciéndose más amplio y desplazándose a temperaturas de reducción más elevadas (448-494 °C). El hombro a 482 °C cambia a un pico asimétrico amplio y se desplaza a mayor temperatura (473, 604 y 617 °C Figuras II. 11, 12 y 13). Posiblemente, en un filosilicato de níquel menos cristalino la sílice tetraédrica no forma capas extendidas y consecuentemente las láminas níquel octaédrico son incompletas las cuales se reducen más fácilmente [3]. Por otro lado, en capas estructuradas el hidrógeno sigue la ruta más fácil que corresponde a los planos de las mismas o en dirección al eje c. La accesibilidad de los iones de níquel octaédrico por el hidrógeno es precedida mediante la destrucción de los grupos hidroxilo (perpendiculares al plano de las capas y grupos hidroxilo alrededor de la partícula). La contribución de ambos grupos hidroxilo depende de la cristalinidad de los filosilicatos [3] (los filosilicatos mal cristalizados presentan una mayor cantidad de grupos OH en el borde de la partícula que los filosilicatos más cristalino), la transferencia de hidrógeno a lo largo de los planos de la capa es poco probable si no se atacan los grupos OH perpendiculares al plano de las placas, una vez eliminados, el hidrógeno pasa la barrera de SiO₄ antes de alcanzar la próxima capa octaédrica [3]. Para cualquier grado de cristalinidad de los filosilicatos, los grupos OH en el borde son más accesible y reactivos que los grupos OH perpendiculares al plano de las capas [3]. Después de la destrucción de los grupos hidroxilo en el borde externo del octaedro, es posible que la reducción se mueva hacia el núcleo de la partícula dentro de los planos de las capas octaédricas a través del ataque de los átomos de oxígeno en la red. Por lo tanto, la reducción de los iones de Ni(II) requiere del colapso de la sílice en la estructura que depende del grado de cristalinidad [3] lo que explica el incremento de la temperatura de reducción. Al llevar a cabo la deconvolución de los picos de reducción (Figuras II.11-14) del catalizador Ni/H β 1 (utilizando para este fin el programa PeakFit v4), el porcentaje de área del pico asignado al hidróxido de níquel es 30 %. Sin embargo, con base a los resultados de los perfiles TPR de una muestra de níquel soportado sobre zeolita-H β preparada por intercambio iónico, con una concentración de níquel del 3.2 % peso, se deduce que es probable que en las muestras Ni/H β 1 y Ni/H β 2 estén constituida por especies de $NiOH_2^{2+}$ intercambiada con $2 \left[\equiv \bar{Al}-O-Si \equiv \right]$ y que la intensidad y amplitud del pico a 440 °C se incrementa a expensas de la fase que tiene un pico a 402 °C en los catalizadores Ni/H β 3, Ni/H β 4 formando el filosilicato 1:1 de níquel mas cristalino.

Con la finalidad de conocer los perfiles TPR y justificar la hipótesis arriba mencionada se preparó un catalizador de níquel soportado sobre zeolita-H β por intercambio catiónico, de acuerdo al procedimiento reportado por Carriat [28]: 2.5 g de zeolita-H β se pusieron en contacto con 50 mL de una solución que contiene Ni(NO $_3$) $_2$ ·6H $_2$ O (0.1 M) y NH $_4$ NO $_3$ (0.8 M) a 25 °C. La suspensión se agitó durante 24 h y el pH se ajustó a 9.8 burbujando amoníaco en fase vapor. El sólido fue filtrado, lavado tres veces con 50 mL de agua destilada y se secó a 110 °C durante 24 h. La concentración de níquel determinada por el método de titulación con muroxide (reportado en el apéndice A) fue de 3.2 % peso.

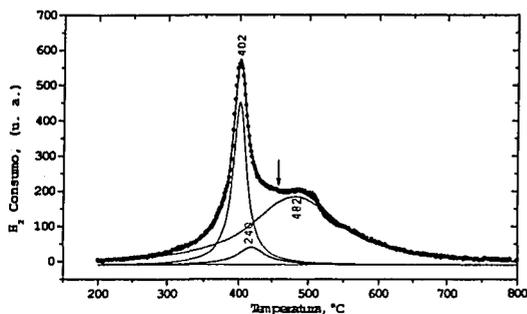


Figura II.10. Perfiles TPR de la muestra Ni/H β 1 y deconvoluciones de los picos de reducción (PeakFit v4).

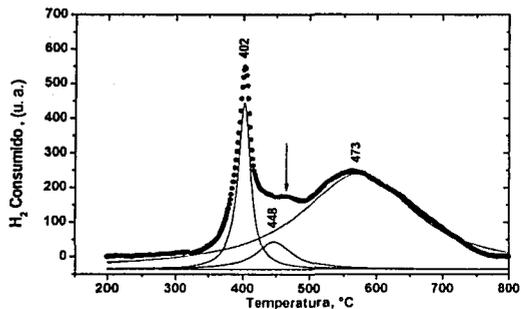


Figura II.11. Perfiles TPR de la muestra Ni/H β 2 y deconvoluciones de los picos de reducción (PeakFit v4).

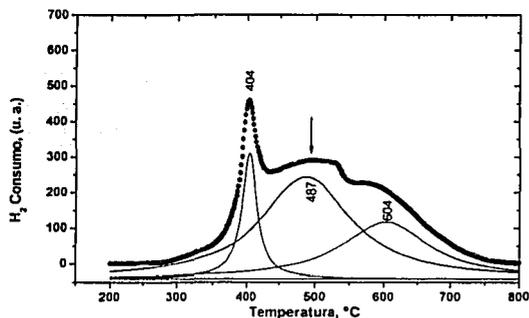


Figura II.12. Perfiles TPR de la muestra Ni/H β 3 y deconvoluciones de los picos de reducción (PeakFit v4).

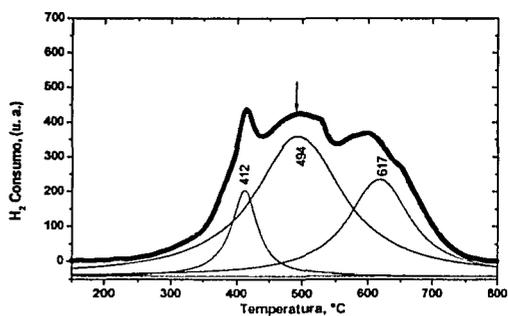


Figura II.13. Perfiles TPR de la muestra Ni/H β 4 y deconvoluciones de los picos de reducción (PeakFit v4).

La Figura II.14 presenta los perfiles TPR y las deconvoluciones de los picos de reducción de la muestra níquel sobre zeolita-H β preparada por intercambio catiónico cuya concentración de níquel fue del 3.2 % peso. En la figura se aprecia un pico agudo a 404 °C que constituye el 60.5 % del área total bajo las curvas. El pico a 404 °C es muy similar en la muestra Ni/H β 1 y, de acuerdo a Houalla y col. [27], para los catalizadores con bajo contenido de níquel (2 % peso de NiO) podría estar presente una segunda especie de níquel. Los picos a 500 y 564 °C son asignados a la reducción de NiO contenidos en las capas de los hidrosilicatos de níquel.

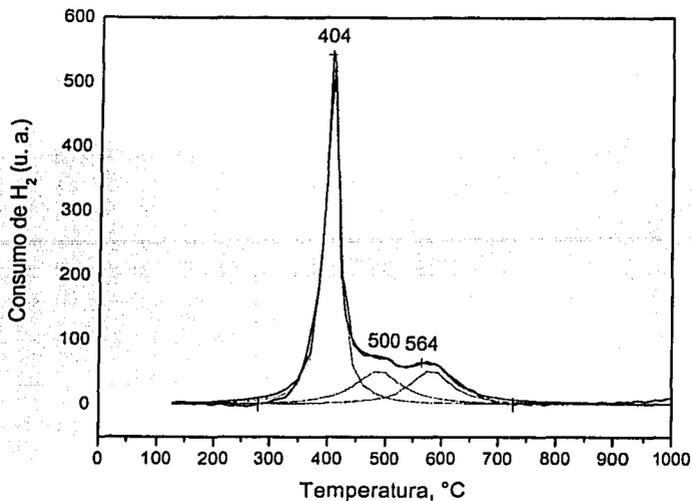


Figura II.14. Perfiles TPR de la muestra Ni/H β obtenida por intercambio iónico (PeakFit v4).

En resumen la técnica de reducción a temperatura programada fue de gran utilidad para aclarar las probables especies de Ni(II) soportadas en la zeolita-H β en base a los estudios realizados sobre catalizadores de Ni/SiO₂ preparados tanto por depósito-precipitación [6, 15, 23] e intercambio iónico [27], así como las temperaturas de reducción de los compuestos másivos de hidróxido de níquel (280 °C) [13] y NiO (460 °C) [29]. Con base en los resultados obtenidos por esta técnica concluimos que para el catalizador Ni/H β 1 y Ni/H β 2 (5.4 y 14 % peso de níquel) el pico a baja temperatura contiene contribuciones de la reducción de dos especies de Ni(II): una, formada por la descomposición del hidróxido de níquel a NiO y otra, formada por especies de $NiOH_2^{2+}$ intercambiadas en sitios de $2\left[\equiv \bar{Al}-O-Si \equiv\right]$ de la zeolita-H β . Los picos a temperaturas mayores a 440 °C son asignados a la reducción de NiO formado por la descomposición del filosilicato 1:1 de níquel cuya temperatura de reducción se incrementa con el tiempo de DP debido a la descomposición del filosilicato 1:1 de níquel más cristalino el que es más difícil de reducir. La mayor cristalinidad del filosilicato 1:1 de níquel fue confirmada por la intensidad mayor de las reflexiones observadas en los difractogramas de las muestras Ni/H β 3 y Ni/H β 4.

II.4.8 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopia infrarroja está basada en la absorción de una radiación IR que causa en la muestras una transición en el estado de vibración a otro de mayor energía vibracional. Por lo que el espectro infrarrojo es un conjunto de bandas de absorción cuya intensidad y frecuencia proporcionan información de la estructura y el enlace de una molécula. El níquel soportado en la zeolita-H β al formar una unión química o interacción

con los grupos hidroxilo, causaría un cambio en la frecuencia vibración de los enlaces Si-O o bien Si-O-Al del soporte. Estos cambios vibracionales producidos por la nueva configuración del nivel energético serán responsables de la aparición de nuevas bandas de absorción o perturbaciones en el espectro infrarrojo. En base a lo anterior y tomando como referencia los compuestos modelo de hidróxido de níquel y filosilicato 1:1 de níquel así como a los estudios realizados en catalizadores de níquel soportados en sílice de alta y baja área superficial [6, 12, 15] esta técnica será de gran utilidad para deducir el tipo o tipos de fases de Ni(II) están soportadas en la zeolita-H β .

Para la caracterización por infrarrojo se formaron pastillas del polvo con 9 mg de las muestras con KBr usando una dilución 1:100. El espectro IR se registró a temperatura ambiente en un equipo Nicolet Magna IR 760 con una resolución de 4 cm⁻¹ y 100 barridos por espectro. Para analizar la región de OH 9 mg de muestra en pastilla fueron evacuadas a las temperaturas de 150, 250, 350, 450 y 550 °C y un vacío de 10⁻⁵ Torr.

II.4.9 ANÁLISIS DE LA REGIÓN DE GRUPOS HIDROXILO

La Figura II.15 presenta el espectro IR de la zeolita-H β evacuada a 550°C. Dos bandas intensas asimétricas en 3745 y 3610 cm⁻¹ se asocian a vibraciones de estiramiento ν_{O-H} de los silanoles terminales Si-OH externos y grupos hidroxilo puenteados internos [30-33]. Sin embargo, la intensidad, amplitud y asimetría de la banda a 3745 cm⁻¹ sugiere la presencia de grupos silanoles internos, los que se localizan en el intervalo de frecuencias entre 3735 y 3740 cm⁻¹ [34-37]. La otra banda es observada aproximadamente en 3610 cm⁻¹ se asigna a los grupos hidroxilo puenteados [33-37, 38] presentes en el interior de las cavidades. De acuerdo con varios autores, estos grupos de hidroxilo son responsables de la presencia de sitios ácidos fuertes de Brønsted en las zeolitas [38-40]. Al hacer la deconvolución de la banda asimétrica a 3610 cm⁻¹ (PeakFit v4) resultan dos componentes con máximos en 3610 y 3591 cm⁻¹, las que se asignan a grupos hidroxilo ácidos que vibran en las cavidades (componentes de alta frecuencia) y en la superficie externa (componentes de baja frecuencia) [40]. La frecuencia 3610 cm⁻¹ también se asigna a la vibración de los grupos OH en las grandes cavidades, formadas por anillos de 12 miembros, siendo su intensidad dependiente de la relación Si/Al de la zeolita. También la figura muestra la deconvolución de las bandas mencionadas.

La Figura II.16 exhibe el espectro IR de la zeolita-H β y de los catalizadores Ni/ β obtenidos a diferente tiempo de DP. Se observa que al incrementarse el tiempo de DP la banda asignada a los silanoles terminales externos 3745 cm⁻¹, disminuye su intensidad y se desplaza hacia una menor frecuencia 3740 cm⁻¹, lo que sugiere que la fase de Ni(II) (filosilicato 1:1 de níquel o hidróxido de níquel con estructura turboestrática) interacciona con los silanoles externos de la zeolita-H β . Para las muestras con bajo tiempo de DP (\leq 2h), la banda a 3609 cm⁻¹ correspondiente a los grupos hidroxilo puenteados internos disminuye su intensidad y se desplaza ligeramente hacia una mayor frecuencia aproximadamente en 3611 cm⁻¹, debido posiblemente al intercambio catiónico del níquel dentro de las cavidades. Sin embargo, cuando el tiempo de depósito-precipitación se incrementa a 3 y 4 h, esta banda aumenta su intensidad, probablemente debido a la generación de nuevos grupos hidroxilo asociados con las recientes fases formadas de filosilicato 1:1 e hidróxido de

níquel. La evolución del patrón de difracción de rayos-X es congruente con esta explicación.

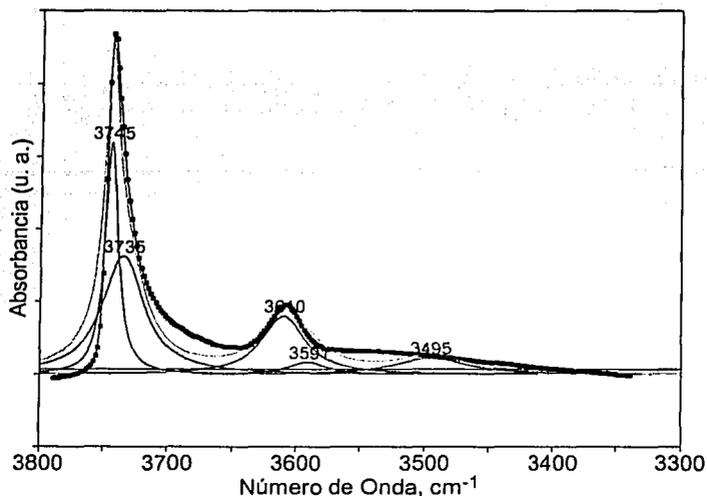


Figura II.15. Espectro IR y su deconvolución para la zeolita-H β evacuada a 550 °C (PeakFit v4)

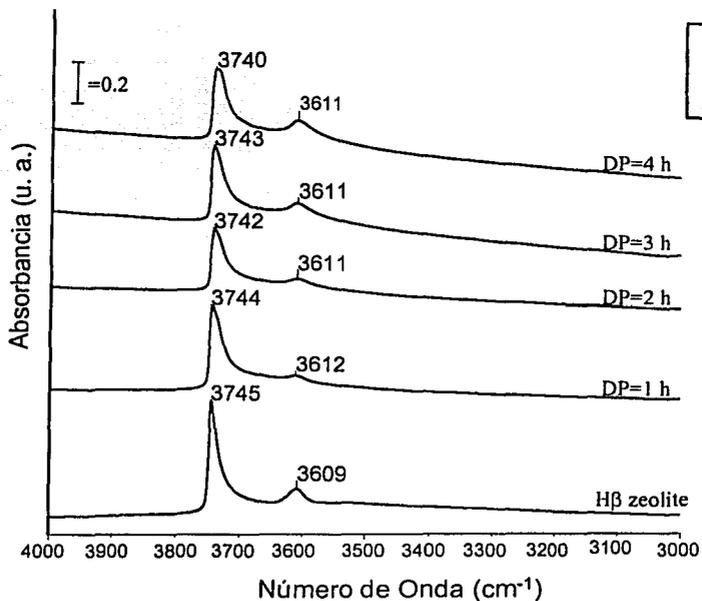


Figura II.16. Espectro IR de la zeolita-H β y de las muestras Ni/H β obtenidas a diferente tiempo de DP y evacuadas a una temperatura de 550 °C.

II.4.10 ESPECTROSCOPIA IR EN LA REGIÓN DE VIBRACIONES ESTRUCTURALES

El análisis del espectro infrarrojo en esta zona puede aportar información de la fase de Ni(II) depositada sobre la zeolita-H β a diferentes tiempos de DP. La Figura II.17 muestra el espectro IR de la zeolita-H β y de las muestras Ni/H β obtenidas a diferente tiempo de DP en la región de 2500-400 cm $^{-1}$. La región de 1200-400 cm $^{-1}$ contiene las vibraciones fundamentales de los grupos Si(Al)O $_4$ de la estructura de la zeolita [40-42] y de los grupos hidroxilo estructurales con los que puede interaccionar el níquel. Se observa que en los catalizadores Ni/H β obtenidos a diferente tiempo de DP aparecen dos nuevas bandas, una a 640 cm $^{-1}$ y otra a 670 cm $^{-1}$ asignadas a las vibraciones de doblamiento de los grupos hidroxilo estructurales correspondientes al hidróxido de níquel (639 cm $^{-1}$ Figura II.2) y filosilicato 1:1 de níquel respectivamente [6, 12, 15] (aproximadamente en 661 y 671 cm $^{-1}$ para el filosilicato 1:1 de níquel pobremente y bien cristalizado respectivamente Figura II.4). En las muestras Ni/H β 3 y Ni/H β 4 evoluciona un hombro en 1005 cm $^{-1}$ asignado a la vibración de estiramiento del enlace Si-O del filosilicato 1:1 de níquel (aproximadamente en 1003 cm $^{-1}$ Figura II.4). La zeolita-H β presenta una banda asimétrica en 1085 cm $^{-1}$ debida a la vibración Si-O tetraédrica interna [40] o bien a la vibración Si-O-Al en la estructura [41, 42]. A medida que se incrementa el tiempo de DP la banda a 1085 cm $^{-1}$ se desdobra en dos máximos, uno aproximadamente a 1089 cm $^{-1}$ y otro en 1063 cm $^{-1}$, probablemente por la interacción del níquel con los grupos Si-O o Si-O-Al de la estructura y son típicas del filosilicato 1:1 de níquel [6, 12].

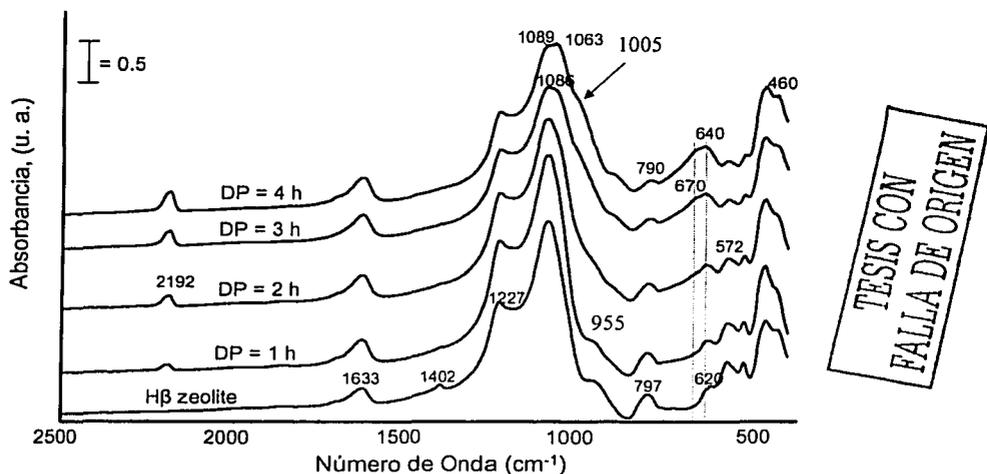


Figura II.17. Espectro IR de la zeolita-H β y de las muestras Ni/H β obtenidas a diferente tiempo de DP.

Adicionalmente, el espectro IR de la zeolita-H β [Figura II.17] presenta una banda asimétrica de estiramiento Si-O a 797 cm $^{-1}$ asignada a grupos SiO $_4$ en la superficie externa de la zeolita. Esta banda disminuye su intensidad al incrementar el tiempo de DP lo cual

podría estar relacionado con el proceso de disolución de la sílice en la zeolita-H β , otra posibilidad es la interacción de las especies de níquel con grupos Si-OH externos ya que esta es una fuente de silicio para la formación de los hidrosilicatos de níquel.

La Figura II.17 muestra también la aparición de una nueva banda a 2192 cm⁻¹ que incrementa su intensidad con el tiempo de DP. Esta banda es atribuida a vibraciones de estiramiento ν_{NCO} del ión isocianato el que se forma por la descomposición de la urea [6, 12]. La banda localizada en 955 cm⁻¹ fue asignada a defectos o vacancias estructurales [33, 44, 45], disminuyendo su intensidad en las muestras Ni/H β 1 y Ni/H β 2 para finalmente desaparecer en las muestras Ni/H β 3 y Ni/H β 4. Este comportamiento se origina por la interacción del níquel con el aluminio en la estructura o bien que el níquel este ocupando las vacantes estructurales [46]. Algo similar se observa en la banda 572 cm⁻¹, cuya intensidad disminuye al incrementar el tiempo DP. La intensidad de esta banda es sensible a la pérdida de cristalinidad de la zeolita [45].

Con la finalidad de argumentar mejor la formación del filosilicato 1:1 de níquel y del hidróxido de níquel sobre la zeolita-H β , se procedió a tratar la zeolita-H β con urea bajo las mismas condiciones de la muestra Ni/H β 4. La Figura II.18 presenta el espectro de sustracción (Ni/H β 4-zeolita-H β tratada con urea durante 4 h a la temperatura de 90 °C). En la sustracción se puede observar que la banda a 1090 cm⁻¹ se desdobla en dos bandas a 1049 y 1005 cm⁻¹. La presencia de estas bandas es una prueba inequívoca de la presencia del filosilicato 1:1 de níquel en la zeolita-H β [19]. Por otro lado, en el espectro restado, es evidente la presencia de dos bandas a 640 y 670 cm⁻¹ característica del Ni(OH)₂ con estructura turboestrática y del filosilicato 1:1 de níquel respectivamente.

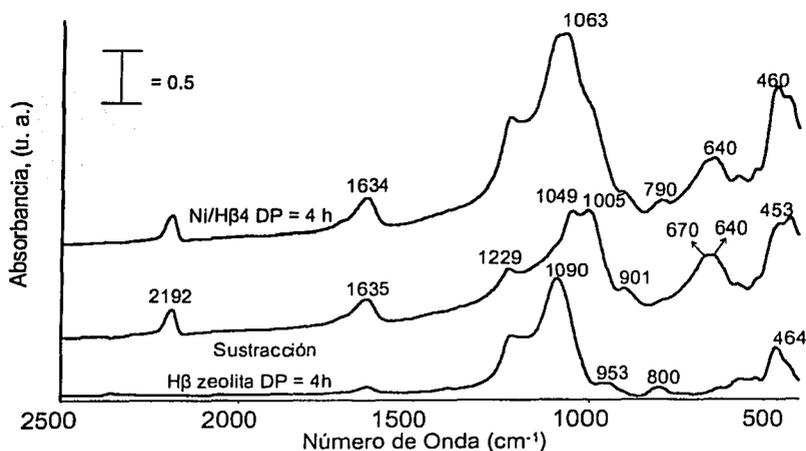
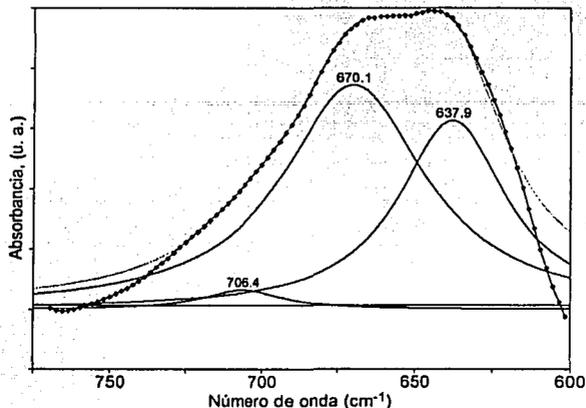


Figura II.18. Espectros IR de zeolita-H β y Ni/H β 4 tratadas bajo las mismas condiciones (T = 90 °C, 4 h en solución de urea 0.42 M) y espectro de sustracción (Ni/H β 4-zeolita-H β).

Debido al aumento de amplitud y asimetría de la banda en 640 cm⁻¹ (Figura II.18) al incrementar el tiempo de DP, se realizó la deconvolución de la misma. La Figura II.19

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

muestra claramente que la banda (640 cm^{-1}) esta formada por dos vibraciones localizadas en 670 y 638 cm^{-1} , mismas que se asignan a la vibración de estiramiento $\nu_{\text{Si-O}}$ del filosilicato 1:1 de níquel [6, 12] (ver Figura II.5) y a la vibración de deformación δ_{OH} (Ni-O-H) respectivamente (Figura II. 2).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura II.19. Deconvolución de la banda en 640 cm^{-1} asignada al hidróxido de níquel.

En resumen, puede decirse que la espectroscopia IR ha sido una técnica importante y complementaria a XRD y TPR para confirmar que las fases de Ni(II) soportadas en la zeolita-H β están constituidas principalmente por filosilicato 1:1 de níquel e hidróxido de níquel. Adicionalmente el análisis de la región de los grupos hidroxilo de las muestras obtenidas con un tiempo corto de DP (Ni/H β 1 y Ni/H β 2) deducimos que una parte del níquel está localizado dentro de las cavidades de la zeolita-H β , debido a la disminución de la intensidad y perturbación de la banda asignada a los grupos hidroxilo puentes internos y a la vibración de estiramiento $\nu_{\text{Si-O}}$ de la zeolita-H β . Por otro lado, en las muestras con tiempo largo de DP (Ni/H β 3, Ni/H β 4) la vibración sensible a la estructura o a la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (572 cm^{-1}) se ve afectada, por que la intensidad disminuye lo que nos indica una pérdida de cristalinidad de la zeolita-H β constatado por la pérdida de área cristalina (Figura II. 9) y así como un cambio de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por la sílice consumida durante el proceso de DP.

II.4.11 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

II.4.11.1 SEM

Los catalizadores Ni/H β secos obtenidos a diferente tiempo de DP fueron analizados en un microscopio JEOL JSM-5990LV equipado con un expectómetro de energía dispersa (EDX) para la determinación de la composición elemental de las muestras (níquel, aluminio, sílice, oxígeno). En microscopia electrónica de barrido Scanning Electron Microscope (SEM) el haz de electrones barre la muestra y la interacción entre los electrones y el sólido genera una variedad de señales que son colectadas a través de un tubo de rayos catódicos mostrado. Las imágenes de SEM tienen una gran profundidad de foco

para la observación. La Figura II.20 (a-d) muestra una amplificación a 2500, observándose la superficie del soporte (zeolita-H β) granulada, lo que posiblemente refleja el mecanismo de disolución de la sílice. También, se observa que a lo largo de la partícula seleccionada la distribución del níquel en las muestras con bajo tiempo de DP (Ni/H β 1 y Ni/H β 2) es homogénea y, al incrementar el tiempo de DP, la distribución de las partículas de níquel es menos uniforme.

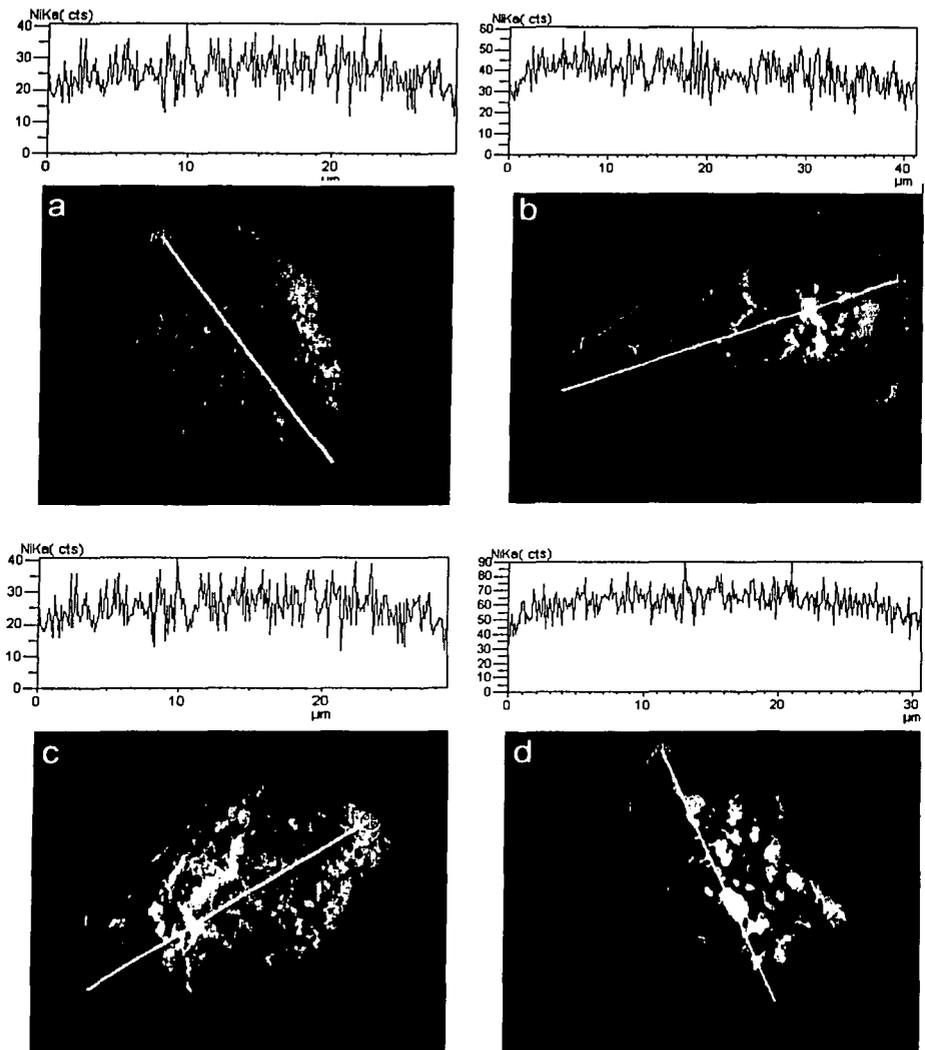


Figura II.20. Fotomicrografías y distribución de níquel en las muestras secas (a) Ni/H β 1; (b) Ni/H β 2; (c) Ni/H β 3; (d) Ni/H β 4.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

II.4.11.2 TEM.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) da información sobre la estructura de un cristal, morfología, tamaño y defectos cristalinos. Las muestras Ni/H β obtenidas a diferente tiempo de DP (1-4 h) después del proceso de secado fueron analizadas en un microscopio JEOL JEM 2010 operado a 200 keV. Con esta técnica se observó la estructura filamentosa laminar típicas del filosilicato 1:1 de níquel tipo antigorita [14, 47, 48-50]. Las imágenes de las Figuras II. 21 y 22 muestran que el número de filamentos se incrementa con el tiempo de DP la amplificación de uno de los filamentos (Figura II.22 c) muestra que éstos están constituidos por láminas paralelas [51], confirmando la formación del filosilicato 1:1 de níquel sobre la zeolita-H β . Los resultados obtenidos por DRX e IR apoyan esta información.

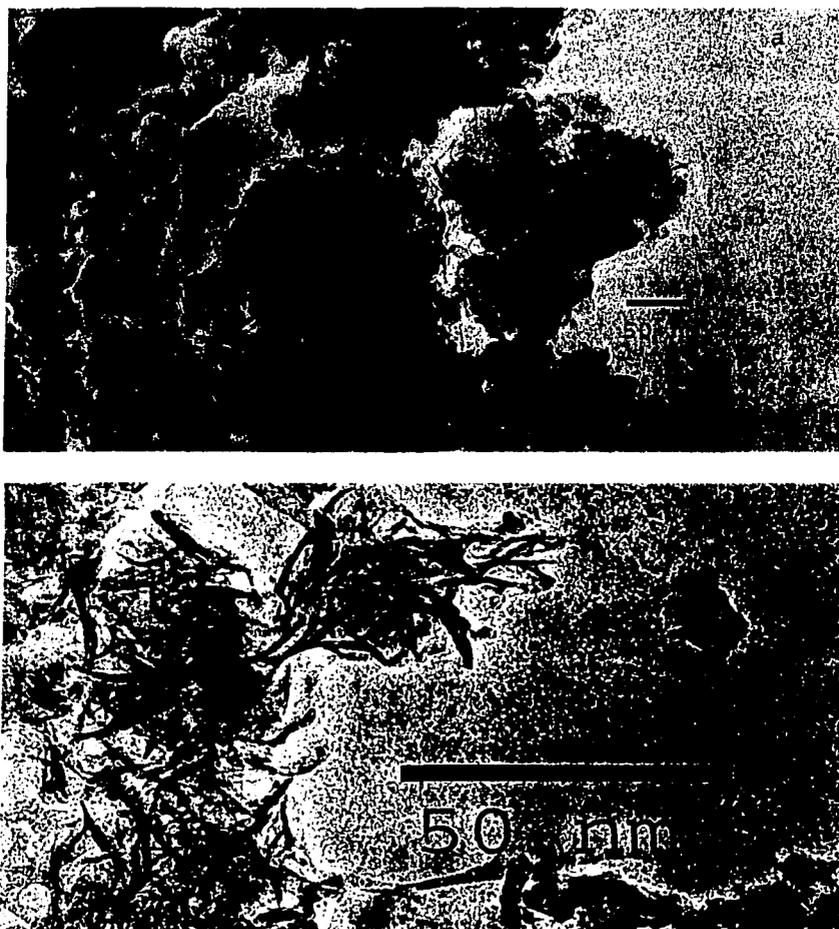
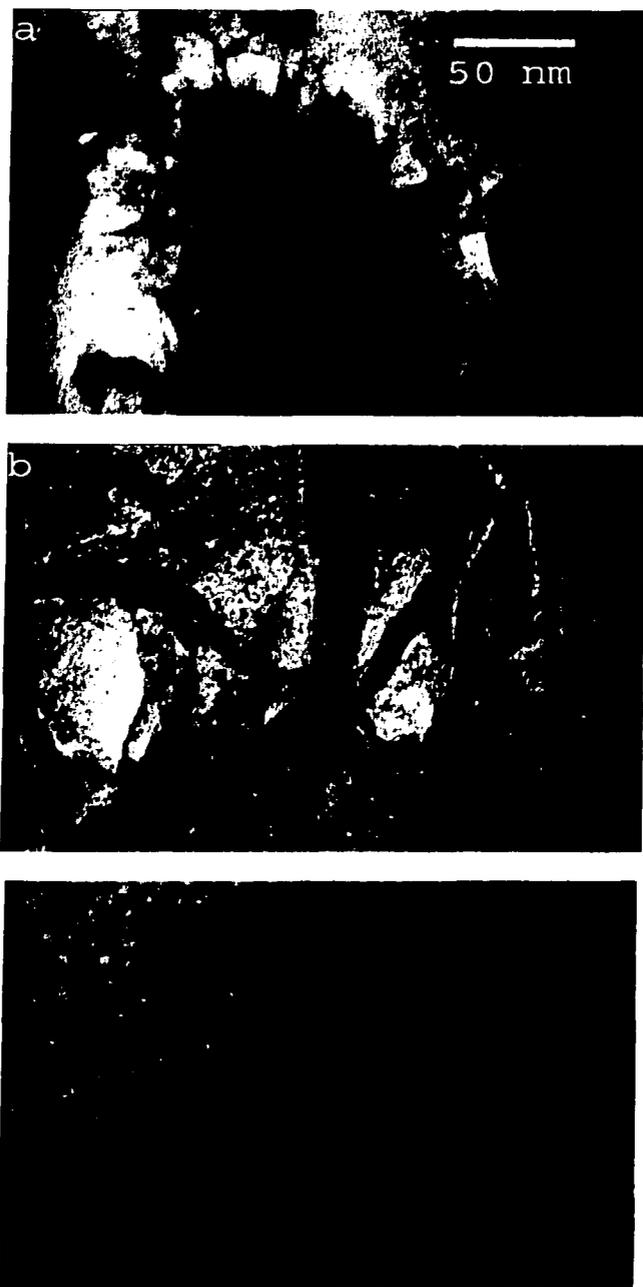


Figura II.22 Fotomicrografías TEM de las muestras: (a) Ni/H β 1; (b) Ni/H β 4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura II.22. Fotomicrografías de las muestras seca (a) Ni/H β 4; (b) amplificación Ni/H β 4 (c) amplificación sobres los filamentos de la muestra Ni/H β 4.

La Naturaleza de la fase de Ni(II) soportada tiene un efecto determinante en el tamaño promedio de las partículas de níquel metálico. Burattin y col. [23, 48, 52] muestran que el diámetro promedio de las partículas de níquel metálico es mayor en los catalizadores Ni/SiO₂ de baja área superficial ($\approx 44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) respecto al níquel soportado sobre SiO₂ de alta área específica ($\approx 356 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), con diámetros de 79 contra 47 Å, respectivamente. El mayor diámetro promedio de las partículas metálicas se apoya en que una de las fases de Ni(II) soportada sobre sílice de baja área es hidróxido de níquel con estructura turboestrática. El efecto de sinterización lo explica Burattin con base en estudios termogravimétricos [52] los que comprueban que la descomposición térmica del hidróxido de níquel a NiO se lleva a cabo a 350 °C, temperatura inferior a la temperatura de reducción de NiO masivo (400 °C). La baja temperatura de reducción se debe a que no hay una fuerte interacción metal-soporte, por lo que las partículas de níquel tienden a sinterizar. Sin embargo, los catalizadores de níquel soportados sobre sílice de alta área la fase de Ni(II) soportada está constituida casi en su totalidad por filosilicato 1:1 de níquel la descomposición de esta fase principia entre 400 y 450 °C [52]. Esta temperatura es superior a la temperatura de reducción del NiO masivo debido a la fuerte interacción metal-soporte, lo que evita la sinterización del níquel metálico obteniéndose así catalizadores altamente dispersos.

No obstante que la principal fase de Ni(II) soportada en la zeolita-H β es filosilicato 1:1 de níquel hay un incremento del tamaño de las partículas de níquel metálico con el tiempo de DP por la presencia de la fase de hidróxido de níquel con estructura turboestrática. Sin embargo, es probable que la acidez de la zeolita-H β influya para obtener una distribución de la fase metálica con un tamaño de partícula más pequeño, respecto a los catalizadores de níquel soportados sobre sílice de baja área superficial.

II.4.12.2.1 TAMAÑO DE PARTÍCULA DE NÍQUEL METÁLICO DE LOS CATALIZADORES Ni/H β OBTENIDOS A DIFERENTE TIEMPO DE DP

II.4.12.2.2 INTRODUCCIÓN

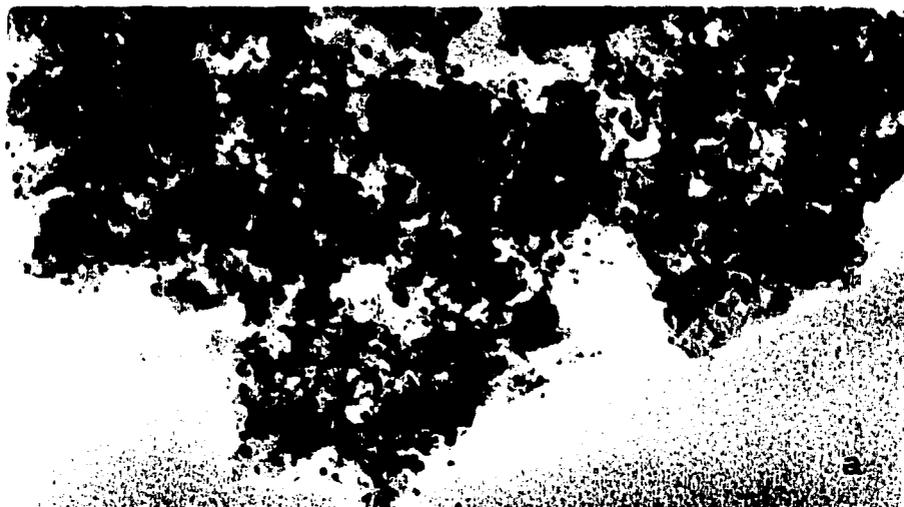
Una de las técnicas más apropiadas y directas para medir el tamaño de las partículas de níquel es la microscopía electrónica de transmisión (TEM). En el presente estudio, se determinó el tamaño promedio de las partículas de níquel soportadas sobre zeolita-H β en función de la carga metálica. Este cálculo se hizo con base en la medición de 300 partículas de las muestras reducidas sin calcinar. En el presente estudio similarmente que en los catalizadores de níquel soportados sobre sílice de baja área [15, 48], hubo un incremento del diámetro promedio de las partículas de níquel al aumentar el tiempo de DP, debido a que las fases de Ni(II) soportadas sobre la zeolita-H β son filosilicato 1:1 de níquel e hidróxido de níquel con estructura turboestrática, el que se incrementa a mayor tiempo de DP.

II.4.12.2.3 FOTOMICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN

La Figura II.23 muestra claramente que en el catalizador Ni/H β 1 el tamaño de las partículas de níquel metálico es uniforme. Sin embargo, en la muestra Ni/H β 4 se observa

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

como se incrementa el tamaño de las partículas de níquel debido a la mayor cantidad de hidróxido de níquel con estructura turboestrática, determinado por TPR e IR. Por otro lado, debido a la baja temperatura de reducción (450 °C) no se llevó a cabo la descomposición completa del fosilicato 1:1 de níquel a NiO y su reducción a Ni⁰, como se puede observar en la fotomicrografía de la Figura II.23c, aún con los filamentos de donde emergen las partículas de níquel metálico.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

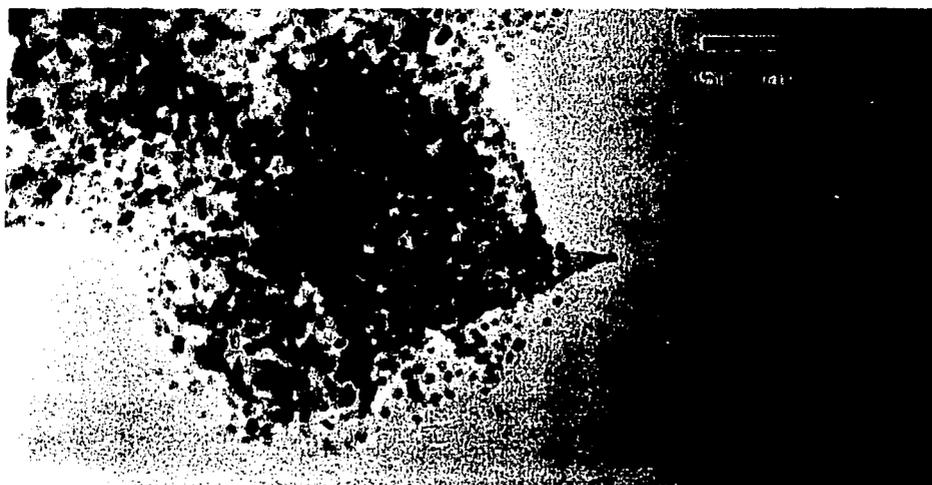


Figura II.23. Micrografías de las partículas de níquel de las muestras: (a) Ni/Hβ1; (b) Ni/Hβ4.

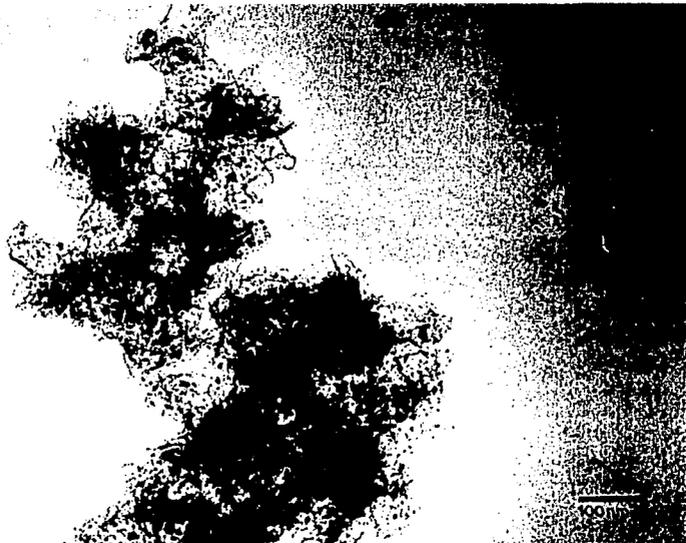


Figura II.24c. Fotomicrografía de la muestra Ni/Hβ4 seca y reducida donde se observa las partículas de níquel metálico y fibras de 1:1 filossilicato de la muestra

Los catalizadores de Ni/Hβ preparados a diferente tiempo de DP fueron reducidos bajo las siguientes condiciones:

- Secado de los catalizadores Ni/Hβ a 110 °C durante 24 horas.
- 1.9 g del sólido se colocó en un reactor de cuarzo con flujo descendente y se ajusta la altura del termopar axial al nivel del lecho catalítico.
- Se ajusta el flujo de hidrógeno a 50 ml.min⁻¹.
- Se incrementó la temperatura ambiente hasta 450 °C, con una velocidad de calentamiento de 1 °C.min⁻¹ y así se mantiene el flujo de hidrógeno durante 6 h.
- Se enfria a temperatura ambiente y se alimenta una corriente de argón (30 ml.min⁻¹) durante 20 min. quedando el catalizador listo para su análisis por TEM.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De las fotomicrografías para cada muestra de los catalizadores reducido sin calcinación Ni/Hβ con diferente carga de níquel, se realizó la medición de 300 partículas para cada muestra. Para el cálculo del diámetro promedio, utilizando la siguiente expresión:

$$\bar{d} = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad \text{donde } n_i \text{ es el número de partículas de diámetro } d_i$$

Con los valores de las partículas de níquel reducidas se realizaron los del tamaño de las partículas metálicas.

La Figura II.24 muestra los histogramas de la distribución y diámetro promedio de las partículas de níquel reducidas sin calcinación previa de las muestras Ni/H β obtenidas a diferente tiempo de DP. El catalizador Ni/H β 1 muestra un diámetro promedio de las partículas de níquel de 29.3 Å; repartido el intervalo de diámetro de las partículas entre 9.8 a 66 Å, el mayor porcentaje de las partículas se encuentra entre 10 y 20 Å. Sin embargo, al incrementarse el tiempo de DP los diámetros promedio de las partículas de níquel se incrementan a 40, 42 y 44 Å en los catalizadores Ni/H β 2, Ni/H β 3 y Ni/H β 4 respectivamente. Un comportamiento similar se presenta en los catalizadores de níquel soportado sobre sílice de baja área [23, 48, 53-55] y, es atribuido a la presencia de hidróxido de níquel turboestratigráfico. De acuerdo al área bajo las curvas de los picos de reducción determinados por TPR, la proporción del hidróxido de níquel se incrementa conforme aumenta el tiempo de DP.

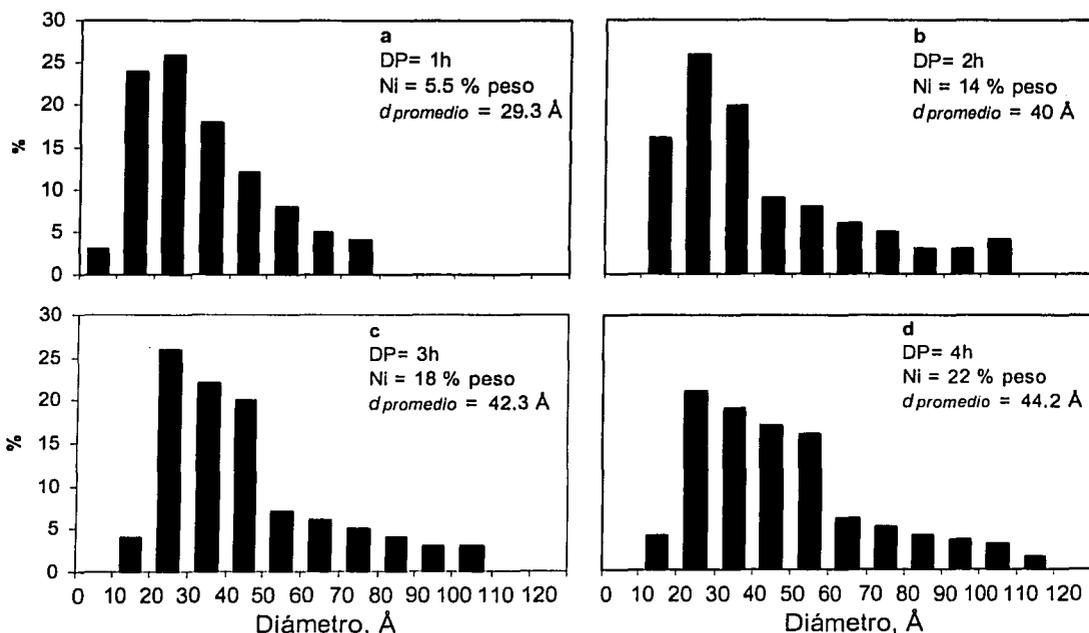


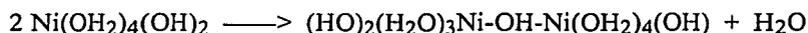
Figura II.24. Histogramas de la distribución y diámetro promedio de las partículas de níquel para las muestras: (a) Ni/H β 1; (b) Ni/H β 2; (c) Ni/H β 3; (d) Ni/H β 4.

II.5 DISCUSIÓN

La variación del pH en función del tiempo de depósito-precipitación de níquel sobre zeolita-H β (Figura II.5) sigue un comportamiento similar al níquel soportado sobre sílice [6, 14, 15]. Además, el incremento de la carga metálica en función del tiempo de DP tiene valores cercanos a los catalizadores de Ni/SiO₂ (Figura 1.14) no obstante que son estructuras diferentes. Sin embargo, el principal efecto inducido por la sílice de alta área y la zeolita-H β radica en el tipo de fase de Ni(II) soportada, ya que en el primer caso la fase

de Ni(II) soportada es casi en su totalidad filosilicato 1:1 de níquel pero en el segundo es una mezcla de filosilicato 1:1 de níquel e hidróxido de níquel con estructura turboestrática. El pH de la solución inicialmente ácido que contiene el soporte en suspensión se incrementa gradualmente por la generación de iones hidroxilo producidos por la descomposición de la urea. Éste alcanza un valor máximo y se estabiliza ligeramente, para posteriormente disminuir y establecer un equilibrio dinámico entre la formación de iones hidroxilo en la solución y su consumo, debido a la depósito-precipitación de las fases de Ni(II) sobre el soporte. En el valor máximo del pH posiblemente se inicia la formación del núcleo crítico y que corresponde termodinámicamente a la máxima energía libre. Esta energía libre disminuye a cero, formándose un núcleo estable del precipitante que crece e interacciona fuertemente con el soporte. Debido a las propiedades cristalinas de la zeolita-H β y al aluminio dentro de la estructura, y mayor interacción electrónica con la estructura superficial de la zeolita, posiblemente sea más difícil el mecanismo de despolimerización de la sílice (ver I.2.7.1) [15], lo que limita la formación del filosilicato 1:1 de níquel sobre el soporte. En otras palabras, si el curso de basificación de la solución continúa, los precursores de níquel de carga cero como el Ni(OH) $_2$ (H $_2$ O) $_4$ constituyen una fase sólida estable a través de condensaciones infinitas por olación, para formar hidróxido de níquel α -Ni(OH) $_2$. En el caso de la zeolita-H β el mecanismo de depósito-precipitación del níquel se basa principalmente en la competencia cinética de dos tipos de reacciones:

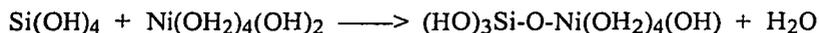
1. Ni-OH-Ni olación/polimerización [4, 15, 56]



Esta reacción conduce a la formación y crecimiento de la fase del hidróxido de níquel sobre la superficie de la sílice.

2. Ni-O-Si heterocondensación/polimerización [4, 15, 56]

En este caso, la disolución de la sílice por los grupos OH $^-$ generados durante la hidrólisis de la urea produce ácido silícico en solución. Este ácido silícico reacciona con los complejos de níquel hidrolizados que contienen ligandos de agua a través de una reacción de heterocondensación del tipo oxolación lo que da origen a la formación de puentes de Si-O-Ni:



Después de llevarse a cabo la reacción de polimerización se forma, y crece el filosilicato 1:1 de níquel sobre la superficie de la sílice.

La segunda reacción es más rápida que la primera y está limitada por la concentración y difusión del ácido silícico producido durante la disolución de la sílice.

Por otro lado, el cambio en el ciclo de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción de N $_2$ al tipo B [17] o H3 [18], por la formación de un hombro en la rama de desorción que se incrementa con el tiempo de DP, nos hace pensar en la formación de una

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

estructura laminar sobre la superficie externa de la zeolita-H β ya que este ciclo de histéresis es típico de estas estructuras. Por otro lado, el incremento del área específica mesoporosa con el tiempo de DP (Tabla 1) es consistente con la cantidad de Ni(II) soportado en la zeolita-H β y con la formación de nuevas estructuras laminares como el filosilicato 1:1 de níquel e hidróxido de níquel turboestrático determinados por otras técnicas (XRD, TPR e IR).

El análisis cuidadoso de los datos de la caracterización textural revela que la pérdida de área microporosa al incrementarse el tiempo de DP no se debe a una obstrucción de los poros de la zeolita. Para apoyar esta hipótesis, se hace la consideración que las fases soportadas sobre la zeolita-H β está compuesta por una mezcla del 50:50 % peso de hidróxido de níquel con estructura turboestrática y filosilicato 1:1 de níquel. Los cálculos realizados por gramo de zeolita, tomando en cuenta esta relación en peso, muestran que tanto el área específica microporosa aparente y el volumen microporoso calculados coinciden con los valores determinados por BET mediante la ecuación de Harkins-Jura (método t-plot, Tabla 1). Los cálculos del área específica microporosa y volumen de microporos aparente pueden verse en el apéndice B1.

El patrón de difracción de rayos-X (XRD) de las muestras Ni/H β obtenidas con tiempo de DP de 1-4 horas (Figura II.8) muestra dos nuevas reflexiones en el mismo ángulo, con distancias interplanares características del hidróxido de níquel (Figura II.2) y del filosilicato 1:1 de níquel (Figura II.4). Sin embargo, no fue posible establecer con claridad mediante esta técnica el tipo de fase de Ni(II) soportada sobre la zeolita-H β , ya que las reflexiones que diferencian el hidróxido de níquel con estructura turboestrática y del filosilicato 1:1 de níquel se encuentran localizadas en ángulo bajo, traslapándose con las reflexiones de la zeolita-H β . Sin embargo, la presencia de un hombro poco resuelto en las muestra Ni/H β 3 y Ni/H β 4 (Figura II.8) en la posición correspondiente de la reflexión de mayor intensidad del hidróxido de níquel (Figura II.2) permite suponer la presencia de esta fase. Las dos reflexiones de mayor intensidad de la zeolita-H β en $2\theta = 7.8$ y 22.5° con distancias interplanares de 1.32 y 3.93 Å respectivamente, disminuyen con el incremento del tiempo de DP, lo que indica una pérdida de cristalinidad de la zeolita-H β lo que queda constatada por la pérdida de área cristalina (Figura II.7) y disminución de la intensidad de la reflexión sensible a la estructura.

Mediante la técnica de TPR y espectroscopia IR fue posible obtener la información requerida para confirmar la presencia de las fases de Ni(II) soportadas. La comparación de los perfiles TPR de las muestras Ni/H β (Figura II. 10-13) con estudios anteriores sobre Ni/SiO₂ [6, 12, 15] llevan a la conclusión de que las fases de Ni(II) soportadas sobre la zeolita-H β son el hidróxido de níquel y filosilicato 1:1 de níquel y al incrementarse el tiempo de DP se forman hidrosilicatos más cristalinos, debido a que los picos de reducción características del filosilicato 1:1 de níquel se desplazan a mayor temperatura. Esto coincide con estudios realizados de los filosilicatos 1:1 y 2:1 de níquel masivos [6, 12, 52] y debido a la mayor intensidad de las reflexiones de Ni/H β con el incremento del tiempo de DP (Figura II.8). Al llevar a cabo las deconvoluciones de los picos de reducción, el área del pico de menor temperatura (402 °C) asignado al hidróxido de níquel con estructura turboestrática, es aproximadamente 30 % del área total en Ni/H β 1, debiéndose

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

posiblemente a otra fase de Ni(II) no identificada e intercambiada con la zeolita. El incremento del pico entre 420-494 °C es a expensas del hidróxido de níquel por la formación de una estructura más cristalina lo que hace que el filosilicato 1:1 de níquel reduzca a mayor temperatura con el incremento del DP.

La evolución del espectro de IR en función del tiempo de DP conduce a las mismas conclusiones del párrafo anterior. El análisis detallado de la región de los grupos hidroxilo permite concluir que la formación de filosilicato 1:1 de níquel soportado, se realiza a expensas del consumo de los silanoles terminales externos, ya que su banda característica (3745 cm^{-1}) se desplaza hacia menores frecuencias hasta que finalmente queda la banda de los silanoles externos ($3735\text{-}3740\text{ cm}^{-1}$) con el incremento de la carga metálica. Por otro lado, está técnica permitió proponer que las partículas de níquel penetran dentro de las cavidades de la zeolita-H β ya que la vibración correspondiente a los grupos hidroxilo puenteados interno ($\approx 3610\text{ cm}^{-1}$) disminuye su intensidad en las muestras con tiempo de DP $\leq 2\text{h}$, como consecuencia de la interacción del níquel. El incremento que se observa en esta banda a tiempos mayores de DP se debe al surgimiento de nuevos grupos hidroxilo provenientes de las fases de Ni(II) soportadas sobre la zeolita-H β , hidróxido de níquel y filosilicato 1:1 de níquel. De la región fundamental concluimos que las fases de Ni(II) soportadas son hidróxido de níquel ya que al incrementar el tiempo de DP aparece una banda amplia aproximadamente a 640 cm^{-1} asignada a la vibración de deformación $\delta_{\text{O-H}}$ (Ni-O-H) del hidróxido de níquel turboestratigráfico [12, 15, 23, 48]. Al llevar a cabo la deconvolución de la banda mencionada (640 cm^{-1}) se puede afirmar que está compuesta por otra banda a 670 cm^{-1} asignada a las vibraciones $\nu_{\text{Si-O}} + \delta_{\text{O-H}}$ del filosilicato 1:1 de níquel [12, 15, 48]. Otras vibraciones que no dejan duda sobre la formación del filosilicato 1:1 de níquel [12] están localizadas en las bandas a 1005 y 1045 cm^{-1} que aparecen claramente resueltas en el espectro de sustracción Ni/H β 4-(zeolita-H β) (Figura II.16). Es posible que los defectos o vacantes estructurales de la zeolita sean ocupados por el níquel, ya que la banda a 955 cm^{-1} disminuye su intensidad hasta llegar a desaparecer con el incremento de la carga metálica. Por otro lado, la vibración sensible a la estructura que aparece en 572 cm^{-1} no indica que hay pérdida de cristalinidad [45], ya que disminuye su intensidad confirmando por la pérdida de área cristalina de los catalizadores con el incremento del tiempo de DP.

La evolución de los perfiles de TPR y los espectros IR con la variación del tiempo de DP tiene un comportamiento muy similar a los catalizadores soportados de Ni/SiO $_2$ (sílice de baja área específica $50\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) previamente estudiados (6, 15). Este comportamiento, posiblemente se debe a la estabilidad estructural de la zeolita-H β o bien a la presencia del aluminio en la estructura (relación molar SiO $_2$ /Al $_2$ O $_3$ =75), lo cual retarda la disolución de la sílice y, por consiguiente la formación de los filosilicatos. Por lo tanto, es posible que el mecanismo de reacción se lleve a cabo en buena medida en la superficie externa de la zeolita-H β .

A través de la microscopía electrónica de barrido (SEM) se aprecia que la distribución del níquel es razonablemente homogénea sobre las partículas de catalizador, es decir no existe una distribución multimodal. Por otro lado, la superficie del soporte forma agregados de partículas cuyo tamaño se incrementa con el tiempo de depósito-precipitación. Este

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

efecto sobre la superficie probablemente se debe al mecanismo de disolución de la sílice sobre la superficie externa del soporte.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las muestra secas Ni/H β obtenidas a diferente tiempo de DP ehace evidente la formación de estructuras filamentosas [17, 51], asignadas al filosilicato 1:1 de níquel tipo antigorita. La amplificación realizada sobre uno de los filamentos permite observar que éstos está compuestos por capas laminares. En las muestras reducidas sin calcinación las fotomicrografías presentan una distribución homogénea de las partículas de níquel metálico, sin embargo esta dispersión es más pobre a medida que se incrementa el tiempo de DP. Por otro lado, las fotomicrografías muestran también que bajo a las condiciones de reducción de los catalizadores Ni/H β no se llevó acabo la reducción total de las partículas de níquel, ya que de acuerdo a los perfiles TPR se requiere una temperatura aproximada de 600 °C para efectuar la reducción total del níquel soportado. También se observa que a partir de los filamentos emergen pequeñas partículas de níquel metálico. La medición de 300 partículas de níquel metálico sobre las fotomicrografía de cada uno de los catalizadores proporcionó información sobre el tamaño de las partículas metálicas y nos lleva a concluir que el menor tamaño del diámetro promedio de partícula en la muestras Ni/H β 1 (29.3 Å) se debe a que por lo menos 3.2 % peso del níquel se encuentra intercambiado, lo que es corroborado por los perfiles TPR de las muestras Ni/H β intercambiada (Figura II.14) y que el incremento del tamaño de las partículas de níquel con el tiempo de DP se debe a la reducción de cristales de NiO provenientes de la descomposición de una mayor cantidad de hidróxido de níquel turboestrátrático soportado en la zeolita-H β .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II.6 CONCLUSIONES PRINCIPALES

1. Las fases de Ni(II) soportadas sobre la zeolita-H β por depósito-precipitación son hidróxido de níquel turboestratocástrico y filosilicato 1:1 de níquel (50%-50 %).
2. El método de depósito-precipitación de níquel es altamente reproducible en cuanto a la cantidad de níquel depositada y es factible tener concentraciones de níquel en el intervalo entre 5 y 32 % peso en función del tiempo de DP.
3. Debido al mecanismo de disolución de la sílice durante el proceso de DP, las propiedades estructurales y cristalinas de la zeolita-H β se deterioran al depositar cargas de Ni por arriba de 5.4 % en peso. Sin embargo con valores inferiores del 5.4 % peso de níquel las propiedades cristalinas y estructurales de la zeolita-H β se preservan.
4. La fases de Ni(II) soportadas, en la zeolita-H β se encuentran localizadas principalmente pero no exclusivamente en la superficie externa de la zeolita.
5. Los estudios de caracterización de la zeolita-H β y de las muestras Ni/H β obtenidas a diferente tiempo de DP indican que la principal fuente de silicio para formar el filosilicato 1:1 de níquel se encuentra en la superficie externa de la zeolita.
6. En la muestra de Ni/H β 1 (tiempo de DP de 1h) se obtiene un tamaño de partícula del níquel con valores entre 9 y 66 Å sobre la superficie de la zeolita-H β . Sin embargo, al incrementar el tiempo de DP el diámetro promedio de las partículas de níquel aumenta de 29.3 a 44.2 Å debido al incremento de la cantidad de hidróxido de níquel soportado, que al reducirse promueve la formación de partículas mas grandes de Ni.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II.7 BIBLIOGRAFÍA

1. P. Génin, A. Delahaye-Vidal, F. Proteimer, F. Tekaiia, M. Figlarz, *J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 505 (1991).
2. A. Guinier, "Théorie et technique de la radiocristallographie", Dunod Eds., Paris, p 164 (1964).
3. J. Y. Carriat, M. Che, M. Kermarek, A. Decarreau, *Catal. Lett.*, **25**, 127 (1994).
4. T. Mizutani, Y. Fukushima, A. Okada, O. Kamigaito, *Bull. Chem. Jpn.*, **63**, 2094 (1990)
5. S. Le Bihan, J. Guenot, M. Figlarz, *C. R. Acad. Sci., (serie c)* **270**, 2131 (1970).
6. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* **101**, 7060 (1997).
7. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3ed edition, John Wiley and Sons Eds., New York (1978).
8. O. H. Ellestad P. Klæboe, E. E. Tucker, J. Songstad, *Acta Chem. Scan.*, **26**, (172) 1724 (1972).
9. D. Foster, D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc.*, 262 (1965).
10. H. Mondesir, Thèse, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay (1987).
11. V.C. Farmer, *The Infrared Spectra of Mineral*, V. C. Farmer Eds., London, p. 344 (1974).
12. M. Kermarec, J. Y. Carriat, P. Burattin. M. Che, *J. Phys. Chem.*, B **98**, 12008 (1994).
13. O. Clause, L. Bonneviot, M. Che, H. Dexpert, *J. Catal.*, **130**, 21 (1991)
14. L. A. M. Hermans, J. W. Geus, *Preparation of Catalysts II*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 3, B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, G. Poncelet, Eds., Elsevier, Amsterdam, p 113 (1979).
15. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.*, B **102**, 2722 (1998).
16. J. W. Geus, *Preparation of Catalysts III*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 16, G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs Eds., Elsevier, Amsterdam, p. 1 (1983)
17. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London and New York, 195-231 (1967).
18. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*, **41** 207-219 (1998).
19. B. C. Lippens, J. H. DeBoer, *J. Catal.*, **4**, 319 (1965).
20. R. M. Barrer, D. M. Macleod, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 980 (1954).
21. J. W. E. Coenen, *Preparación de catalizadores II*, Elsevier, Amsterdam, p. 89 (1979).
22. J. W. E. Coenen, *Appl. Catal.*, **54**, 65 (1989).
23. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.*, B **103**, 6171 (1999).
24. R. J. Cvetanovi, Y. Amenomiya, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **6**, 21 (1972).
25. N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones, B. D. Mcnicol, *Catal. Rev.*, **24** (2), 233 (1982).
26. R. C. Mackenzie Eds., *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, London and New York (1970).
27. Houalla, M. Delannay, F. Matsuura, I. Delmon, B. *Faraday Trans. 1* **76**, 2128 (1980).
28. Carriat, J. Y. Che, M. Kermarec, M. Verdaguer, M. Michalowics, *A. J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2059 (1998).
29. Clause, O, Benneviot, L, Che, M. *J. Catal.* **138**, 195 (1992).
30. A. Corma, V. Fornés, F. Melo, J. Pérez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, **32**, 632 (1987).
31. S. G. Hegde, R. Kumar, R. N. Bhat, P. Ratnasamy, *Zeolite*, **9**, 231 (1989)
32. E. Bourgeat-Lami, P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau, F. Fajula, *Appl. Catal.*, **72**, 139 (1991).

-
33. I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W. O. Parker, Jr., R. Millini, C. Perego, G. Bellussi, *J Phys. Chem.*, B 98, 4527(1994).
 34. A. Zecchina, C. O. Areán, *Chem. Society Reviews*, 187 (1996).
 35. G. L. Woolery, L. B. Alemany, R. M. Dessau, A. W. Chester, *Zeolite*, 6, 14 (1986).
 36. M. Huger, J. Kärger, H. Pfeifer, J. Caro, B. Zibrowius, M. Bülow, *J. Chem. Soc. Faraday, Trans.*, 1 83, 3429 (1987).
 37. J. Pérez-Pariante, J. Sanz, V. Fornés, A. Corma, *J. Catal.*, 124, 217 (1990).
 38. M. Trombetta, G. Busca, L. Storaro, M. Lenarda, M. Casagrande, A. Zambon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 3529-3537 (2000).
 39. F. Collignon, P. A. Jacobs, P. Grobet, G. Poncelet, *J. Phys. Chem.*, B 105, 6812 (2001).
 40. A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, J. C. Lavalley, *J. Phys. Chem.*, B 104, 286 (2000).
 41. R. Szostak, *Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification*; Van Nostrand Reihold: New York, 282-347 1989.
 42. E. M. Flanigen, Word, J. W.; *In Zeolite Chemistry and Catalysis ACS Monograph 171*; Rabo, J.A. Ed.; ACS Monograph 171 American Chemical Society: Washington, D. C., 80-284 1976
 43. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieve: Structure, Chemistry, and Use* John Wiley and
 44. H. Yang, Q. Xu, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93(8), 1675, (1997). Son: New York, p. 415 1974.
 45. X. Lui, J. Lin, J. M. Thomas, *Zeolite*, 12, 936 (1992)
 46. P. Fejes, I. Hannus, I. Kiricsi, *Zeolite*, 4, 73 (1984).
 47. R. J. M. J. Vogel, M. J. H. V. Kerkhoffs, J. W. Geus "Preparation of Catalysts IV, *Stud. Surf. Sci. Catal.* G. Poncelet, Eds., Elsevier, Amsterdam, p 1153 (1995).
 48. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.*, B 104, 10482 (2000).
 49. J. W. E. Coenen, *Appl. Catal.* 75, 193-223 (1991)
 50. O. Clause, Ph. D Thesis, Paris (1989).
 51. P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring "High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques" Oxford University Press p. 344 (1988).
 52. P. Burattin, Ph. D. Thesis, Paris (1994).
 53. J. T. Richardson, R. J. Debus, J. G. Crump, P. Desai, U. Sterwalder, T. S. Cale, *In Preparation of Catalysts II*, B. Delmon Eds., p. 131 Elsevier, Amsterdam, (1979).
 54. D. A. Blackmond, E. I. Ko, *Appl. Catal.*, 13, 49 (1984).
 55. A. Gil, A. Díaz, L. M. Gandía, M. Montes, *Appl. Catal.*, 109, 167 (1994).
 56. B. Siffer Mem. Ser. *Carte Geól. Alsace Lorraine*, 49, 853 (1985).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo III

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN
DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN DEL NÍQUEL
SOBRE LA ESTRUCTURA MESOPOROSA MCM-41**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III.1 INTRODUCCIÓN

El área específica de 800 a 1300 m².g⁻¹, el arreglo hexagonal cilíndrico de los poros y su gran diámetro (15-100 Å) hacen de estos materiales el centro de atención para diversas aplicaciones. Sin embargo, el mayor potencial de aplicación está enfocado a al uso como soportes o catalizadores para la conversión de grandes moléculas [1], química fina [2, 3], hidrogenación de aromáticos [4, 5], hidrodesulfuración [6] e hidrodesintegración de gasóleos de vacío [7].

Hasta ahora, hay relativamente pocas publicaciones [3, 8-10] y patentes [11-14] sobre níquel soportado sobre MCM-41. El método más empleado para soportar el níquel sobre los materiales mesoporosos es la impregnación con una solución que contenga una sal de níquel como nitratos [3], sulfatos [14], cloruros y aminas [15]. Con el método de impregnación se obtienen partículas de NiO de gran tamaño y baja dispersión. Otros métodos utilizados para la preparación de níquel soportado sobre MCM-41 son el intercambio iónico con NiCl₂ [11, 16] y soluciones de nitrato de níquel Ni(NH₃)₄(NO₃)₂ [15], así como la incorporación directa del Ni²⁺ durante la síntesis del soporte [14, 17]. La carga metálica es generalmente baja, (<5 % peso) pero en estudio recientes [18-20] se han soportado altas cantidades de níquel (10 % peso) en la MCM-41 por medio de impregnación, usando como precursor el citrato de níquel. En este trabajo se obtuvieron catalizadores con partículas de Ni(II) altamente dispersas, las cuales pudieron localizarse dentro de la estructura mesoporosa, conservándose el orden hexagonal de los poros cilíndricos. Sin embargo, hasta ahora no se conocen estudios sobre la preparación de catalizadores de níquel soportado sobre MCM-41 por el método de depósito-precipitación. Por ello resulta interesante extender el método de DP del níquel a los materiales mesoporosos, ya que con este método sería posible soportar altas cargas de níquel (≥ 20 % peso) logrando una alta dispersión homogénea de las especies activas.

Las propiedades texturales de MCM-41, un material mesoporoso ordenado, son diferentes a la zeolita-H β , ya que MCM-41 tiene mayor área específica, diámetro y volumen de poro, lo que permite una mejor difusión de moléculas de diámetros mayores, como las contenidas en destilados intermedio (turbosina, querosina y diesel) y gasóleos de carga a FCC. Su acidez es mucho más menor que los aluminosilicatos cristalinos, pero mayor que la sílice, lo que puede promover ciertas reacciones de interés industrial. Sin embargo, la estabilidad térmica y química de estos materiales es inferior que la zeolita-H β , por lo que su uso como soporte puede estar limitado a reacciones con temperaturas inferiores a 600 °C no obstante que retienen su estructura mesoporosa después de calcinarse a 900 °C por 12 h. Sin embargo, se colapsan cuando se tratan hidrotérmicamente a 600 °C [21]. El área específica de MCM-41 deberá favorecer una alta dispersión de las partículas de níquel, mejorando sus propiedades catalíticas y consecuentemente el desarrollo de un catalizador de mayor actividad respecto a los comerciales. La alta relación molar SiO₂/Al₂O₃ con la que se pueden preparar los materiales mesoporosos nos permite pensar que el método de depósito-precipitación desarrollado por Geus [22-24] pudiera extenderse a estos soportes para la preparación de catalizadores de níquel altamente dispersos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el presente trabajo dos estructuras mesoporosa MCM-41 fueron sintetizadas, una con 100 % de sílice (SiMCM-41) y otra con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$ (SiMCM-41). La síntesis con la relación anterior tiene la finalidad de comparar los resultados de caracterización y actividad catalítica con aquellos obtenidos previamente con la zeolita-H β . En este estudio, de manera similar, tratamos de combinar las ventajas del método de depósito-precipitación de metales con las excelente propiedades texturales de la MCM-41 para obtener catalizadores Ni/MCM-41, con alta actividad hidrogenante.

En esta parte del estudio, los puntos más relevantes de atención son:

- i. Determinar cómo se afectan las propiedades texturales y estructurales de SiMCM-41 y AlMCM-41 con el tiempo de depósito-precipitación de níquel
- ii. Determinar cuál es la fase principal de Ni(II) formada durante la DP sobre los materiales MCM-41
- iii. Cómo afecta el método DP del Ni(II) y la presencia del aluminio en la estructura de MCM-41.
- iv. Cómo es la dispersión de las partículas de níquel en función del tiempo de DP.
- v.Cuál es el efecto de la temperatura de reducción sobre la dispersión de las partículas metálicas de níquel.
- vi. Cuál es la actividad de los catalizadores Ni/MCM-41 en la reacción de hidrogenación del naftaleno a 200 °C.

III.2 SÍNTESIS DE SiMCM-41 Y AlMCM-41

La síntesis de los materiales se llevó a cabo en medio básico, de acuerdo al método siguiente:

III.2.1 Preparación de la estructura SiMCM-41: 18.5 g de hidróxido de tetraetil amonio (TEAOH) al 25 % se mezclaron con 18.5 g de Ludox al 40 % y 5.5 g de bromuro de cetiltrimetil amonio (CTABr) $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)\text{Br}$ disuelto en 16.5 g de agua desmineralizada. La muestra se agitó durante 30 minutos. Posteriormente, la mezcla fue transferida a un autoclave con recubrimiento de Teflón, incrementando la temperatura hasta 100 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C.min⁻¹. Alcanzada esta temperatura la muestra se mantuvo en condiciones hidrotérmicas durante 24 horas. El gel resultante tiene la composición química siguiente: $\text{SiO}_2:0.33\text{TEOH}:0.12\text{CTAB}:20\text{H}_2\text{O}$. El producto se filtró y mezclando con una solución preparada con 2.6 mL de H_2SO_4 en 1 litro de etanol, manteniéndose a reflujo durante 3 h. A continuación se filtró y se secó la muestra a 110 °C durante 24 h. La calcinación se llevó a cabo con un flujo de 25 mL.min⁻¹ de N_2 de temperatura ambiente hasta 550 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C.min⁻¹. Después se mantuvo el flujo de 25 mL.min⁻¹ de aire durante un lapso de 6 horas.

III.2.2 Preparación de la estructura AlMCM-41: Se prepararon tres soluciones A, B, C, de la siguiente manera. Para la solución A se disolvieron 0.130 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en 0.4 mL de agua desmineralizada y se agregó 0.126 g de NaOH manteniéndose en agitación durante 20 min. En la solución B se mezclaron 9.26 g de hidróxido de tetraetil amonio (TEAOH) al 25 % con 9.26 g de Ludox al 40 %. En la solución C

se disolvieron 11 g de (CTABr) con 16.5 g de agua desmineralizada manteniéndose en agitación durante 20 min. Las soluciones A y B se mezclaron y a la mezcla resultante se le incorporó la solución C manteniéndose en agitación por un periodo de 30 min. La mezcla homogénea obtenida fue transferida a un autoclave con Teflón, en donde se mantuvo a 100 ° por 24 h sin agitación. El producto resultante tuvo la siguiente composición $\text{SiO}_2:0.013\text{Al}_2\text{O}_3:0.026\text{Na}_2\text{O}:0.12\text{CTABr}:18\text{H}_2\text{O}$. La eliminación del CTABr y la calcinación se realizó a las mismas condiciones de reflujo, temperatura y flujo de N_2 y aire que el párrafo anterior.

III.3 DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN DE NÍQUEL SOBRE SiMCM-41 Y AlMCM-41

Los catalizadores Ni/SiMCM-41 y Ni/AlMCM-41 fueron preparados de acuerdo al siguiente método: se preparó 250 mL de una solución de nitrato de níquel (0.14M) y ácido nítrico (.02 M). Esta solución se dividió en dos partes: 40 mL fueron utilizados para disolver la urea (6.3 g) a temperatura ambiente y 210 mL se mezclaron con 1.9 g de SiMCM-41 o AlMCM-41 en un recipiente termostataado (Figura I.15). La suspensión se agitó magnéticamente a 1000 r.p.m. y se incrementó la temperatura a 70 °C. En seguida, se agregó la urea disuelta en la solución restante y se incremento la temperatura de 70 a 90 °C en un lapso de 3 min. Las muestras Ni/AlMCM-41 fueron obtenidas con un tiempo de DP de 1 a 4 h. y las muestras Ni/SiMCM-41 fueron obtenidas con tiempos de DP de 1 y 2 h. A continuación, la suspensión se enfrió a 15 °C y se filtró. El sólido filtrado se agregó a un vaso de precipitado con 20 mL de agua destilada a una temperatura entre 50 y 60 °C se mantuvo con agitación magnética durante 10 min. Este último paso se repitió dos veces con objeto de eliminar iones del precipitado. Finalmente, las muestras previamente lavadas se secaron a 100 °C durante 24 h y se rotularon como Ni/SiMCM-41x o Ni/AlMCM-41x donde x es el tiempo de DP en horas.

III.4. CARACTERIZACIÓN DEL Ni SOPORTADO SOBRE AlMCM-41 Y SiMCM-41 A DIFERENTE TIEMPO DE DP

III.4.1 EVOLUCIÓN DE LA CURVA-pH

La Figura III. 1 muestra la evolución del pH y la concentración de níquel durante la depósito-precipitación de la fase Ni(II) sobre AlMCM-41 y SiMCM-41 a partir de una solución homogénea de nitrato de níquel por hidrólisis de la urea a 90 °C. La evolución de la curva de pH en función del tiempo de DP muestra un comportamiento muy similar a la de los estudios realizado en la preparación de catalizadores de Ni/SiO₂ [23-25]. A medida que hay una mayor generación de iones hidroxilos por hidrólisis de la urea se genera un incremento de pH alcanzando un valor máximo, y en este punto empieza la formación de un núcleo crítico, y la velocidad de consumo de iones hidroxilo es momentáneamente mayor que los generados por la hidrólisis de la urea lo que provoca una disminución del pH. Posteriormente, el pH se mantiene prácticamente constante al formarse un núcleo estable, equilibrándose la velocidad de consumo de iones hidroxilo con los producidos. El crecimiento de la fase de Ni(II) se forma al incidir núcleos pequeños sobre el núcleo estable. Un análisis detallado de las curvas de pH contra tiempo permite observar que la curva de pH para las muestras Ni/SiMCM-4 se desplazan a un menor tiempo de DP y

disminuyen ligeramente con respecto a los de las muestra Ni/AlMCM-41. La única diferencia entre las muestras es la presencia del aluminio en la estructura del soporte; es muy posible que el aluminio puenteado en la red del sólido retrase la disolución de la sílice de la estructura mesoporosa y, por lo tanto el menor consumo de hidroxilo de la solución causa mayores valores de pH localmente lo que induciría a la precipitan del hidróxido de níquel con estructura turboestrática sobre el soporte.

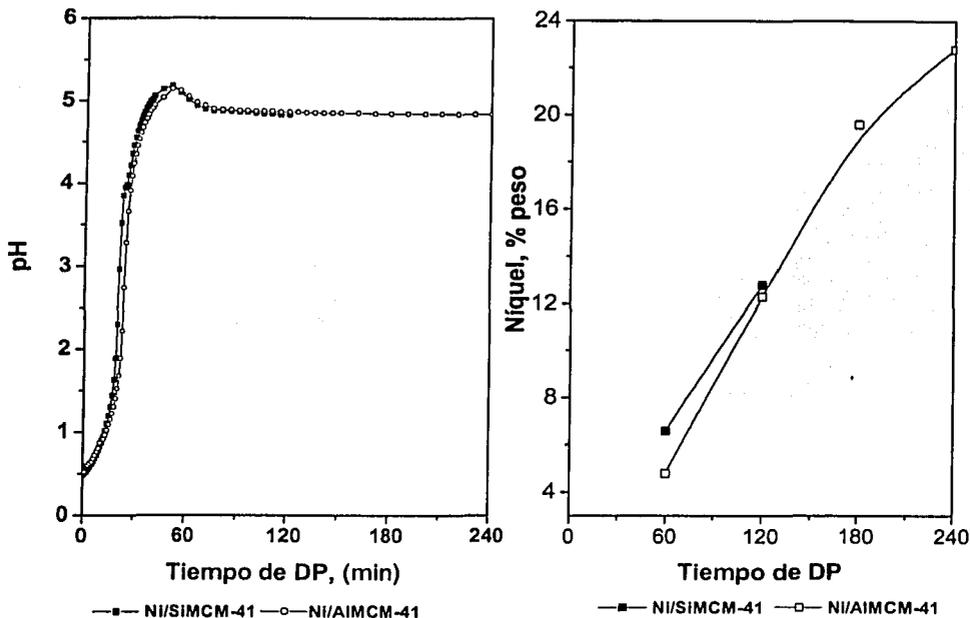


Figura III.1. Evolución del pH durante la depósito-precipitación de níquel sobre AlMCM-41 y SiMCM-41.

III.4.2. CAMBIOS DE LAS PROPIEDADES TEXTURALE DE LAS MUESTRAS Ni/AlMCM-41 Y Ni/SiMCM-41 CON EL TIEMPO DE DP

MCM-41 presenta una isoterma de adsorción-desorción de N_2 de tipo IV, con tres etapas bien definidas en el ciclo de histéresis [40]: (i) un incremento lento de nitrógeno adsorbido a presiones relativas bajas (0.05-0.27) que corresponde a la adsorción de N_2 sobre las paredes de los poros (monocapa); (ii) un cambio pronunciado de la pendiente a presiones relativas intermedias (0.25-0.37) indica la condensación capilar de N_2 dentro del mesoporo; (iii) una región plana, con una ligera inclinación a presiones relativas altas (0.37-1) indica la adsorción de N_2 en las multicapas de la superficie externa del material mesoporoso. La Figura III.2 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores Ni/AlMCM-41 obtenidos a diferente tiempo de DP. Los cambios son evidentes en la rama de desorción en donde se forma un hombro cuya amplitud se

TESIS CON
 FALLA DE CONTEN

incrementa con el tiempo DP. Este comportamiento, de acuerdo a la literatura [26-28] sugiere la remoción de condensado entre el espacio de placas paralelas con una expulsión rápida del nitrógeno, produciendo el hombro en la rama de desorción. Este tipo de isoterma es del tipo B [26, 27] o H3 [28]. Los resultados indican la probable formación de estructuras laminares en la superficie de MCM-41 (posiblemente filosilicato 1:1 de níquel o hidróxido de níquel con estructura turboestrática). Por otro lado, el punto de inflexión en $P/P_0 = 0.25$ en el soporte AIMCM-41, característico de los materiales mesoporosos, desaparece después de un tiempo de DP de 2 h, lo que indica un cambio de la estructura mesoporosa del material. Este fenómeno puede estar asociado a la disolución parcial de la sílice de las paredes de los poros del soporte debido probablemente a la formación del filosilicato 1:1 de níquel. También se observan cambios en el diámetro de poro durante el proceso de DP en la muestras Ni/AIMCM-41-1 disminuyendo ligeramente y en los catalizadores Ni/AIMCM-41-2, Ni/AIMCM-41-3 y Ni/AIMCM-41-4 aumenta. Estos resultados posiblemente sean esperados puesto que a mayor tiempo de DP el níquel puede ser soportado en las paredes del poro o haya una destrucción parcial de la estructura mesoporosa original, causando la formación de una nueva fase con poros más grande.

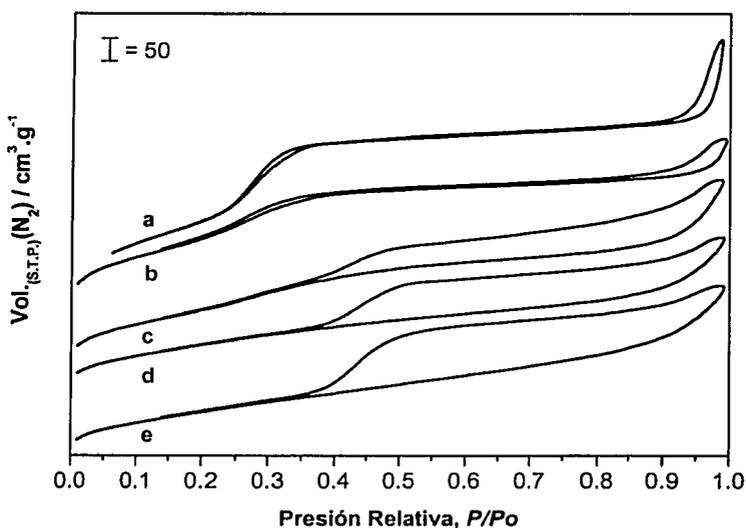
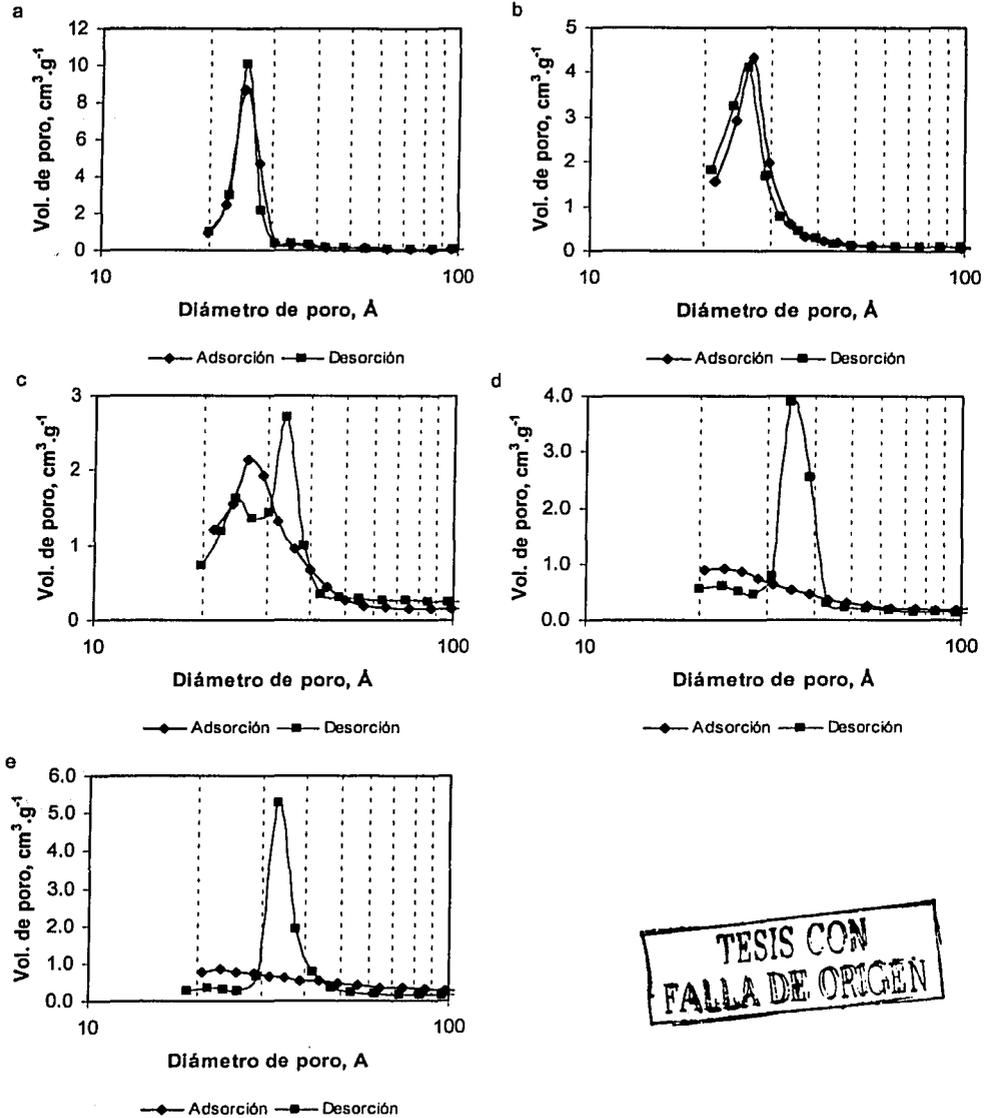


Figura III.2: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 (a) AIMCM-41; (b) Ni/AIMCM-41-1; (c) Ni/AIMCM-41-2; (d) Ni/AIMCM-41-3; (e) Ni/AIMCM-41-4.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La Figura III.3 presenta la variación del volumen de poro en función del diámetro de poro del soporte AIMCM-41 y los catalizadores obtenidos a diferente tiempo de DP. Conforme se incrementa el tiempo de DP el volumen adsorbido disminuye y el diámetro de poro se desplaza hacia valores mayores.-



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura III.3. Volumen de poro en función del diámetro de poro de soporte y catalizadores: (a) AIMCM-41; (b) Ni/AIMCM-41-1; (c) Ni/AIMCM-41-2; (d) Ni/AIMCM-41-3; (e) Ni/AIMCM-41-4.

La Figura III.4 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras SiMCM-41, Ni/SiMCM-411 y Ni/SiMCM-412. Al comparar el ciclo de histéresis con el de la Figura III.3 se observa un comportamiento similar, sin embargo, el hombro es más intenso debido a la mayor cantidad de la fase Ni(II) soportada mientras que el diámetro de poro cambia a valores mayores.

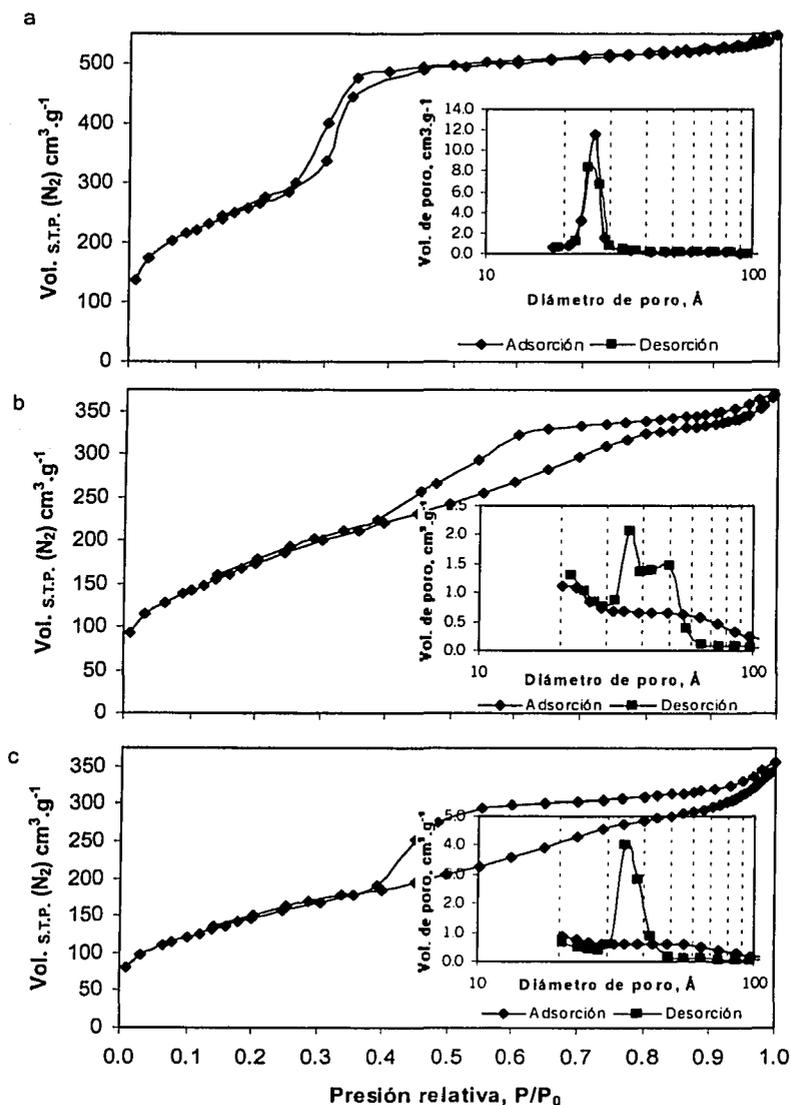
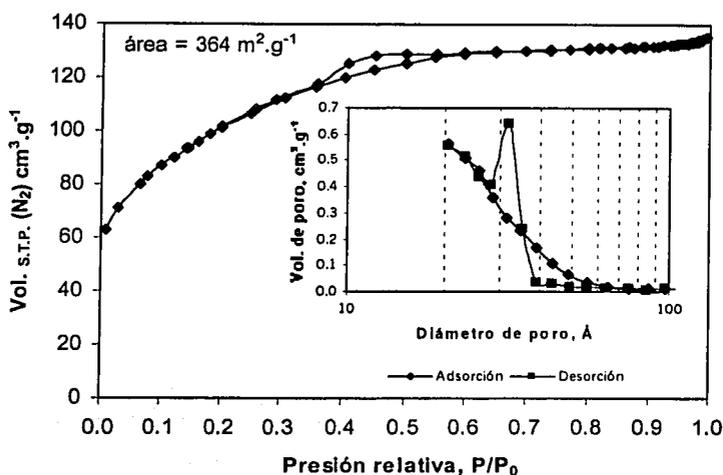


Figura III.4. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras (a) SiMCM-41; (b) Ni/SiMCM-41-1; (c) Ni/SiMCM-41-2.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

La Figura III.5 presenta las isothermas de adsorción-desorción del filosilicato 1:1 de níquel sintetizado a 150 °C. El ciclo de histéresis es del tipo B o H3 y presenta un hombro característico de las estructuras laminares. La desorción del nitrógeno sería súbita ya que la distancia entre las láminas es aproximadamente 30 Å, valor que coincide la literatura [45].

El área específica calculada tomando como referencia el área del filosilicato 1:1 de níquel y la variación de la carga metálica de los catalizadores en función del tiempo de DP indican que no se tiene pérdida del área superficial ya que los valores calculados son muy cercanos aquellos determinados por el método BET, tomando como base de cálculo un gramo de soporte (AlMCM-41 y SiMCM-41) lo que indica que la pérdida de área se debe a la concentración de las fases de Ni(II) soportadas. La Tabla III.1 Muestra los resultados del cálculo (apéndice B2)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura III.5. Isothermas de adsorción-desorción y diámetro de poro del 1:1 filosilicato de níquel sintetizado a 150 °C

Tabla III.1 Propiedades texturales de los soportes y catalizadores preparados.

Ad = Adsorción De = Desorción	Al MCM- 41	Ni/AlMCM-41				Si MCM- 41	Ni/SiMCM- 41	
		1	2	3	4		1	2
Tiempo de DP								
Ni % peso		4.8	12.3	19.1	22.6		6.6	12.8
Área superficial, m ² .g ⁻¹	1012	788	651.4	557	537	1050	637	538
Área calculada m ² .g ⁻¹ (c)		911	964	943	1072		987	984
Diámetro de poro, Å	32.0	31.5	42.3	44.2	47.1	27.0	35.5	38.9
Vol. de poro de Ad, cm ³ .g ⁻¹	1.15	0.75	0.79	0.70	0.67	0.881	0.57	0.52
Vol. de poro de De, cm ³ .g ⁻¹	1.18	0.77	0.78	0.74	0.70	0.906	0.62	0.58

(c) Cálculo por gramo de soporte asumiendo que la cantidad de 1:1 filosilicato e hidróxido de níquel se encuentran en la proporción estimada a partir de la deconvolución de los termogramas de TPR (ver anexo 2).

III.4.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD) DE LAS MUESTRAS AIMCM-41 Y SiMCM-41 A DIFERENTE TIEMPO DE DP

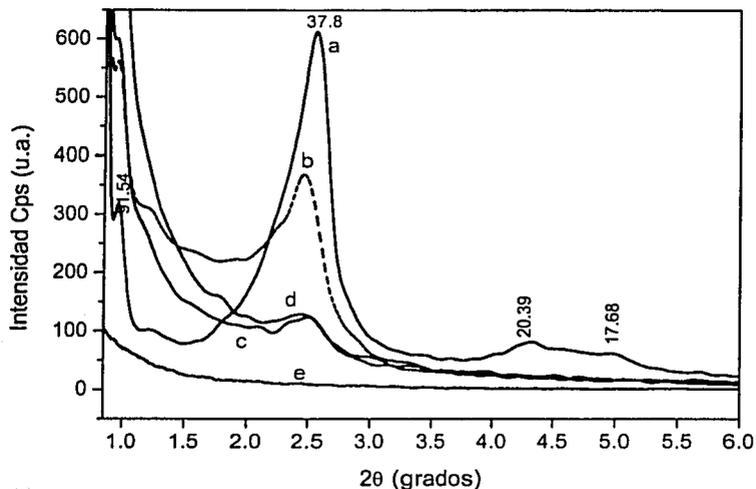
III.4.3.1. DIFRACTOGRAMAS EN ÁNGULO BAJO ($= 10 < 2\theta < 6^\circ$)

De acuerdo a la literatura [1, 2], MCM-41 presenta cuatro reflexiones en la región $d_{100} = 39.8 \text{ \AA}$, $d_{110} = 22.9 \text{ \AA}$, $d_{200} = 19.8 \text{ \AA}$ y $d_{210} = 14.9 \text{ \AA}$. Kresge y sus colaboradores [1, 2] asignaron estos picos a unidades de celda hexagonal $a_0 \approx (2d_{100} / \sqrt{3})$ que representan el arreglo uniforme de los poros característicos de la MCM-41. Dado que el orden lo da el arreglo hexagonal poroso, la posición de las reflexiones no varía en función del diámetro. Los parámetros experimentales de celda y la distancia interplanar de los soportes AIMCM-41 y SiMCM-41 son presentados en la Tabla III.2.

Tabla III.2 Resultados de los difractogramas obtenidos por XDR de los soportes AIMCM-41 y SiMCM-41 calcinadas.

Muestra calcinadas	Rel. molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	d_{100} (Å)	d_{110} (Å)	d_{200} (Å)	Celda unitaria a_0 , Å	Espesor de pared, (Å) $t_0 = a_0 \cdot d$
AIMCM-41	75	37.8	20.39	17.68	44.5	12.5
SiMCM-41	∞	38.85	21.46	18.55	46.0	17.9

La Figura III.6 muestra los difractogramas en ángulo bajo del soporte AIMCM-41 y catalizadores Ni/AIMCM-41 obtenidas con tiempos de DP de 1 a 4 horas. En esta figura se puede apreciar, una pérdida del ordenamiento hexagonal de los catalizadores con el incremento del tiempo de DP ya que la intensidad de los picos correspondientes a las reflexiones $d_{100} = 37.8 \text{ \AA}$, $d_{110} = 20.39 \text{ \AA}$ y $d_{200} = 17.66 \text{ \AA}$ disminuye o prácticamente desaparece. Estos resultados muestran claramente, que ocurre un deterioro en el orden del arreglo poroso probablemente debido al consumo del SiO₂ de las paredes para la formación de los hidrosilicatos de níquel en el soporte.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura III.6. Difractograma obtenido en ángulo bajo de las muestras (a) AIMCM-41; (b) Ni/MCM 41-1; (c) Ni/AIMCM-41-2; (d) Ni/AIMCM-41-3; (e) Ni/AIMCM-41-4.

La Figura III.7 presenta el difractograma del soporte SiMCM-41 y las muestras Ni/SiMCM-41 con tiempo de DP de 1 y 2 h. Al comparar los difractogramas de los catalizadores Ni/AlMCM-41-1 y Ni/SiMCM-41-2 con el mismo tiempo de DP (1 y 2 h), se observa que el deterioro del ordenamiento es más severo en los catalizadores Ni/SiMCM-41-1 y Ni/SiMCM-41-2 debido probablemente a que la presencia del aluminio en la red forma una estructura más estable lo que retarda el proceso de disolución de la sílice para la formación de filosilicato 1:1 de níquel.

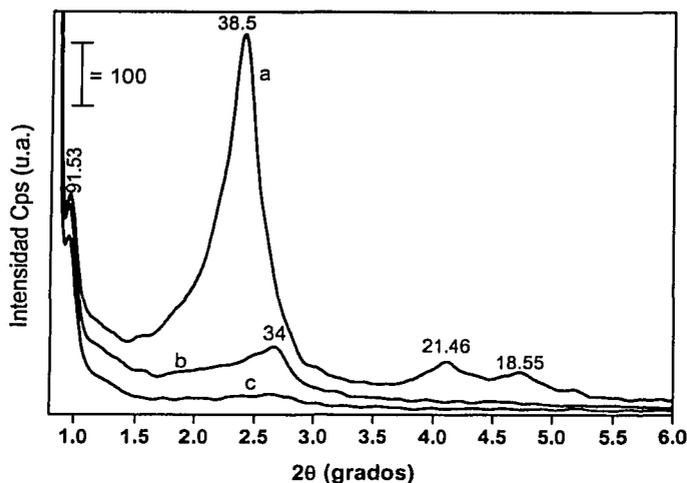


Figura III.7. Patrón de difracción DRX en ángulo bajo de las muestras: (a) SiMCM-41; (b) Ni/SiMCM-411; (c) Ni/SiMCM-412.

III.4.3.2. DIFRACTOGRAMAS EN EL INTERVALO ($\neq 0 < 2\theta < 70^\circ$)

Figura III. 8 muestra los difractogramas de las muestras AlMCM-41 y Ni/AlMCM-41 obtenidas a tiempo de DP de 1 a 4 h. El soporte presentan únicamente un pico amplio asignado a sílice amorfa [42] en el intervalo de $2\theta = 15-35^\circ$ con una distancia interplanar de 4.08 Å. En el catalizador Ni/AlMCM-41 obtenido a diferente tiempo de DP muestra dos nuevas reflexiones en $2\theta = 33.87$ y 60.209° con distancias interplanares de 2.644 y 1.536 Å respectivamente. También se puede apreciar que a medida que se incrementa el tiempo de DP, en la muestra Ni/AlMCM-414, aparece un pico amplio en $2\theta = 12.4^\circ$ con distancia interplanar $d = 7.115$ Å y otro en $2\theta = 23.38^\circ$ con distancia interplanar $d = 3.8$ Å. Estos picos se han atribuido a las reflexiones 001 del hidróxido de níquel (Figura II.1) y 002 del filosilicato 1:1 de níquel pobremente cristalizado [42]. Esta última reflexión es perceptible en el filosilicato 1:1 de níquel sintetizado a 25 y 150 °C (Figura II.3). Así pues, el patrón de difracción indica que las muestras Ni/AlMCM-41 se tiene una mezcla de hidróxido de níquel α -Ni(OH)₂ y filosilicato 1:1 de níquel mal cristalizado.

La Figura III.9 muestra los difractogramas equivalentes a los anteriores pero para las muestras sin aluminio. Se observa que en los difractogramas de las muestras Ni/SiMCM-411 y Ni/SiMCM-412 aparecen nuevamente los picos asimétricos mencionados en $2\theta = 34$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

y 60° con distancias interplanares de 2.6 y 1.54 Å, atribuidas tanto a las reflexiones bidimensionales 10 y 11 del hidróxido de níquel turboestratigráfico [42] (Figura II.2); así como a las reflexiones 13-20 y 06-33 del filosilicato 1:1 de níquel [42] (Figura II.4).

La intensidad de las reflexiones es mayor que en las de Ni/SiMCM-41, que en las muestras con aluminio Ni/AlMCM-41. Esto apoya la idea de que la presencia del aluminio en la estructura del material retarda la disolución de la sílice por lo tanto la formación de los hidrosilicatos de níquel.

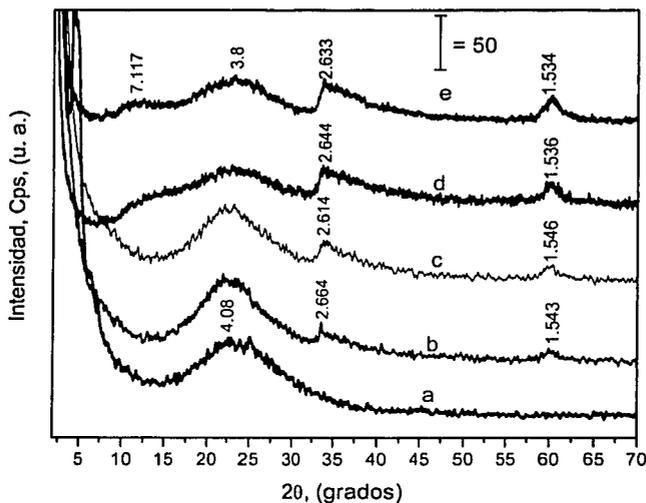


Figura III.9. Difractograma obtenido para las muestras (a) AIMCM-41; (b) Ni/AlMCM-41-1 (c) Ni/AlMCM-41-2; (d) Ni/AlMCM-41-3; (e) Ni/AlMCM-41-4.

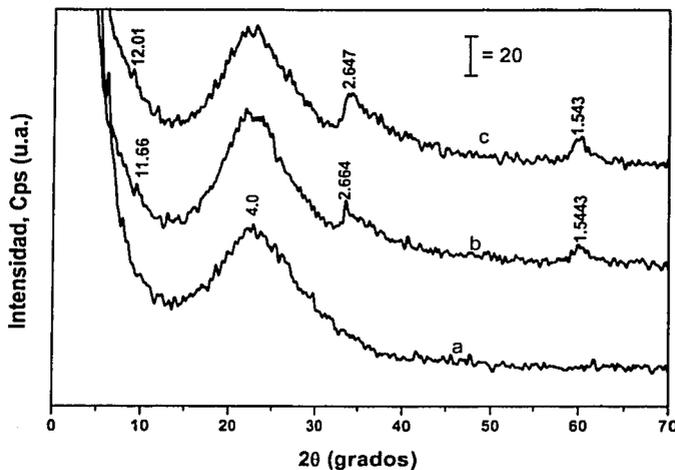


Figura III.10. Difractograma obtenido para las muestras (a) SiMCM-41; (b) Ni/SiMCM-41-1; (c) Ni/SiMCM-412.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

III.4.4. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LAS MUESTRAS Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41

Mediante esta técnica es posible obtener información de las fases de Ni(II) reducibles haciendo una comparación con patrones y datos de la literatura, presentes en un material sólido. La Figura III. 11 exhibe los perfiles de TPR de las muestras Ni/AlMCM-41 obtenidos a diferente tiempo DP. Todos los termogramas presentan un pico asimétrico en 391 °C que corresponde a la reducción del hidróxido de níquel turboestrático [45] y dos picos más en 489 y 566 °C asignados a la reducción del filosilicato 1:1 de níquel [36, 42, 45]. Con el incremento del tiempo de DP los dos últimos picos se desplazan a mayor temperatura probablemente por una mayor cristalinidad del filosilicato 1:1 de níquel. Al llevar acabo la deconvolución de los termogramas para separar las contribuciones del hidróxido y del filosilicato 1:1 de níquel se observa que el área correspondiente al hidróxido de níquel se incrementa de 20 al 34 % con el tiempo de DP. En la Figura III. 11 se muestra los perfiles TPR de las muestras Ni/SiMCM-41-1 y Ni/SiMCM-41-2. Las muestras presentan un pequeño hombro a 386 °C asignado a hidróxido de níquel, el valor de área bajo la curva correspondiente a este hombro es del 8 % por lo que se infiere que posiblemente que el mecanismo de disolución de la sílice tiene un comportamiento más similar a los catalizadores de níquel soportados en sílice de alta área ya que la fase de Ni(II) es principalmente filosilicato 1:1 de níquel. También se puede observar un pico amplio aproximadamente en 476 °C y un hombro asimétrico aproximadamente en 578 °C atribuido al filosilicato 1:1 de níquel. A medida que se incrementa el tiempo de DP los picos se desplazan a mayor temperatura. Al comparar las deconvoluciones de los termogramas de los catalizadores Ni/AlMCM-41-1, Ni/AlMCM-41-2 (Figura III. 12 a y c) con los de Ni/SiMCM-41-1, Ni/SiMCM-41-2 (Figura III. 12 b y d) se observa que el área asignada para el hidróxido de níquel es mayor para los primeros (24 contra 8 %). De hecho, el resultado está de acuerdo con la hipótesis de que el aluminio retarda la disolución de la sílice, ya que de esta manera en las muestras con aluminio los grupos hidroxilo producidos por la hidrólisis de la urea reaccionan con el níquel en la solución formando una mayor cantidad de Ni(OH)₂ por lo que el aluminio tiene un efecto importante en el tipo de fase de Ni(II) soportada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

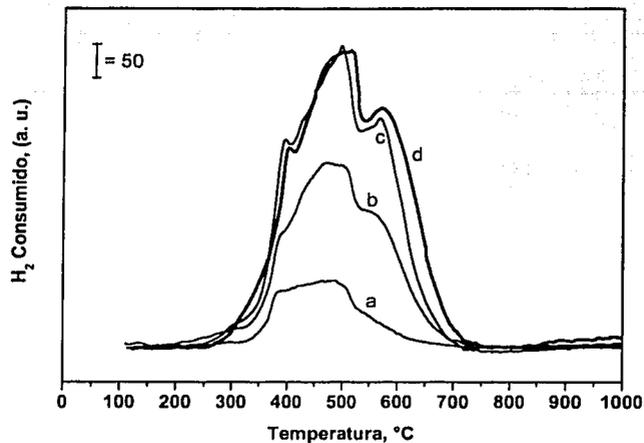


Figura III.11. Perfiles TPR de las muestras (a) Ni/AlMCM-41-1; (b) Ni/AlMCM-41-2; (c) Ni/AlMCM-41-3; (d) Ni/AlMCM-41-4.

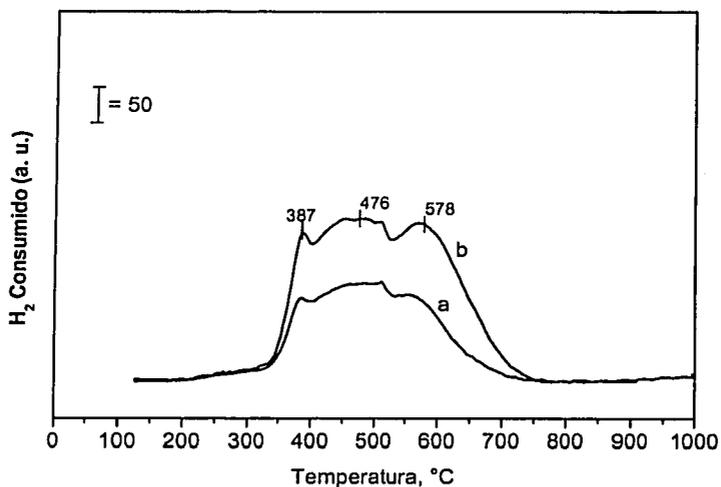


Figura III.12. Deconvolución de los picos de reducción de las muestras: (a) Ni/AlMCM-41-1; (b) Ni/SiMCM-41-1; (c) Ni/AlMCM-41-2; (d) Ni/SiMCM-412

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

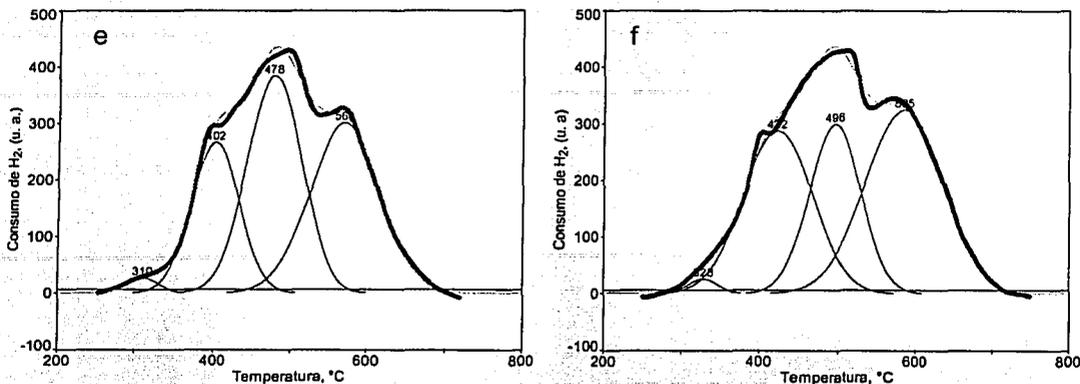


Figura III.12. Deconvolución de los picos de reducción de las muestras (e) Ni/AlMCM-41-3; (f) Ni/AlMCM-41-4.

En el apéndice B2 se calcula el porcentaje de área bajo la curva para cada uno de los picos de reducción

En resumen, la reducción a temperatura programada (TPR) revela:

- La presencia en todos los catalizadores Ni/AlMCM-41, de una fase soportada del tipo hidróxido de níquel con estructura turboestrática el que reduce en 298-391 °C.
- La presencia mayoritaria de una fase de Ni(II) del tipo filosilicato 1:1 de níquel, a la que corresponde de 66 al 76 % del área de los picos de reducción.
- Que la presencia del aluminio en la estructura del material tiene dos efectos importantes: (i) retarda el proceso de disolución de la sílice originando un aumento en la proporción del hidróxido de níquel con estructura turboestrática; (ii) provoca una interacción más fuerte metal-soporte desplazando los picos de reducción del filosilicato 1:1 de níquel a temperaturas mayores.

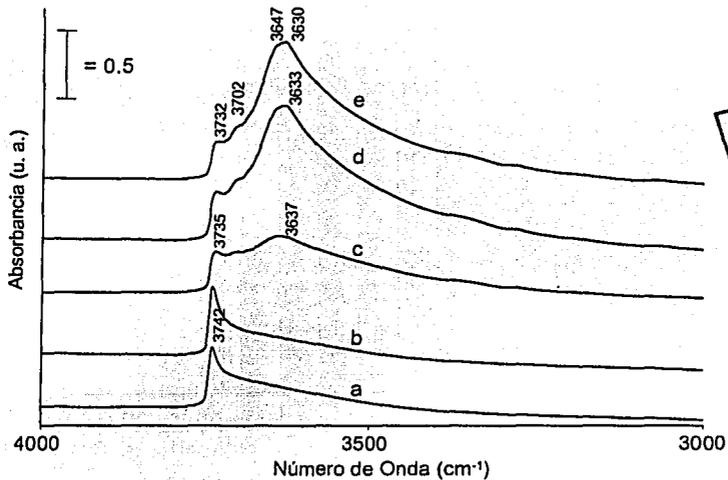
III.4.5. ESPECTROSCOPIA IR PARA SOPORTES AlMCM-41, SiMCM-41 Y CATALIZADORES Ni/AlMCM-41 Y Ni/SiMCM-41 OBTENIDAS A DIFERENTE TIEMPO DE DP

III.4.5.1 REGIÓN DE GRUPOS HIDROXILO.

El análisis del espectro infrarrojo en la región de hidroxilo, puede aportar información valiosa sobre la naturaleza de las fases presentes, ya que cada fase presenta diferencia en la frecuencia de vibración de sus grupos OH característicos. También, puede obtener información por las perturbaciones que sufren los grupos hidroxilo del soporte al interaccionar con las fases soportadas. La Figura III. 13 presenta el espectro IR en la región de los grupos hidroxilo del soporte AlMCM-41 y Ni/AlMCM-41 obtenida con tiempo de DP de 1 a 4 h, después de ser evacuadas a 350 °C. El espectro de Ni/AlMCM-41 presenta un pico intenso a 3742 cm^{-1} que corresponde a los grupos silanoles libres (sitios aislados o

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

partículas terminales). A medida que se incrementa el tiempo de DP la intensidad de la banda a 3742 cm^{-1} disminuye y aparecen dos nuevas bandas: una aguada aproximadamente 3732 cm^{-1} y otra más pequeña a 3702 cm^{-1} . La primera puede ser asignada a los grupos silanoles localizados dentro de los poros de la estructura mesoporosa (silanoles que interactúan a través de enlaces de hidrógeno) mientras que la segunda (3702 cm^{-1}), de acuerdo a lo reportado en la literatura [33] puede ser asignada a defecto de los grupos silanoles o a mesoporos de bajo diámetro. Apparently, these defects could result from the destruction that occurs on Si-O-Al or Si-O-Si in the mesoporous structure during DP or well to structural defects provoked by nickel. Also in Figure III.14 it can be observed a broad band at 3637 cm^{-1} that at longer DP times ($\geq 3\text{ h}$) splits into a band with two maxima located at 3647 and 3630 cm^{-1} these bands correspond to 1:1 and hydrous silicate 2:1 of nickel [29, 34]. Until now it is the first time that the hydrous silicate 2:1 of nickel is mentioned as another phase supported on AIMCM-41 that has been detected only by this technique.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura III.13. Espectro IR de las muestras (a) AIMCM-41; (b) Ni/AIMCM-41-1; (c) Ni/AIMCM-41-2; (d) Ni/AIMCM-41-3; (e) Ni/AIMCM-41-4.

In Figure III. 14 is presented the IR spectrum of the support SiMCM-41 and the samples Ni/SiMCM-411 and Ni/SiMCM-412 after evacuating them at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. The support SiMCM-41 presents two bands, one at 3742 cm^{-1} that decreases its intensity with the increase of the DP time and another broad band at 3674 cm^{-1} that develops two maxima at 3647 and 3629 cm^{-1} which are more intense than Ni/AIMCM-41 assigned to 1:1 and hydrous silicate 2:1 of nickel [29, 34].

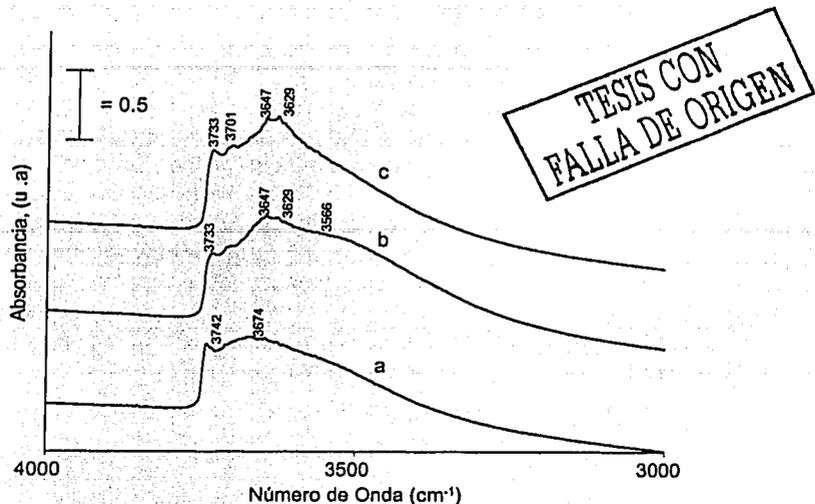


Figura III.14. Espectro IR de las muestras (a) SiMCM-41; (b) Ni/SiMCM-41-1; (c) Ni/SiMCM-41-2 evacuadas a 300 °C.

III.4.5.2 REGIÓN FUNDAMENTAL.

Para confirmar la presencia de los filosilicatos de níquel en las muestras es necesario analizar el espectro IR en la región fundamental, donde aparecen las vibraciones correspondientes $\delta(\text{OH})$ y $\nu(\text{Si-O})$. Típicamente, las bandas de vibración para $\delta(\text{OH})$ del hidróxido de níquel aparecen en el rango $620\text{-}654\text{ cm}^{-1}$, dependiendo del grado de cristalización de las fases de Ni(II) soportadas [46]. En contraste, la vibración δ_{OH} asociada al filosilicato 1:1 de níquel aparece en 670 cm^{-1} . Existen otras bandas características del filosilicato 1:1 de níquel en el intervalo de $1000\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ y son asignadas a las vibraciones de estiramiento $\delta_{\text{Si-OH}}$ [29, 34].

La Figura III. 15 muestra el espectro IR de las muestras Ni/AlMCM-41 obtenidas en pastilla con KBr en el rango $450\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. La muestra Ni/AlMCM-41-1 exhibe un espectro similar al soporte puro. En las muestras con tiempos de DP \geq de 2 h aparecen dos nuevas bandas a 639 y 671 cm^{-1} asignadas al hidróxido de níquel turboestrático y al filosilicato 1:1 de níquel respectivamente. La banda ν_{OH} a 800 cm^{-1} es característica del silicio en la red, disminuye drásticamente con el incremento del tiempo de DP. Adicionalmente, hay un hombro en 1005 cm^{-1} el que es más evidente con el incremento del tiempo de DP, y que no deja la menor duda de la presencia del filosilicato 1:1 de níquel. La banda en el soporte a 1077 cm^{-1} asignada a la vibración de estiramiento $\delta_{\text{Si-O}}$ desarrolla dos máximos en 1062 y 1093 cm^{-1} con el incremento del tiempo de DP y son asignadas al filosilicato 1:1 de níquel pobremente cristalizado [29, 34, 35]. En esta figura también se observa un banda débil en 2189 cm^{-1} , la que es atribuida a la presencia de aniones isocianato (NCO).

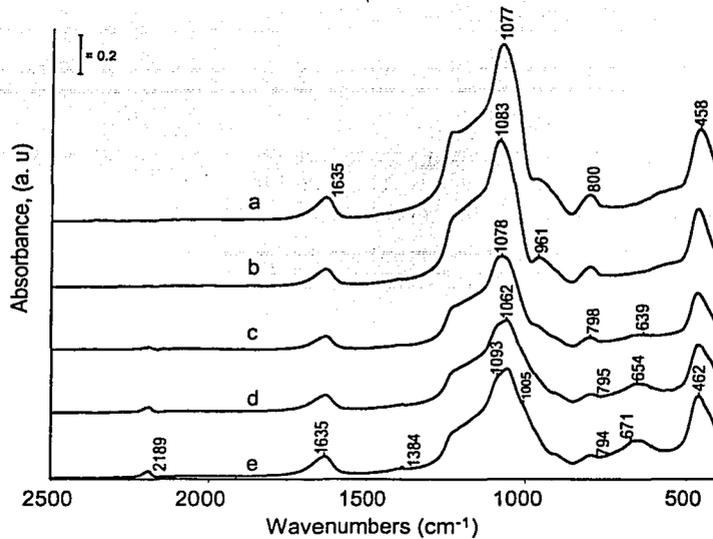
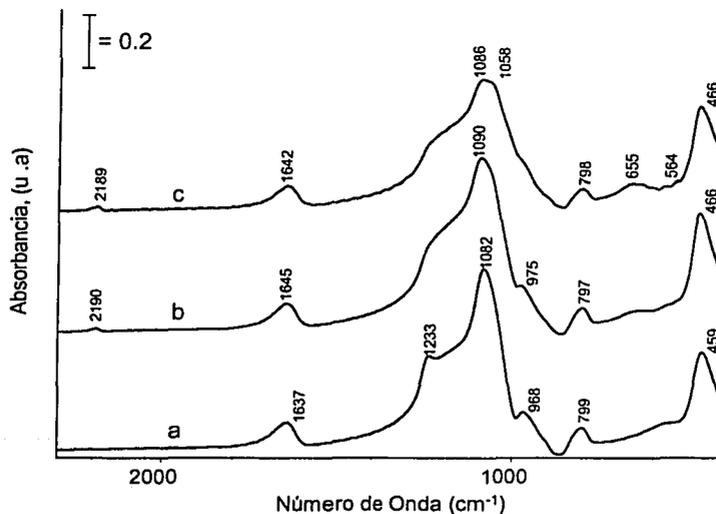


Figura III.15. Espectro IR del soporte y muestras (a) AIMCM-41; (b) Ni/AlMCM-41-1 (c) Ni/AlMCM-41-2; (d) Ni/AlMCM-41-3; (e) Ni/AlMCM-41-4.

En la Figura III. 16 se muestra el espectro IR del soporte SiMCM-41 y las muestras Ni/SiMCM-411, Ni/SiMCM-412. El comportamiento es muy similar al de las muestras que contienen aluminio. Sin embargo, en este caso las bandas correspondientes al hidróxido y filosilicato 1:1 de níquel aparecen en menor tiempo de DP (1 h) lo que probablemente indique que el consumo de la sílice en la estructura es más rápido en ausencia del aluminio.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura III.16. Espectro IR de las muestras (a) SiMCM-41; (b) Ni/SiMCM-411; (c) Ni/SiMCM-412.

III.4.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA

III.4.6.2. FOTOMICROGRAFIAS DE LAS MUESTRAS SECAS

La Figura III.17 presenta las imágenes de las muestras secas Ni/AlMCM-41 en función del tiempo de DP. Se puede observar la formación de filamentos cuya población se incrementan con el tiempo de DP. Este tipo de filamentos están reportados en la literatura como filosilicato 1:1 de níquel tipo nepouite [32, 36].

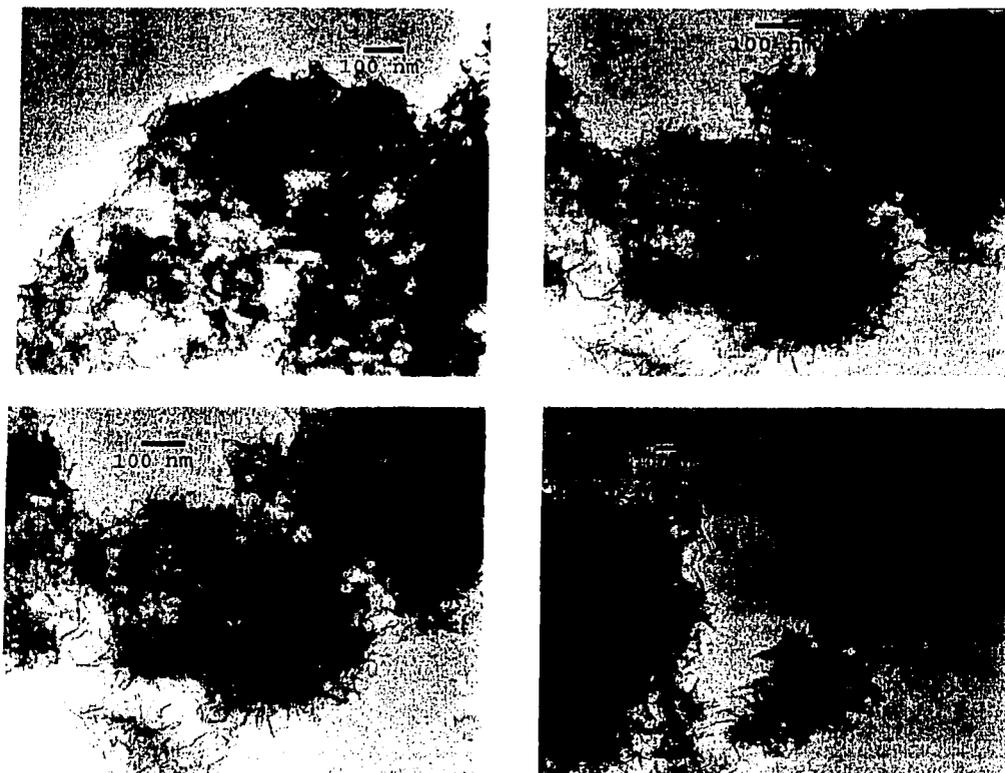


Figura III.17. Micrografía de las muestras: (a) Ni/AlMCM-41-1; (b) Ni/AlMCM-41-2; (c) Ni/AlMCM-41-3; (d) Ni/AlMCM-41-4.

Las imágenes de las muestras Ni/AlMCM-41 obtenidas a diferente tiempo de DP reducidas sin calcinar se muestran en la Figura III.18. Se puede observa que el tamaño de las partículas de níquel metálico tienen una distribución homogénea. Sin embargo, el tamaño promedio de las partículas de níquel reducido se incrementa con el tiempo de DP debido a la mayor concentración de hidróxido de níquel soportado [29].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

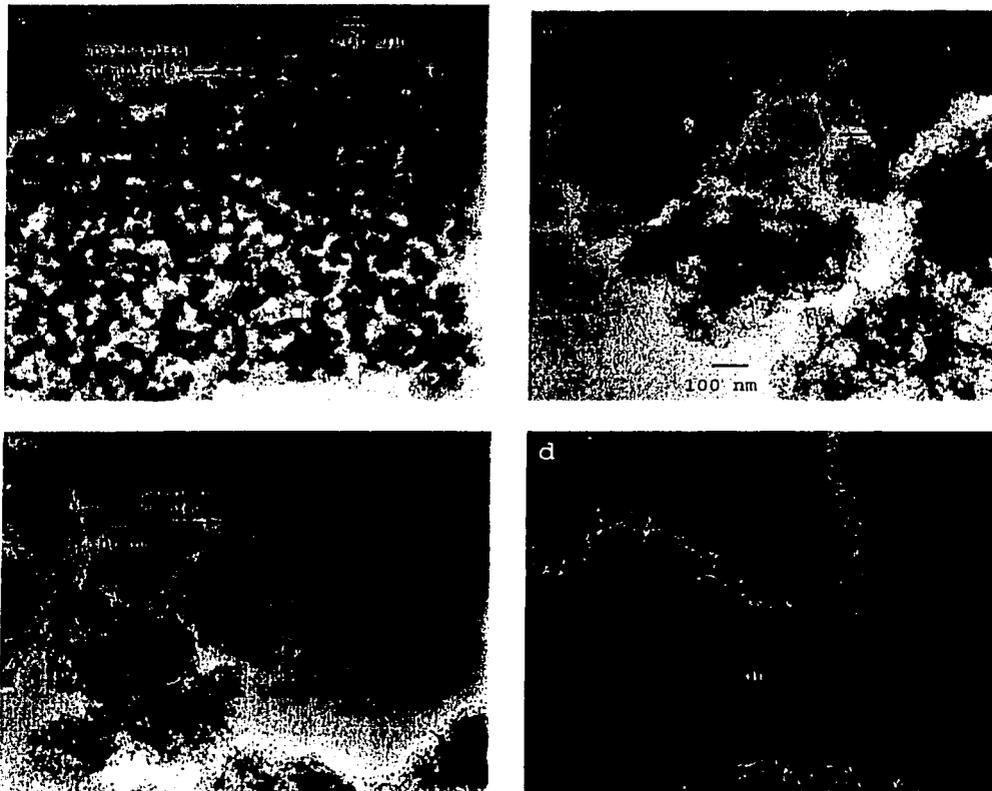


Figura III.18. Fotomicrografías de las partículas de níquel para las muestras: (a) Ni/AlMCM-41-1; (b) Ni/AlMCM-41-2; (c) Ni/AlMCM-41-3; (d) Ni/AlMCM-41-4.

En la secuencia de imágenes a-d se observa como las partículas de níquel metálico surgen de las estructuras filamentosas laminares, lo que indica que posiblemente bajo las condiciones a las que efectuó la activación de los catalizadores no se logró 100 % de reducción.

La Figura III.19 exhibe los histogramas de Ni/AlMCM-41 obtenidas en función del tiempo de DP. Se observa que para la muestra Ni/AlMCM-41-1 el intervalo de tamaño de partícula de níquel es de 10 a 83 Å, con un diámetro promedio de 35 Å. Al aumentar el tiempo de DP las partículas de níquel crecen entre 20 y 110 Å, con diámetro promedio de las partículas metálicas de 44, 49 y 54 Å para las muestras Ni/AlMCM-41-2, Ni/AlMCM-41-3 y Ni/AlMCM-41-4 respectivamente, debido a la mayor cantidad de hidróxido de níquel turboestrúctico soportado. Considerando las áreas bajo las curvas de los picos de reducción de TPR de las muestras Ni/AlMCM-41 obtenidas a diferente tiempo de DP, la cantidad de hidróxido de níquel es 24, 26, 28 y 34 % para los tiempos de DP de 1, 2, 3 y 4 h.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

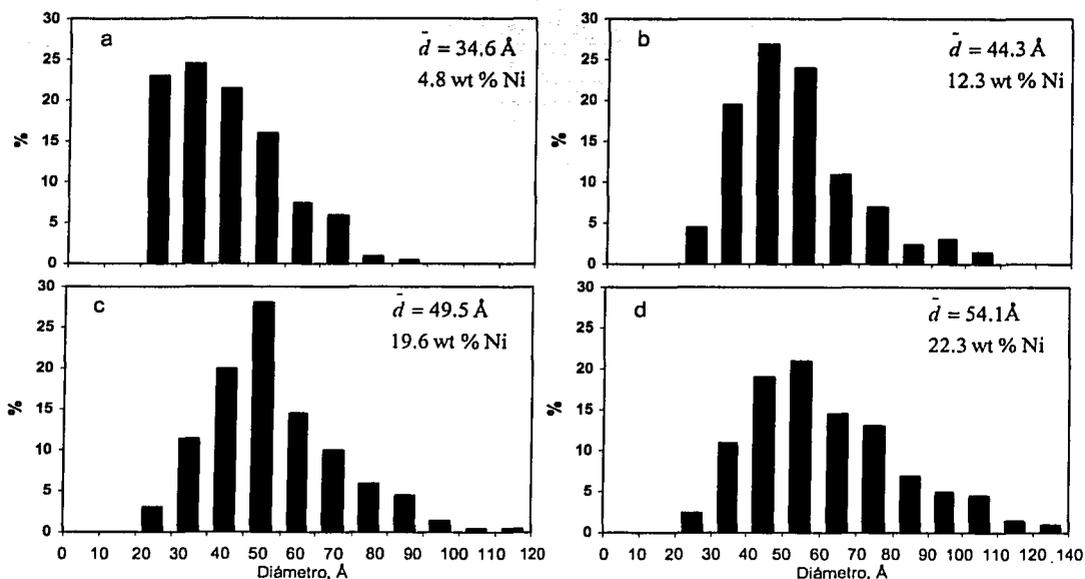


Figura III.19. Histogramas de las partículas de níquel de las muestras reducidas sin calcinación: (a) Ni/AlMCM-41-1; (b) Ni/AlMCM-41-2; (c) Ni/AlMCM-41-3; (d) Ni/AlMCM-41-4.

La Figura III.20 muestra los histogramas de los catalizadores Ni/SiMCM-411 y Ni/SiMCM-412. Se puede observar que el tamaño promedio de las partículas de níquel es menor que las muestras Ni/AlMCM-41 obtenidas con tiempos de DP 1 y 2 h. El menor tamaño de partícula probablemente se debe a que la cantidad de hidróxido de níquel con estructura turboestrática es menor que las muestras Ni/AlMCM-41, ya que los valores del área determinados a partir de los picos de reducción de TPR es del 8 contra 24 %. El porcentaje de distribución de tamaño de partícula de níquel metálico tiene un comportamiento muy parecido al reportado por Burattin y Louis [38] sobre los catalizadores de Ni/SiO₂ soportados en sílice de alta área superficial.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

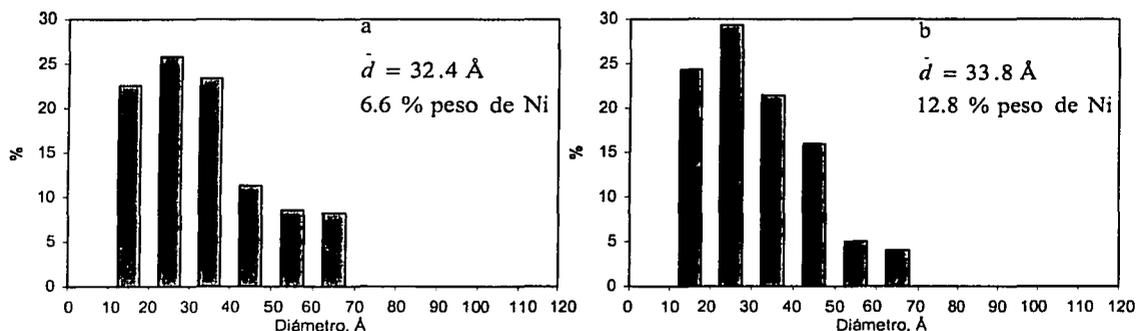


Figura III.20. Histogramas de las muestras reducidas sin calcinar (a) Ni/SiMCM-41-1; (b) Ni/SiMCM-41-2.

III.6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Los catalizadores Ni/SiMCM-41 y Ni/AlMCM-41 muestran una curva de evolución de pH que presenta un comportamiento muy similar a los estudios realizados en catalizadores soportados sobre sílice de alta área superficial [23-29] es decir presentan una nucleación y crecimiento del precursor iónico sobre la superficie de la MCM-41 mediante la hidrólisis de la urea. La evolución de la curva de pH de las muestras de Ni/SiMCM-41 está ligeramente debajo de la curva de las muestras Ni/AlMCM-41 debido, posiblemente, a que aluminio retarda la disolución de la sílice y favorece la reacción de polimerización Ni-Ni, conduciendo a la formación de hidróxido del níquel, ya que el menor consumo de los iones hidroxilo hace que se incrementen localmente los valores de pH. Lo anterior explicaría la menor carga metálica de las muestras Ni/AlMCM-41 con respecto a las muestras Ni/SiMCM-41 para el mismo tiempo de DP.

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ del tipo IV son típicas de los materiales mesoporosos como SiMCM-41. Al depositar níquel sobre AlMCM-41 y SiMCM-41 aparece un hombro en la rama de desorción que incrementa su intensidad con el tiempo de DP. Este hombro es característico de la desorción súbita del nitrógeno en estructuras laminares [26-28], por lo que probablemente se haya formado el filosilicato 1:1 o/y hidróxido de níquel turboestrático sobre los soportes. La pérdida de la pendiente a presiones relativas intermedias (0.25-0.37) indica que la condensación capilar de N₂ dentro del mesoporo es pequeña o que ya no se lleva a cabo por la pérdida del ordenamiento hexagonal cilíndrico de los poros. La disminución del área específica es debida a la concentración de las fases de Ni(II) (filosilicato 1:1 o/y hidróxido de níquel) soportadas sobre AlMCM-41 y SiMCM-41.

Los difractogramas a ángulo bajo de las muestras Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 confirman la pérdida del arreglo hexagonal de los poros cilíndricos de las muestras con tiempos de DP mayores 1 h y esta pérdida es más rápida en el níquel soportado sobre SiMCM-41, puesto que después 1 h de DP se pierde el orden en la estructura. Los difractogramas ($0 < 2\theta < 70$) muestran claramente dos nuevos picos atribuidos a la reflexiones (001) del hidróxido de níquel (Figura III.1) y (002) del filosilicato 1:1 de níquel pobremente cristalizado, [30, 31, 34] lo que se confirma por las reflexiones del compuesto patrón del filosilicato 1:1 de níquel sintetizado a 25 y 150 °C (Figura II.3).

La evolución de los perfiles de TPR indica que se tienen dos fases de Ni(II) soportadas: hidróxido de níquel con estructura turboestrática que reduce a menor temperatura y filosilicato 1:1 de níquel que presenta dos picos de reducción, desplazándose hacia una mayor temperatura puesto que forma un compuesto más cristalino. Al realizar la deconvolución de los picos de reducción en las muestras Ni/AlMCM-41, el pico correspondiente al hidróxido de níquel representa un área bajo la curva del 20 al 34 % del área total. Las deconvoluciones también permitieron concluir que el aluminio tiene un efecto importante en el tipo de fase de Ni(II) soportada, debido al comportamiento similar al de los catalizadores soportados sobre sílice de baja área [25, 29]. Sin embargo, el área correspondiente al hidróxido de níquel en las muestras Ni/SiMCM-411 y Ni/SiMCM-412 es del 7 y 8 % respectivamente. El aluminio también afecta la interacción metal-soporte,

puesto que las muestras Ni/AlMCM-41 se reducen a mayor temperatura con respecto a las muestras Ni/SiMCM-41.

Los espectros IR en la región de los grupos OH de las muestras evacuadas a 300 °C muestran que la fase de Ni(II) soportada corresponde filosilicato 1:1 de níquel, asignado en 3647 cm^{-1} . Sin embargo, en la muestras Ni/SiMCM-41 las fases son una mezcla de filosilicato 1:1 y 2:1 de níquel debido a la presencia de dos máximos definidos en 3647 y 3629 cm^{-1} respectivamente [35]. En la región fundamental del espectro IR en Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 son evidentes las bandas características de hidróxido del níquel, por la presencia de la banda en 639 cm^{-1} y del filosilicato 1:1 de níquel por la presencia de un hombro en 1048 y 1005 cm^{-1} [29, 34] (Figuras II.2 y 4), además de dos nuevas bandas en 670 y 664 cm^{-1} respectivamente para las muestras con tiempo de DP ≥ 2 h. Los grupos silanol presentes en la superficie de MCM-41 están implicados en la interacción entre la fase de Ni(II) y la sílice (disminución de la intensidad y perturbación de la banda 1077 cm^{-1} a 969 cm^{-1}) y esta interacción conduce a la formación de hidrosilicatos de níquel.

III.6. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización de las muestras Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 sintetizadas por depósito-precipitación a través de la hidrólisis de la urea, se concluye lo siguiente:

1. La evolución de la curva de pH en las muestras Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 indica que los grupos hidroxilo fueron consumidos durante el proceso, por lo que es probable la formación de los hidrosilicatos de níquel sobre el soporte. Por otro lado, los valores de pH de las muestras Ni/SiMCM-41 está por debajo de los valores de pH de las muestras Ni/AlMCM-41 por lo que es factible que el aluminio presente en la estructura retarde la disolución de la sílice e incremente la concentración de iones hidroxilo en la solución, lo que favorece la reacción de polimerización de Ni-OH-Ni, formando el hidróxido de níquel turboestrático.
2. Se pueden soportar altas cargas metálicas de níquel (>20 % peso) sobre las estructuras mesoporosas MCM-41. Sin embargo, hay una pérdida del ordenamiento hexagonal de los poros cilíndricos. Es factible preservar el orden hexagonal de los poros hasta un límite concentración de níquel inferior al 4.8 % en peso.
3. La fase de Ni(II) soportada sobre AlMCM-41 es una mezcla de hidróxido de níquel con estructura turboestrática y filosilicato 1:1 de níquel con una mayor proporción de esta últimas especie Ni(II), la que representa del 66 al 80 % del área total, de acuerdo a los resultados de la deconvolución de los picos de reducción de los perfiles de TPR de las muestras Ni/AlMCM-41 obtenidas con tiempo DP de 1, 2, 3 y 4 h. En los catalizadores Ni/SiMCM-41-1 y Ni/SiMCM-41-2 el área correspondiente al hidróxido de níquel de los picos de reducción es 8 %, la cual no se incrementa con el tiempo de DP.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4. Las fotomicrografías muestran claramente la formación de estructuras filamentosas laminares, las que son reportadas en la literatura como filosilicato 1:1 de níquel tipo nepouite. Estas estructuras se incrementan a mayor tiempo de DP.
5. El diámetro promedio de las partículas de níquel de las muestras Ni/AlMCM-41 varía de 35 a 54 Å. El incremento del tamaño de las partículas de níquel soportadas se debe a la mayor cantidad de hidróxido de níquel presente en los catalizadores con el tiempo de DP. Sin embargo, en los catalizadores Ni/SiMCM-41 el tamaño de partícula es entre 32 y 34 Å, valores muy similares a los obtenidos en catalizadores de Ni/SiO₂ soportados en sílice de alta área específica extensamente estudiados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III.7. BIBLIOGRAFÍA.

1. H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, *Nature*, 370, 703, (1996)
2. D. Brunel, A.C. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today* 73, 139 (2002)
3. M. J. Climent, A. Corma, R. Guil-López, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* 175, 70 (1998)
4. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, *J. Catal.* 169, 480 (1997)
5. K-Che. Park, D-J. Yim, S-K Ihm, *Catal. Today* 74, 281 (2002)
6. A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, *J. Catal.* 199, 19 (2001).
7. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, J. B. Montón, *J. Catal.* 153, 25 (1995).
8. T. Halachev, R. Nava, L. Dimitrov, *Appl. Catal. A: General* 169, 111 (1998)
9. Y. Yue, Y. Sun, Q. Zu, Z. Gao, *Appl. Catal. A: General* 175, 131 (1998)
10. T. Klimova, J. Ramírez, M. Calderón, J.M. Domínguez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117, 493, (1998).
11. T. F. Digna, K. M. Keville, M. E. Landis, D. O. Marlet, D. N. Mazzone, Mobil Oil Corporation, US Patent 5,183,557.
12. M. R. Apelian, T. F. Digna, D. O. Marlet, D. N. Mazzone, Mobil Oil Corporation, US Patent 5,227,353.
13. S. S. Shih, Mobil Oil Corporation, US Patent 5,344,553.
14. N. A. Bhole, I. D. Johnson, K. M. Keville, Q. N. Le, G. H. Yokomizo, Mobil Oil Corporation, US Patent 5,260501.
15. U. Junges, S. Disser, G. Schmid, F. Schüth, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 117, 391, (1998)
16. A. Pöppel, M. Hartmann, L. Kevan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101, 801 (1996).
17. J. S. Beck, C. T.-W. Chu, I. D. Janson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, WO 91/1139, *Appl.*: Mobil Oil Corporation.
18. G. R. Meima, B. G. Dekker, A. J. van Dillen, J. W. Geus, J. E. Bongaarts, F. R. van Buren, K. Delcour, J. M. Wigman, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 31, 83 (1987)
19. P. J. van den Brink, A. Scholten, A. van Wageningen, M. D. A. Lamers, A. J. van Dillen, J.W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 63, 527 (1991)
20. J. D. Lensveld, J. G. Mesu, A. J. van Dillen, P. de Jong Krijn, *Microporous, Mater.*, 44-45, 401 (2001).
21. R. Ryoo, J. M. Kim, *J. Phys. Chem. B*, 101, 317 (1997).
22. J. W. Geus, Dutch Patent Applications, 6705,259 (1967) and 6813,236 (1968)
23. J. W. Geus, *Preparation of Catalysts III*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 16, G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs Eds., Elsevier, Amsterdam, p 1-33 (1983).
24. L. A. M. Hermans, J. W. Geus, *Preparation of Catalysts II*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 3, B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, G. Poncelet, Eds., Elsevier, Amsterdam, p 113-130 (1979)
25. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.*, B 102, 2722 (1998)
26. J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practices of Heterogeneous Catalysis*; Wiley-VCH Weinheim 258-318 (1997).
27. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press London and New York 121-194 (1967).
28. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41, 207 (1998).
29. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.*, B 101, 7060-7074 (1997).
30. H. Modésir, Ph. D. Thesis, Paris-Sud., (1987).
31. H. Modésir, A. Decarreau, *Bull. Minéral*, 110, 409 (1987).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

32. O. Clause, L. Bonneviot, M. Che, H. Dexpert, *J. Catal.*, **130**, 21 (1991).
33. A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro and J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, **148**, 569 (1994).
34. M. Kermarec, J. Y. Carriat, P. Burattin, M. Che, *J. Phys. Chem.*, **B 98**, 12008 (1994).
35. M. W. Urban, "*Vibration Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surface*", John Wiley & Sons, INC. New York (1993).
36. J. W. E. Coenen, *Appl. Catal.*, **75**, 193 (1991).
37. B. J. Branton, P. G. Hall, K. S. W. Sing, *J. of the Chemical Society, Chemical Communications* 1257-1258 (1993).
38. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.*, **B 104**, 10485 (2000).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



CAPITULO IV

CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CALCINADAS Ni/H β y Ni/MCM-41 E INFLUENCIA DE LA ACTIVACIÓN EN EL TAMAÑO DE PARTÍCULA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV. 1 INTRODUCCIÓN.

La distribución y tamaño de las partículas metálicas de los catalizadores activados (calcinación y reducción) depende del soporte, precursores, método utilizado para soportar la fase activa, de las condiciones de secado, calcinación y reducción. La fase activa soportada puede tener diferentes tipos de interacción con el soporte: débil, media y fuerte. Como se mencionó en los capítulos anteriores, el método de impregnación conduce a la interacción débil metal-soporte por lo que durante las etapas de calcinación y reducción los cristales de óxidos metálicos tienden a sinterizar o migrar a la superficie externa [1]. Por el contrario, con el intercambio iónico la interacción metal-soporte es fuerte, por consiguiente, se obtienen tamaño pequeño de las partículas metálicas y una distribución homogénea. El método de depósito-precipitación de níquel sobre SiO_2 promueve una interacción fuerte metal-soporte lográndose catalizadores metálicos altamente dispersos y tamaño de partículas entre 27-76 Å [2-5]. Este tipo de interacción permite mantener una mayor estabilidad catalítica durante el ciclo de operación [6]. Existen diferentes mecanismos que explican el fenómeno de sinterización de las partículas de níquel en función del tipo de fase de Ni(II) soportada y en gran medida pueden aplicarse a los catalizadores Ni/H β , Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 obtenidos a diferente tiempo de DP.

En el presente capítulo se hace el seguimiento de la dispersión de la fase activa y la naturaleza de las especies presentes sobre la superficie de los catalizadores preparados por el método de DP durante las etapas de calcinación y reducción. La caracterización de las muestras Ni/H β y Ni/AlMCM-41 calcinadas y reducidas se llevó a cabo por XRD, XPS, y TEM. También, se hace una revisión de los mecanismos de sinterización propuestos por Martin [7] y Burattin [8] para dar una explicación congruente de los resultados obtenidos sobre el tamaño de las partículas de níquel de las muestras secas y reducidas, así como las calcinadas y reducidas.

IV.2 REDUCIBILIDAD DEL Ni(II) SOPORTADO Y MECANISMO DE REDUCCIÓN

En los capítulos anteriores, se concluyó que los catalizadores Ni/H β y Ni/AlMCM-41 secos obtenidos con diferente tiempo de DP, la fase de Ni(II) soportada está constituida por una mezcla de hidróxido de níquel con estructura turboestrática y filosilicato 1:1 de níquel. La deconvolución de los picos de reducción revela que el área bajo la curva del pico a 402 °C es asignado al hidróxido de níquel y éste se desplaza hacia mayor temperatura con el tiempo de DP. Por el contrario, en los catalizadores de Ni/SiMCM-41 la fase de Ni(II) está constituida prácticamente por filosilicato 1:1 de níquel y por el 8% del hidróxido de níquel, no observándose un incremento de área con el tiempo de DP. El diámetro promedio de las partículas de níquel en los catalizadores Ni/H β , Ni/AlMCM-41, determinado por microscopía electrónica de transmisión, es consistente con el incremento del contenido del hidróxido de níquel en los catalizadores. Este efecto fue reportado por Burattin [9, 10] en catalizadores Ni/SiO $_2$ de baja área superficial. En estos catalizadores la fase de Ni(II) soportada está constituida por una mezcla de hidróxido de níquel y filosilicato 1:1 de níquel. La débil interacción metal-soporte que se tiene con el hidróxido de níquel provoca que haya un incremento del tamaño de las partículas de níquel

reducido y, consecuentemente, una pobre dispersión metálica. La descomposición térmica en aire del hidróxido y del filosilicato 1:1 de níquel en una atmósfera oxidante conduce a la formación de cristales de NiO los cuales posteriormente se reducen a Ni⁰ para formar el catalizador metálico. El tamaño de las partículas metálicas y distribución en función de las fases soportadas probablemente lo expliquen dos mecanismos de reacción: uno, propuesto por Martín [7] y el otro, propuesto por Burattin [8]. En ambos mecanismos se describe la transformación de las fases de Ni(II) depositadas a partículas metálicas. La Figura IV.1 muestra el mecanismo de reacción propuestos por Martín [7] en este caso la fase de Ni(II) es hidróxido de níquel.

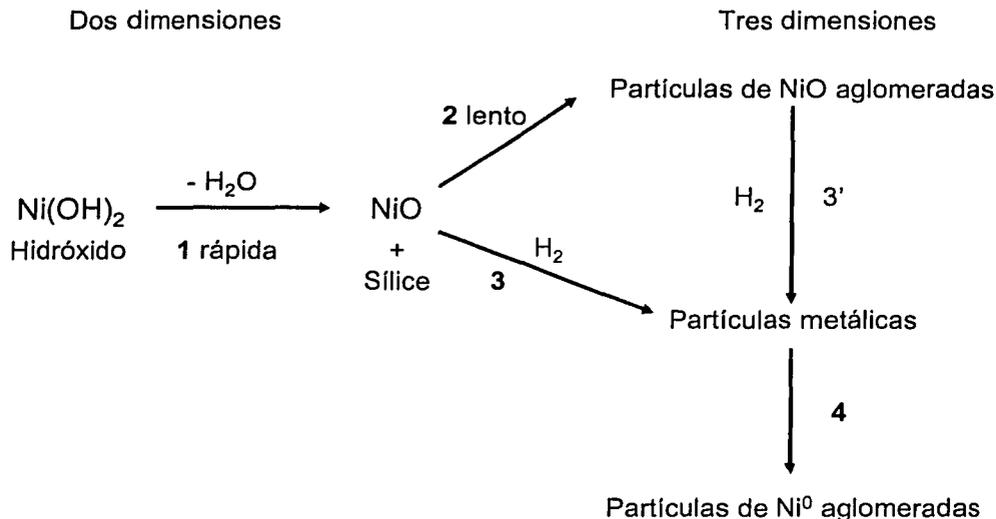


Figura IV.1 Esquema de reducción para la formación de la fase metálica en los catalizadores Ni/SiO₂, propuesto por Martín y col. (fase soportada Hidróxido de níquel).

De acuerdo con Martín [7], si la fase soportada de níquel inicialmente es hidróxido (con una pequeña porción de filosilicato) la velocidad de crecimiento de la partícula metálica es controlada por la etapa 1 (reacción de deshidratación). La reacción 2, es relativamente lenta, y es donde se lleva a cabo la sinterización de las partículas de NiO favoreciéndose por la presencia de moléculas de agua obtenidas por la deshidratación que ocurre a 600 °C. Las reacciones 3 y 3' implican el cambio del tamaño de las partículas metálicas y la formación de partículas de Ni⁰ aglomeradas.

La Figura IV.2 muestra el mecanismo de reacción propuesto por Burattin [8] para el caso en que la fase de Ni(II) soportada es una mezcla de hidróxido de níquel y filosilicato 1:1 de níquel.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Dos dimensiones

Tres dimensiones

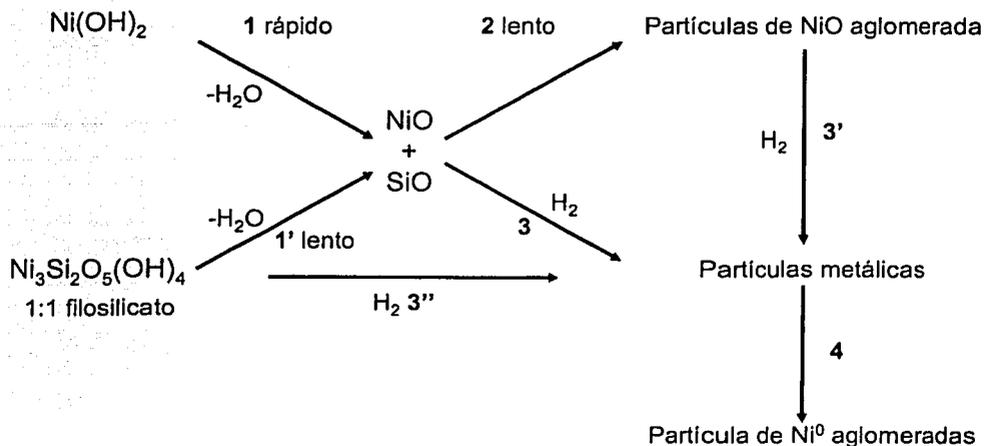


Figura IV.2 Esquema de reducción y formación de la fase metálica en catalizadores de Ni/SiO₂

Este mecanismo incluye la presencia del filossilicato 1:1 de níquel además del hidróxido de níquel. Resulta claro que el tamaño de las partículas metálicas dependerá en gran medida de los tipos y de la proporción de las fases de Ni(II) soportadas durante el proceso de DP y de la manera en que se lleve a cabo la descomposición de estas fases, óxido-reducción o reducción. En los estudios realizados por Burattin y Louis [9, 10] sobre los catalizadores de Ni/SiO₂ de alta área específica (> 400 m².g⁻¹) aparentemente la ruta de transformación sin calcinación previa es la 3'', ya que no se observa incremento del tamaño de las partículas de níquel con el tiempo de DP. Debido a que las fase de Ni(II) soportada es filossilicato 1:1 de níquel, este caso sería muy similar a los catalizadores de níquel soportados sobre SiMCM-41. Por el contrario en el caso del níquel soportado sobre la zeolita-H β y AlMCM-41, las rutas serían 1, 2 y 3' dependiendo de la cantidad de hidróxido de níquel presente y las rutas 3'' o 1' y 3 para el filossilicato 1:1 de níquel.

IV.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS MUESTRAS CALCINADAS.

IV.3.1 ESTRUCTURALES

En la Figura IV.3 se muestran los difractogramas de las muestras Ni/H β calcinadas a 500 °C durante 24 h con un flujo de oxígeno de 30 mL.min⁻¹. Las reflexiones asignadas al NiO se dan en la Tabla IV.1. En las muestras Ni/H β se observan un incremento paulatino de las reflexiones correspondientes al NiO con el tiempo de DP, estas reflexiones están localizadas en $2\theta = 37.3, 43.3$ y 62.9° con distancias interplanares de 2.41, 2.09 y 1.48 Å

respectivamente. Es evidente que para la muestra Ni/H β 1 estas reflexiones no son visibles, lo que indica que el tamaño de los cristales de NiO es inferior a 30 Å [11].

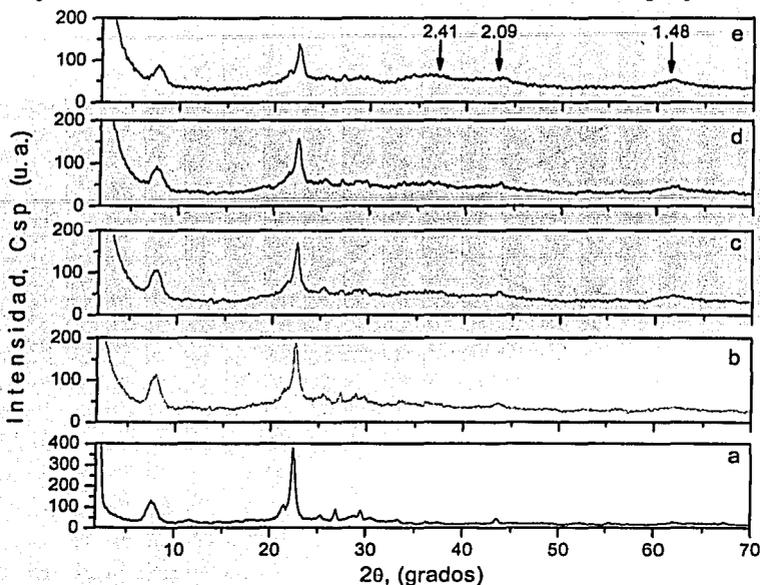


Figura IV.3 Difractograma de XRD de las muestras Ni/H β calcinadas: (a) zeolita-H β ; (b) Ni/H β 1; (c) Ni/H β 2; (d) Ni/H β 3; (e) Ni/H β 4.

No fue posible hacer una comparación con las muestras reducidas directamente para dilucidar el mecanismo de descomposición de las fases de Ni(II) más adecuado, ya que debido a la alta concentración de níquel metálico en los catalizadores reducidos, al ponerse en contacto con la atmósfera se convierte en especies pirofóricas.

Tabla IV.1 Difracción de rayos-X de NiO [4, 12]

NiO		
(hkl)	d(Å)	2 θ
(111)	2.41	37.3
(200)	2.09	43.3
(220)	1.48	62.9
(311)	1.26	76.0

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.3.2. PERFILES TPR DE LAS MUESTRAS Ni/H β CALCINADAS

El óxido de níquel masivo se caracteriza por tener un pico de reducción a 400 °C [13]. Cuando el óxido de níquel tiene una interacción con el soporte el pico cambia a mayor temperatura como sucede en los catalizadores de níquel soportados sobre SiO₂ [2-5, 9, 10, 13]. En la Figura IV.4 se muestran los perfiles TPR de los catalizadores Ni/H β previamente calcinados, obtenidos a diferentes tiempos de DP. Los catalizadores Ni/H β

presentan dos picos, uno a baja temperatura (503-528 °C) y el otro a alta temperatura (560-591 °C). Los picos a baja temperatura se asignan a la reducción de cristales de NiO provenientes de la descomposición de la mezcla de hidróxido de níquel con estructura turboestrática y filossilicato 1:1 de níquel poco cristalino [8]. Los picos a alta temperatura se asignan a la reducción de los cristales de NiO provenientes de la descomposición del filossilicato 1:1 de níquel más cristalino o bien a la reducción de cristales de NiO encapsulados con una capa de SiO₂ proveniente de la descomposición del filossilicato 1:1 de níquel [17]. El cambio que se observa en la intensidad relativa de los picos indicaría que a mayor tiempo de DP la cristalización del filossilicato 1:1 de níquel se va favoreciendo.

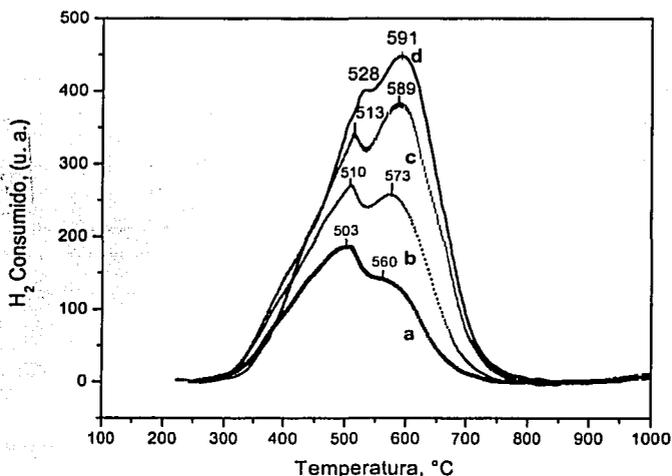


Figura IV.4 Perfiles TPR de las muestras Ni/Hβ obtenidas a diferente tiempo de DP calcinadas a 500 °C: (a) Ni/Hβ1; (b) Ni/Hβ2; (c) Ni/Hβ3; (d) Ni/Hβ4.

IV.3.3. PERFILES TPR DE LAS MUESTRAS Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41

Los perfiles TPR de las muestras Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 obtenidas a diferente tiempo de DP se muestra en la Figura IV.6 presentando dos picos, uno a baja temperatura en el intervalo 510-512 °C y otro pico amplio a alta temperatura, en el intervalo 574-597 °C. De manera similar a los catalizadores soportados sobre zeolita, el pico de baja temperatura se asigna a la reducción de cristales de NiO provenientes de la descomposición de una mezcla de hidróxido de níquel y filossilicato 1:1 de níquel pobremente cristalizado. El pico a alta temperatura se asigna a la reducción del filossilicato 1:1 de níquel más cristalizado y más difícil de descomponer.

En la Tabla IV. 2 se muestra el consumo de hidrógeno de los catalizadores Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41. El mayor consumo de hidrógeno corresponde a los catalizadores de níquel soportados sobre SiMCM-41 respecto a los catalizadores Ni/AlMCM-41. Esto se debe posiblemente a la mayor concentración de níquel y que la fase de Ni(II) soportada es casi en su totalidad filossilicato 1:1 de níquel, por lo que se tiene un tamaño más pequeño de las partículas metálicas.

Tabla IV.2 Consumo de hidrógeno de los catalizadores Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41

Catalizador	Ni/AlMCM-41-1	Ni/SiMCM-41-1	Ni/AlMCM-41-2	Ni/SiMCM-41-2
H ₂ consum., μ moles/g Calcinado y reducido	587	880	1600	1747

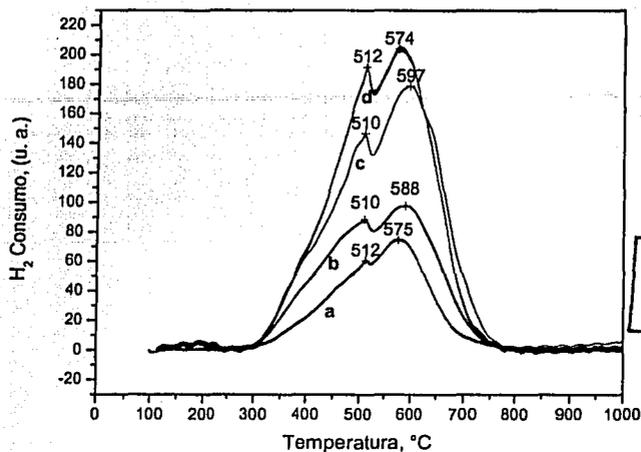


Figura IV.6 Perfiles TPR de las muestras (a) Ni/AlMCM-41-1; (b) Ni/SiMCM-41-1; (c) Ni/AlMCM-41-2; (d) Ni/SiMCM-41-2.

IV.3.4. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS)

Esta técnica proporciona un atractivo método para estudiar la estructura electrónica superficial del sólido. El análisis de las muestras oxidadas se realizó en un sistema ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer equipado con CMA (cylindrical-mirror analyzer) de doble paso. Para la introducción de los polvos de catalizadores a la cámara de análisis, éstos se colocan sobre un sustrato de Indio. La presión de la cámara de ultra alto vacío durante el análisis fue del orden de 2×10^{-9} Torr. El análisis se realizó con y sin erosión, con la ayuda de un cañón de iones Ar (energía de 4 eV) y una densidad de corriente de $0.36 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. El tiempo de erosión fue de 30 min., sobre un área de 5×5 mm, por lo que el descapado es del orden de 1000 Å. Los análisis fueron realizados utilizando una fuente no monocromática 1466.6 eV. Para corregir el corrimiento de energía de los picos de fotoelectrones se tomó como referencia el pico de C 1s, cuya posición se considera en 284.6 eV.

De acuerdo a los estudios de XPS realizados por Vedrine [19] sobre catalizadores de Ni(OH)₂, NiO, y Ni⁰ soportados sobre SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃, los cuales fueron reducidos con hidrógeno, la transformación del filosilicato 1:1 de níquel a NiO soportado sobre sílice amorfa conduce a un incremento en la energía de ionización de 0.5-1 eV y también a un pequeño incremento de Ni(II) en la amplitud del pico principal y un incremento fuerte en la amplitud del satélite. También, se observó que la energía de ionización puede variar aproximadamente en 2 eV cuando el flujo del hidrógeno de reducción disminuye. Por otro lado, el tipo de interacción metal-soporte tiene un efecto importante en la energía de

ionización y se encontró que el valor máximo se alcanza para el Ni(OH)₂, ya que solo hay una interacción débil.

En la Tabla IV.2 se muestran los valores de los parámetros XPS de los iones Ni(II) determinados por Vedrine [17] para el Ni(OH)₂ y NiO puros, en donde se corrobora lo mencionado en el párrafo anterior.

Tabla IV.2. Parámetros XPS de los iones de Ni(II) de compuestos puros de Ni(OH)₂ y NiO [17]

Línea 2p	Ni(OH) ₂		NiO	
	2p _{1/2}	2p _{3/2}	2p _{1/2}	2p _{3/2}
E _b (± 0.2)	874.2	856.3	872.5	855.7
ΔE _{sat}	5.8	5.8	6.8	6.5
γ _i	1.3	0.8	1.6	0.9
γ _w	2.0	1.8	1.8	1.6
ΔE _{2p}	17.9		17.9	
Γ	4.1	4.1	4.8	4.8

- E_b = energía de ionización,
- ΔE_{sat} = línea de separación del satélite primario
- γ_i = relación de picos satélite/pico primario para la intensidad
- γ_w = relación de picos satélite/pico primario para amplitud
- ΔE_{2p} = 2p_{1/2}-2p_{3/2} separación
- Γ = amplitud de la altura media del pico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Figura IV.6 se muestran los picos y la deconvolución con la que se calcularon los parámetros XPS para determinar las fases de NiO soportadas sobre la zeolita-Hβ y el tipo de interacción metal soporte con base en la energía de ionización.

En la Tabla IV.3 se compara los parámetros XPS de las muestras de filosilicato 1:1 de níquel tratadas a diferente temperatura [17] con los parámetros XPS calculados a partir de la deconvolución del pico correspondiente a Ni 2p_{3/2} y su satélite, (muestras Ni/Hβ1).

Tabla IV.3 Parámetros XPS de los principales picos del filosilicato 1:1 de níquel tipo antigorita en función de la temperatura de tratamiento [17] y NiO/Hβ

		filosilicato 1:1 de níquel sin tratamiento	700 °C filosilicato 1:1 de níquel	960 °C filosilicato 1:1 de níquel (NiO/SiO ₂)	500 °C 1 filosilicato 1:1 de Ni/Hβ (NiO/Hβ)
Ni 2p _{3/2}	E _b	855.6	855.7	856.3	856.8
	ΔE _{sat}	5.9	6.0	6.4	5.84
	ΔE _{2p}	17.7	17.8	17.1	17.7
	Γ	3.6	3.7	4.5	4.0

De acuerdo con los parámetros XPS correspondientes al Ni $2p_{3/2}$ en la muestra Ni/H β 1 sin erosión, la forma y posición indican que este elemento se encuentra formando el compuesto NiO. Sin embargo, otros autores [19, 31] lo asignan a Ni $_2$ O $_3$. Al erosionar la muestra, aparecen dos máximos en 855.8 y 853.2 eV y el satélite en 861.2 eV. Estos valores son más aproximados al NiO, por lo que en la muestra Ni/H β 1 es probable que este presente esta fase sin descartar la presencia de la fase Ni $_2$ O $_3$. Por otro lado, la mayor energía de ionización del catalizador Ni/H β 1 con respecto a NiO soportado sobre sílice tratado a 960 °C nos indica que el tamaño de las partículas de níquel es mayor debido a la menor interacción del hidróxido de níquel presente en la zeolita-H β .

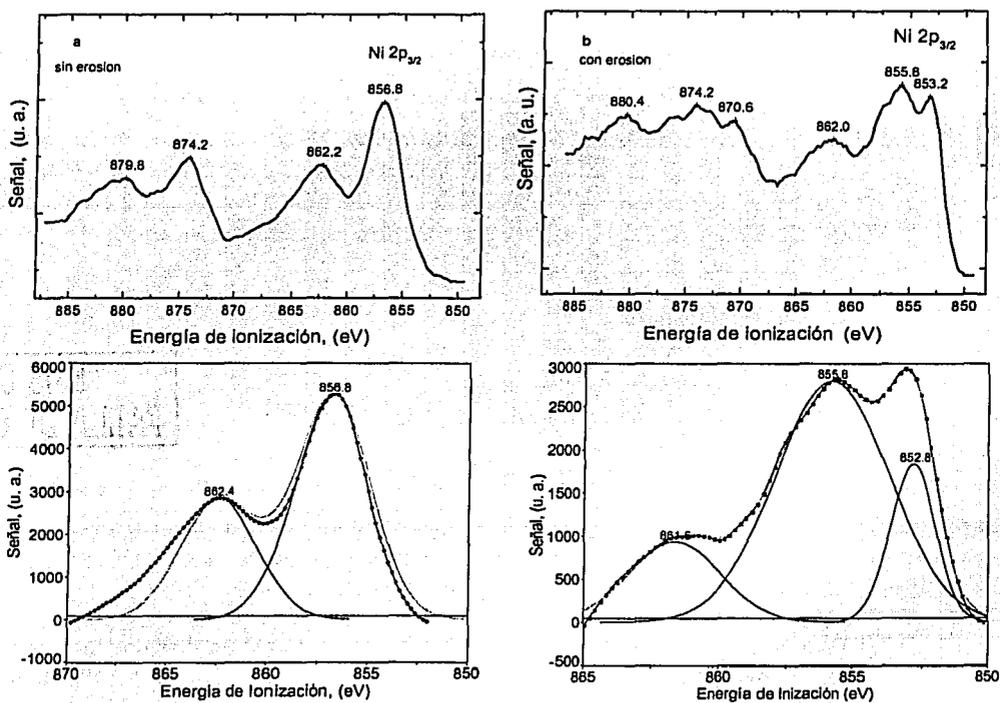


Figura IV.6 Espectro XPS de la muestra Ni/H β 1 (a) sin erosión; (b) con erosión; (c) deconvolución sin erosión del Ni $2p_{3/2}$; (d) deconvolución con erosión Ni $2p_{3/2}$

De acuerdo a los resultados la fase soportada de Ni(II) después de la calcinación probablemente sea una mezcla de NiO y Ni $_2$ O $_3$ en la muestra sin erosión y NiO en la muestra con erosión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla IV.4 Relación de intensidades áreas de las muestras Ni/H β

Ni/H β 1	Sin erosión	O/Ni	1.28	O/Si	9.19	Ni/Si	7.18
	Con erosión	O/Ni	2.42	O/Si	6.43	Ni/Si	2.66
Ni/H β 2	Sin erosión	O/Ni	0.80	O/Si	10.38	Ni/Si	13.0
	Con erosión	O/Ni	1.5	O/Si	7.87	Ni/Si	5.3
Ni/H β 3	Sin erosión	O/Ni	0.85	O/Si	10.70	Ni/Si	12.6
	Con erosión	O/Ni	1.25	O/Si	7.57	Ni/Si	6.1
Ni/H β intercambio iónico	Sin erosión	O/Ni	6.86	O/Si	8.01	Ni/Si	1.17
	Con erosión	O/Ni	16.14	O/Si	6.13	Ni/Si	0.38

Los resultados de la tabla IV.4 muestran que al erosionar las muestras calcinadas, disminuye la relación Ni/Si, lo que indica que la concentración de níquel se reduce hacia el interior del soporte. Este comportamiento confirma que la formación de los hidrosilicatos de níquel se lleva a cabo a expensas de la superficie externa del soporte.

IV.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN

IV.4.2. HISTOGRAMAS DE LAS MUESTRAS Ni/H β Y Ni/AlMCM-41 CALCINADAS Y REDUCIDAS.

La Figura IV.7 muestra el porcentaje de distribución de las partículas de níquel en las muestras Ni/H β obtenidas a diferente tiempo de DP. El valor promedio de los diámetros de las partículas de níquel soportadas sobre la zeolita-H β esta en el intervalo entre 28.6 y 42 Å, valores inferiores a los obtenidos de las muestras reducidas sin calcinar. Posiblemente el menor valor del diámetro promedio de las partículas de níquel se deba a que durante la calcinación de los catalizadores con una corriente de aire se disminuye la formación de agua durante la descomposición del filosilicato 1:1 de níquel. Se conoce por los de Richardson, Martin y Zielinski [5, 7, 25] que se logra una mejor dispersión cuando se evita el agua en la descomposición de la fase de Ni(II) soportada (deshidratación) durante el curso de la reducción.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

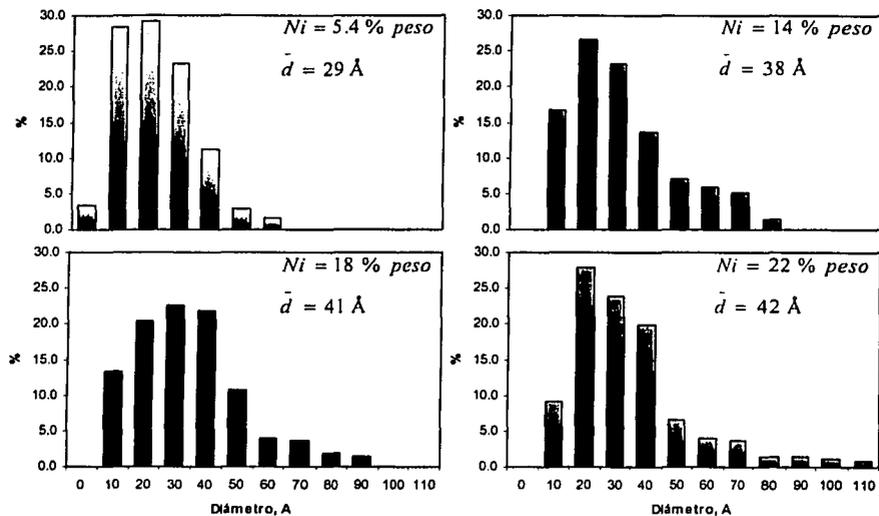


Figura IV.7. Histogramas de las muestras calcinadas y reducidas (a) Ni/Hβ1; (b) Ni/Hβ2; (c) Ni/Hβ3; (d) Ni/Hβ4.

La Figura IV.8 muestra los histogramas del tamaño de partículas metálicas de las muestras Ni/AlMCM-41 obtenidas a diferente tiempo de DP, las cuales fueron calcinadas y reducidas. Las muestras Ni/Hβ calcinadas y reducidas mostraron un diámetro promedio de partícula más pequeño que las muestras reducidas sin calcinación.

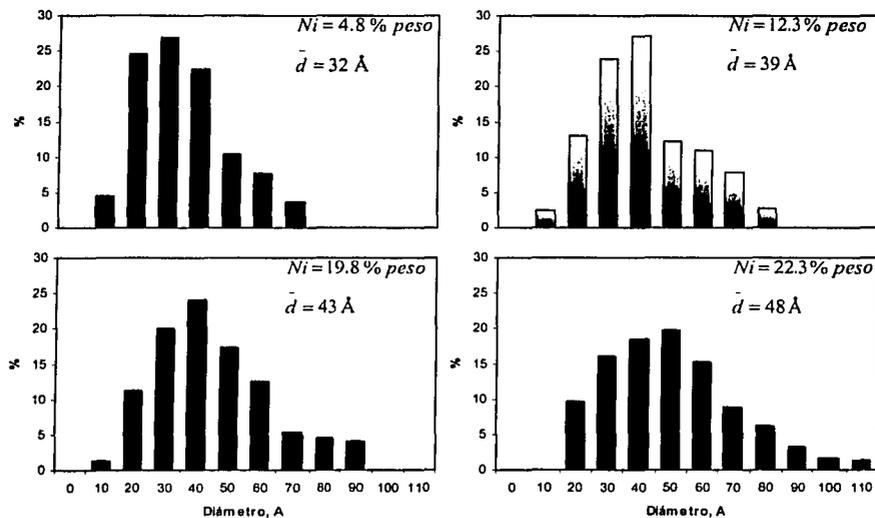


Figura IV.8 Histogramas de las muestras calcinadas y reducidas (a) Ni/AlMCM-41-1; (b) Ni/AlMCM-41-2; (c) Ni/AlMCM-41-3; (d) Ni/AlMCM-41-4.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

El tamaño promedio de las partículas de níquel y la cantidad de níquel son ligeramente menores para los catalizadores soportados sobre AlMCM-41 con bajo tiempo de DP (≤ 2 h) con respecto a los soportados en zeolita-H β probablemente por el intercambio iónico del Ni(II) con la zeolita.

En la Tabla IV.5 se compara el diámetro promedio de las partículas metálicas de los catalizadores Ni/H β y Ni/AlMCM-41 secos y reducidos contra los catalizadores Ni/H β y Ni/AlMCM-41 calcinados y reducidos, siendo más evidente el menor tamaño de partículas metálicas en estos últimos.

Tabla IV.5 Comparación entre el diámetro promedio de las partículas de níquel entre las muestras Ni/H β y Ni/AlMCM-41 secas y reducidas así como calcinada y reducidas

Catalizador	Diámetro promedio de las partículas de níquel							
	Ni/H β				Ni/AlMCM-41			
Tiempo de DP, h	1	2	3	4	1	2	3	4
Secas y reducidas	29	40	42	44	35	44	50	54
Calcinadas y reducidas	29	38	41	42	32	39	43	48

IV.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Los difractogramas de las muestras Ni/H β obtenidas a diferente tiempo de DP calcinadas no indica que los cristales de NiO son menores de 30 Å para las muestras con tiempo de DP (≤ 2 h) ya que no son detectadas por esta técnica las reflexiones asignadas al NiO. Sin embargo, con el incremento del tiempo de DP (Ni/H β 3 y Ni/H β 4) son evidentes las reflexiones características de NiO. Estas reflexiones son amplias y de baja intensidad, indicando que hay una contribución de reflexiones correspondiente a otro compuesto, posiblemente filosilicato 1:1 de níquel no descompuestos bajo las condiciones de calcinación utilizadas ya que las distancias interplanares están muy próximas con las de NiO. El cambio a mayores temperaturas de reducción de las muestras calcinadas y reducidas con respecto a las muestras secas y reducidas determinados por TPR indica que el tamaño de las partículas de níquel es más pequeño en las muestras calcinadas y reducidas, lo cual se verificó por TEM. El menor tamaño de las partículas de níquel en las muestras calcinadas y reducidas se explica por la desorción del agua durante la calcinación [5, 7, 25]. Los picos a baja (503-528 °C) y alta (560-597 °C) temperatura de reducción en los catalizadores Ni/H β , Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 (Figuras IV.2 y IV.3) son asignados a la reducción de los cristales de NiO procedentes de la descomposición de una mezcla de hidróxido de níquel y filosilicato 1:1 de níquel pobremente cristalizado [9,16] y mejor cristalizado [16] respectivamente. Otra posibilidad sería que durante la reducción a mayor temperatura, el filosilicato 1:1 de níquel se descompone en su totalidad y las partículas de NiO pueden contener impurezas de Si⁺⁴ y encapsular a los cristales de NiO, lo que dificultaría al reducción N⁰. Esta hipótesis es soportada por estudios realizados en los sistemas Fe₃O₄/SiO₂ [27, 28] Fe₃O₄/Al₂O₃ [28] y Ni/Al₂O₃ [29].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Al llevar a cabo la erosión de las muestras Ni/H β el espectro XPS muestra dos picos típicos de NiO con energías de ionización de 852.8 y 855.8 eV [19, 32]. Sin embargo, el pico principal de la muestra sin erosión presenta un ligero incremento en la energía de ionización con respecto a la muestras de NiO obtenidas de la calcinación del filosilicato 1:1 de níquel (856.3 contra 856.8 eV). Este comportamiento posiblemente se debe a la mayor interacción del enlace de la muestra estudiada por Vedrine [19] o por la mayor energía de relajación debido a la mayor movilidad de los electrones disponibles.

El diámetro promedio de las partículas de níquel de los catalizadores secos y reducidos es mayor que el diámetro promedio de los catalizadores calcinados y reducidos. Probablemente este comportamiento se debe a que durante la calcinación se eliminan las moléculas de agua (dos hidroxilos son requeridos para formar una molécula de agua) producidas por la descomposición térmica del filosilicato 1:1 de níquel para formar cristales de NiO, los cuales al pasar a su estado metálico nuevamente producen agua durante la reducción. La ruta de reacción en este caso sería la 3^a del mecanismo propuesto por Burattin [10]. Sin embargo, cuando la reducción de las muestras secas se lleva a cabo en forma directa, la cantidad de agua presente sería la suma de aquella proveniente de la descomposición del filosilicato 1:1 de níquel para la formación del NiO más el agua debida a la reducción de NiO a Ni⁰. En este caso las rutas de reacción serían 1 y 2. La presencia del agua tiene un efecto de sinterización de las partículas metálicas, lo cual fue demostrado por los estudios realizados por J. Zielnski [24].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.6. CONCLUSIONES

1. Las muestras Ni/H β calcinadas con bajo tiempo de DP (≤ 2 h) presentan tamaños de partículas de NiO menores a 30 Å, ya que en los difractogramas no se observan sus reflexiones características. Sin embargo, al incrementarse el tiempo de DP (muestras Ni/H β 3 y Ni/H β 4) son claramente visibles las reflexiones en los planos (220), (200) y (111) con distancias interplanares 1.48, 2.09 y 2.41 Å. Estos resultados son congruentes con lo reportado por fotomicroscopia electrónica de transmisión.
2. Bajo las condiciones de calcinación a las que fueron sometidas las muestras no se logra la descomposición total de filosilicato 1:1 de níquel. La presencia del filosilicato 1:1 de níquel en las muestras Ni/H β calcinadas con altos tiempos de DP (≥ 3 h) se confirmó por TEM ya que las micrografías muestran aún estructuras filamentosas típicas del filosilicato 1:1 de níquel y en algunos casos se observa que las partículas de níquel metálico emergen de las mismas.
3. La principal fase de Ni(II) de las muestras Ni/H β calcinadas es NiO ya que los parámetros XPS como la energía de ionización, la relación de intensidad y amplitud del pico principal Ni2p_{3/2} y su satélite así como la diferencia de energía entre Ni2p_{1/2} y Ni2p_{3/2} corresponden a este compuesto. Sin embargo no se descarta la posibilidad de la presencia de Ni₂O₃.
4. Para los tiempos de DP aquí utilizados el tamaño promedio de las partículas de níquel en las muestras Ni/H β calcinadas fluctúa entre 29 y 42 Å así como entre 32.3 y 47.8 Å para las muestras Ni/AlMCM-41, por lo que con el método DP permite obtener catalizadores altamente dispersos después de la etapas de calcinación y reducción.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.7 BIBLIOGRAFÍA

1. M. Houalla, F. Delannay, I Matsuura, B. Delmon, *J. Faraday I*, 76, 2118-2141 (1980).
2. J. W. Coenen, *Appl. Catal.* 54, 65-68 (1989).
3. J. W. Coenen, *Appl. Catal.* 75, 193-232 (1991).
4. M. Montes, J. B. Soupart, M. de Seadeleer, B. K. Hodnett, B. Delmon, *J. Chem. Soc., Faraday Tans. I.*, 80, 3209 (1984).
5. J. T. Richardson, R. J. Crump, P. Desai, U. Osterwalder, T. S. Cale, In *Preparation of Catalysts II*; B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, G. Poncelet, Eds., Elsevier: Amsterdam, p. 131-143 (1979).
6. B. Delmon, *J. Mol. Catal.* 59, 179-206 (1990).
7. G. A. Martin, C. Mirodatos, H. Praliaud, *Appl. Catal.* 1, 367 (1981).
8. P. Burattin, Ph.D. Thesis, Paris, (1994)
9. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.* 103, 6171 (1999).
10. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.* 104, 10482 (2000).
11. J. R. Anderson, K. C. Pratt, In *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*. Academic Press, New York, p. 65 (1985).
12. J. W. E. Coenen, B.J. Linsen, In *Physical and Chemical Aspects of Absorbents and Catalysis* Academic Press, New York p. 472-525 (1970).
13. B. Mile, D. Stirling, M.A. Zammit, A. Lovell, M. Webb, *J. Catal.* 114, 217-229 (1988).
14. G. A. Martin, A. Renouprez, G. Dalmay-Imelik, *J. Chem. Phys.*, 67, 1149 (1970).
15. J. Zielinski, *Catal. Lett.* 31, 47-56 (1995)
16. J. Y. Carriat, M Che, M. Kermarec, *Catal. Lett.* 25, 127-140 (1994).
17. O. Clause, L. Bonneviot, M. Che. *J. Catal.* 138, 195-205 (1992).
18. T. A. Clarke, E. N. Rizballa, *Chem. Phys. Lett.* 37, 523 (1976).
19. J. Vedrine, G. Hollinger, T.M. Duc. *J. Phys. Chem.*, 82, 1515-1520 (1978).
20. G. C. Bond, In *Metal-Support and Metal-Aditive Effects in Catalysis*, B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, H. Praliaud, P. Gallezot, G. A. Martin, J. C. Vedrine Eds., Elsevier Amsterdam: p 1 (1982).
21. M. Montes, C. Penneman de Bosscheyde, B. K. Hodnett, F. Delannay, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.* 12, 309 (1984).
22. A. Gil, A. Díaz, L. M. Gandia, M. Montes, *Appl. Catal. A* 109, 167 (1994).
23. D. A. Blackmond, E. I. Ko, *Appl. Catal.*, 13, 49 (1984).
24. J. Zielnski, *Catal. Lett.*, 31, 47 (1995).
25. E. R. A. Mills, P. A. Sermon, A. J. Wuri, In *Proceeding, 8th International Congress on Catalysis, Berlin, 1984*, Dechema, Frankfurt-am-Main, 1984.
26. P. N. Aukett, In *Structure and Reactivity of (C Morterra et al., Eds)*, p 11 Elsevier Amsterdam (1989).
27. C. R. F. Lund, J. A. Dumesic, *J. Phys. Chem.*, 85, 3175 (1981).
28. C. R. F. Lund, J. A. Dumesic, *J. Phys. Chem.*, 86, 130 (1982).
29. H. Jung, W. Thomson *J. Catal.*, 128, 218 (1991).
30. O. Clause, B. Rebours, E. Merlen, F. Trifiró A. Vaccari *J. Catal.* 133, 231 (1992).
31. M. Roberts, R. St Smart, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1*, 80, 2957 (1984).
32. M Tomellini, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 84(10), 3501 (1988)

TRCS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO V

**ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES Ni/H β , Ni/AlMCM-41
Ni/SiMCM-41 EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DEL NAFTALENO**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La reactividad del naftaleno y naftalenos es mayor que el benceno y bencenos sustituidos [2]. Sin embargo, la velocidad de hidrogenación de tetralina a decalinas es menor que la del benceno, razón del uso de naftaleno como molécula modelo. La hidrogenación catalítica de un anillo tiene lugar en condiciones moderadas de reacción y también son requeridas para la saturación total (obtención de decalinas como isómeros cis/trans). La sustitución electrofílica tiene lugar más rápidamente en C₁, sin embargo, los productos C₂ son más estables y predominantes debido al equilibrio termodinámico.

La velocidad de hidrogenación del naftaleno a tetralina [2, 3] es 20 veces mayor que la hidrogenación del benceno a ciclohexano. Sin embargo, la velocidad de hidrogenación de tetralina a trans y cis decalinas es de 2 a 7 veces menor que la velocidad de hidrogenación del benceno. Por otro lado, la hidrogenación de aromáticos está gobernada por el equilibrio termodinámico, ya que a mayor temperatura disminuye la conversión al equilibrio. La Tabla V.1 muestra las constantes de equilibrio para la hidrogenación de varios hidrocarburos aromáticos [4, 5].

Tabla V.1 constante de equilibrio en la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos

	log K a			ΔH Kcal.mol ⁻¹ de reactivos
	300	350	400	
Naftaleno + 2H ₂ → Tetralina	-1.13	-2.03	-2.08	-30
Fenantreno + H ₂ → 9, 10 dihidrofenantreno	-1.57	-1.94	-2.25	-12
Fluoreno + 3H ₂ → cis-hexahidrofluoreno	-2.88	-4.17	-5.27	-42

Con base en los argumentos mencionados, en el presente trabajo evaluamos los catalizadores de níquel soportados sobre zeolita-Hβ y MCM-41 en la hidrogenación de naftaleno. Con la finalidad de obtener mayores conversiones al equilibrio se evaluaron los catalizadores a 200 y 220 °C.

V.3. PARTE EXPERIMENTAL.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

V.3. 1. ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

- i) Calcinación. En un reactor de cuarzo se colocó un gramo de catalizador, se ajustó el flujo de oxígeno a 30 mL.min⁻¹. Posteriormente se incrementó la temperatura del ambiente a 500 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C.min⁻¹ con el flujo de oxígeno mencionado. Una vez alcanzada la temperatura de 500 °C se mantuvo durante 5 h.
- ii) Reducción. Los catalizadores secos y calcinados fueron tratados con una corriente de nitrógeno a 250 °C. Posteriormente, se ajustó un flujo de 50 mL.min⁻¹ de hidrógeno de alta pureza 99.9 % y se incrementó la temperatura del ambiente a 450 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C.min⁻¹. A la temperatura de 450 °C y con el flujo de hidrógeno se mantuvo el catalizador durante 6 horas. La reducción de

los catalizadores de Ni/AlMCM-41 se realizó además de 450 °C a 550 y 650 °C con el mismo procedimiento.

V.3.2. HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO

La reacción se llevó a cabo en un reactor por lotes con un volumen de 300 mL. En el reactor se colocaron 6 gramos de naftaleno previamente disuelto en 34 gramos de n-decano con el 99.9 % de pureza, con una cantidad de catalizador variable en función de la concentración de níquel, 0.242, 0.095, 0.075 y 0.060 g de Ni/H β 1, Ni/H β 2, Ni/H β 3 y Ni/H β 4 respectivamente, para ajustar la cantidad de níquel a 0.0133 g. Una vez hermético, el reactor se incrementó la presión a 47.5 kg.cm⁻² para verificarse la ausencia de fugas. Posteriormente se ajustó la agitación a 1000 rpm y se alcanzó la temperatura de reacción, 200 °C, en un lapso de 5 minutos, con la precaución de que la inercia del calentamiento no rebasara la temperatura señalada. El incremento de la presión por efecto de la temperatura alcanzó 60 kg.cm⁻². Las muestras se tomaron cada hora para ser analizadas en un cromatógrafo Hewlett Packard, serie 6869, equipado con una columna capilar HP-1 de 50 metros. El tiempo total de reacción fue de 4 h para los catalizadores Ni/H β y de 3 h para los catalizadores Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41.

V.3.3. ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES Ni/H β EN LA HIDROGENACIÓN DEL NAFTALENO.

El naftaleno primeramente fue hidrogenado a tetralina (tetrahidronaftaleno) luego a cis y trans decalina (decahidronaftaleno). La actividad de hidrogenación en nuestro estudio está relacionada con el tamaño promedio de las partículas de níquel. A mayor diámetro promedio de las partículas de níquel fue requerido mayor tiempo de reacción. Por otro lado, en estudios realizados [6, 7] con catalizadores de Ni/Al₂O₃ la relación cis a trans decalina varió de 0.8:1 a 1.6:1, lo que depende específicamente de la acidez del catalizador. Catalizadores con alta acidez como es el caso de los catalizadores Ni/H β orientan la selectividad de la reacción hacia un mayor rendimiento de trans decalina. Esta función ácida intrínseca de los catalizadores zeolíticos promueve la isomerización de la cis-decalina a trans decalina, lo que es evidente en nuestro estudio por el cambio de la relación cis a trans decalina en función de la masa del catalizador. El catalizador Ni/H β 1 probado en la hidrogenación del naftaleno, a dos temperatura de reacción una a 220 °C, con una cantidad de catalizador de 0.1 g y otra a 200 °C en la que se incrementó la cantidad de catalizador a 0.246 g para tener un parámetro constante de referencia de concentración de níquel (0.0133 g de Ni). A la temperatura de 220 °C el catalizador mostró buena actividad ya que la conversión del naftaleno se llevó a cabo en un tiempo de 90 minutos. Sin embargo, la hidrogenación de la tetralina a cis y trans decalina se efectuó en 240 min (hidrogenación total). La relación cis a trans decalina en la reacción fue de 0.34:1. La Figura V.2 muestra la variación de la concentración del naftaleno, tetralina y decalinas en función del tiempo de reacción.

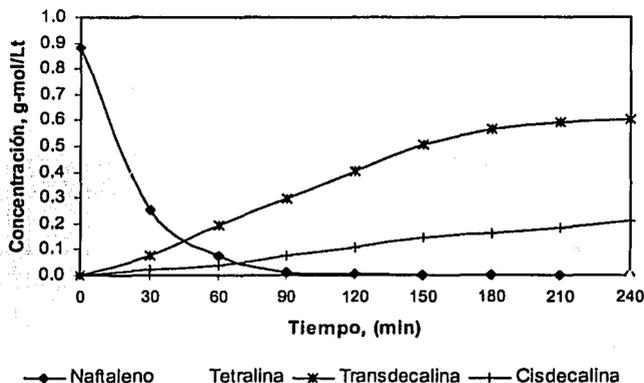
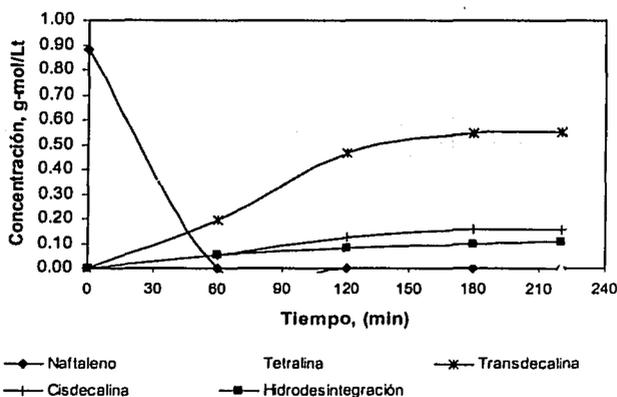


Figura V.2 Hidrogenación del naftaleno con 0.1 g de Ni/H β 1 a 220 °C y 60 kg.cm⁻² (carga metálica 0.0054 g)

Al incrementar la masa de catalizador Ni/H β 1 fue necesario disminuir la temperatura de reacción a 200 °C con la finalidad de lograr una mayor conversión del naftaleno ya que la reacción está gobernada por el equilibrio termodinámico. Por otro lado, al evaluar la reacción a una concentración metálica constante (0.0133 g de Ni) se determinó el efecto de la dispersión metálica en la hidrogenación del naftaleno. Para la evaluación a 200 °C se incrementó la cantidad de catalizador Ni/H β 1 de 0.1 (0.0054 g de Ni) a 0.246 g (0.0133 g de Ni) evaluados a las mismas condiciones de operación que en el caso anterior. La hidrogenación del naftaleno se llevó a cabo en 60 minutos y la hidrogenación de la tetralina a cis y trans decalinas en 220 min. La relación cis a trans decalina disminuyó a 0.28:1 lo que indica que la mayor cantidad de soporte (consecuentemente mayor acidez) incrementó la isomerización de la cis-decalina a transdecalina. Este incremento de la acidez causó la hidrodesintegración de n-decano. La Figura V.3 muestra el comportamiento catalizador de 0.246 g de Ni/H β 1 a 200 °C.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura V.3 Hidrogenación de naftaleno con 0.246 g de Ni/H β 1 a 200 °C y 60 kg.cm⁻²

El catalizador Ni/H β 2 (0.095 g) mostró una menor actividad que el catalizador Ni/H β 1 ya que la conversión del naftaleno se efectuó en 65 minutos y la hidrogenación de la tetralina a cis y trans decalinas en 230 minutos. La relación cis a trans decalina se incrementó a 0.65:1 indicando que la menor cantidad de soporte disminuye el rendimiento en la reacción de la trans decalina. La Figura V.4 muestra el comportamiento de 0.095 g de catalizador Ni/H β 2 en la hidrogenación del naftaleno.

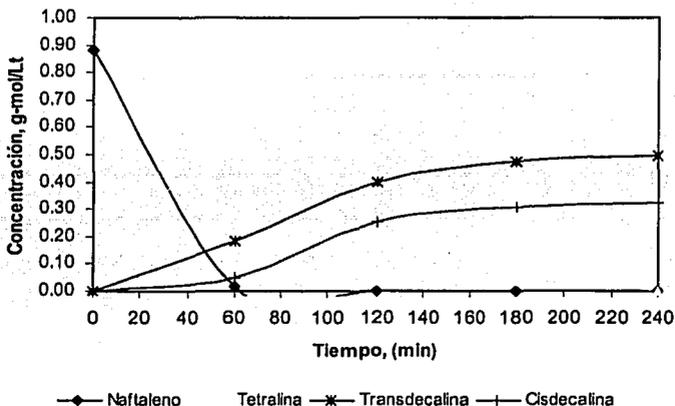


Figura V.4 Hidrogenación del naftaleno con 0.095 g de catalizador Ni/H β 2 (0.0133 g de Ni) a 200 °C y 60 kg.cm⁻²

La hidrogenación del naftaleno con 0.074 g de catalizador se lleva a cabo en 120 min y la hidrogenación de la tetralina se llevó a cabo en 240 minutos. La relación cis a trans decalina fue 0.70. La Figura V.5 se muestra la evolución de la hidrogenación del naftaleno y tetralin y decalinas en función del tiempo de reacción.

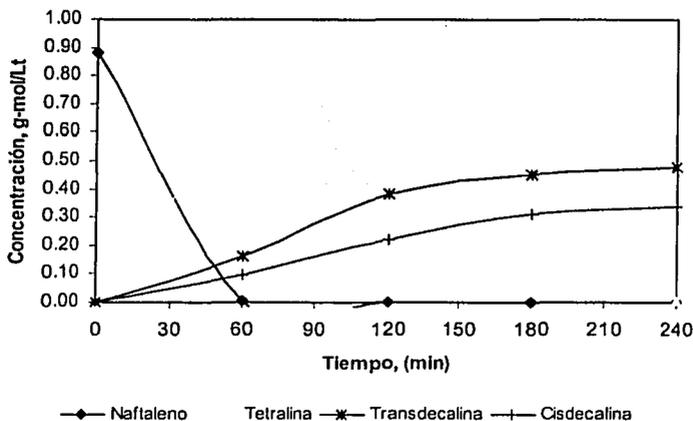


Figura V.5 Hidrogenación del naftaleno con 0.074 g de catalizador Ni/H β 3 0.0133 g de Ni a 200 °C y 60 kg.cm⁻²

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

El catalizador Ni/H β 4 tuvo un comportamiento muy similar ya que la conversión del naftaleno se efectuó en 130 min y la hidrogenación de la tetralina requiere un tiempo mayor de 240 min para hidrogenarla en su totalidad. La relación cis a trans decalina se incrementó ligeramente con respecto al caso anterior fue de 0.705. Esta tendencia en el incremento de relación indica que la función ácida del catalizador es importante en la isomerización de la cis a trans decalina. Estos resultados son más claro al revisar la Tabla V.2. La Figura V.6 muestra el comportamiento del catalizador Ni/H β 4 en función del tiempo de reacción.

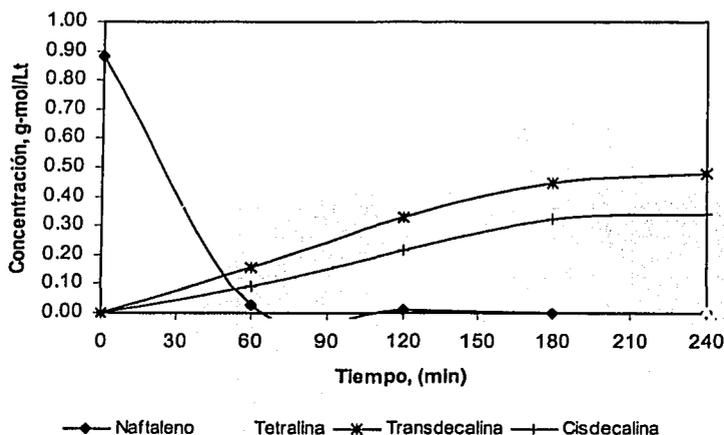


Figura V.6 Hidrogenación del naftaleno con 0.6 g de catalizador Ni/H β 4 (0.0133 de Ni) a 200 °C y 60 kg.cm⁻²

De acuerdo a los resultados obtenidos la actividad catalítica en la hidrogenación del naftaleno y la tetralina disminuyó con el incremento del tamaño de partículas metálicas de los catalizadores.

Al comparar los resultados obtenidos con otros reportados por Song [8] en la hidrogenación del naftaleno con catalizadores con 2 % peso de Pt y Pd soportado sobre zeolita-Y y Mordenita es evidente que es factible obtener una actividad similar con los catalizadores Ni/H β 3 y Ni/H β 4 (0.1 g) a la empleada en el estudio [8]. La Figura V.7 (a, b) muestra el comportamiento de los catalizadores Pd/HY, Pd/HM38 y Pt/HY, Pt/HM38 [8].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

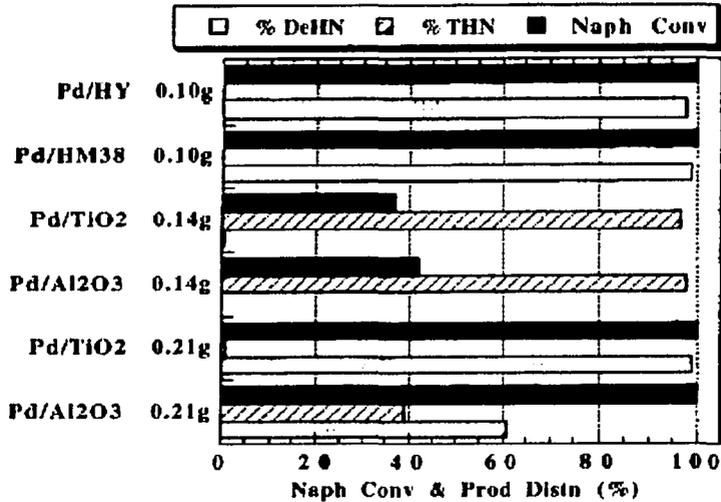


Figura V.8 (a) Hidrogenación del naftaleno con catalizadores de Pd reducidos in situ a 200 °C durante 2 h a 1000 psig o 1500 psig H₂ (Pd/Al₂O₃, Pd/TiO₂) DeHN decalin (decahidronaftaleno), THN tetralina (tetrahidronaftaleno), Napt (naftaleno) [8].

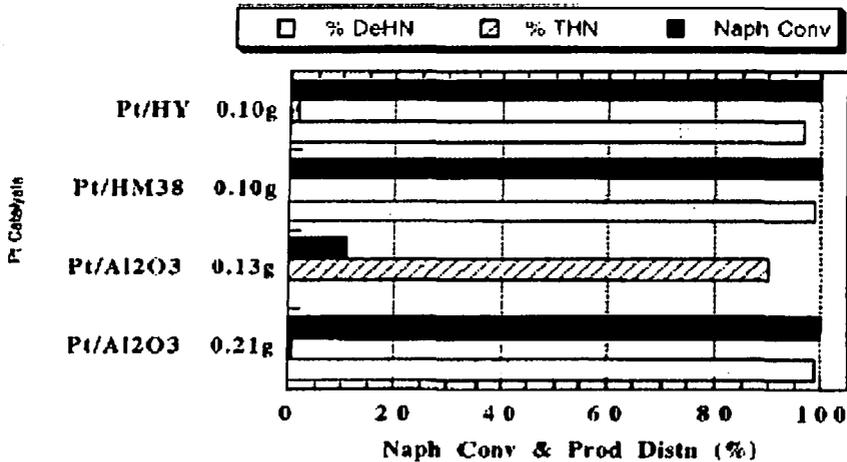


Figura V.8 (b) Hidrogenación del naftaleno con catalizadores de Pt reducidos in situ a 200 °C durante 2 h a 1000 psig Pt/HY, Pt/HM38 o 1500 psig de H₂ (Pt/Al₂O₃) [8].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

V. 3.4 ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 EN LA HIDROGENACIÓN DEL NAFTALENO.

La evaluación de los catalizadores Ni/AlMCM-412 y Ni/SiMCM-412 en la hidrogenación de naftaleno permite confirmar los resultados obtenidos con los catalizadores Ni/H β al compararse los dos diferentes tamaños promedio de partícula metálica con la actividad catalítica en la hidrogenación del naftaleno a tetralina y decalinas. Por otro lado, la menor acidez de los catalizadores Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 respecto a los catalizadores Ni/H β muestra que la función ácida es importante en la selectividad hacia cis y trans decalinas ya que se lleva a cabo su isomerización. La mayor actividad catalítica de los catalizadores Ni/AlMCM-41, Ni/SiMCM-41 con respecto a los catalizadores Ni/H β es posible explicarla por la mayor difusividad del naftaleno a los sitios activos, ya que los catalizadores mesoporoso tienen mayor diámetro de poro y se descarta el tamaño de las partículas de níquel, ya que el diámetro promedio es menor en los catalizadores Ni/H β .

En la Figura V.8 se presenta el tamaño promedio de las partículas de níquel metálico de los catalizadores Ni/H β , Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 obtenidos a diferente tiempo de DP.

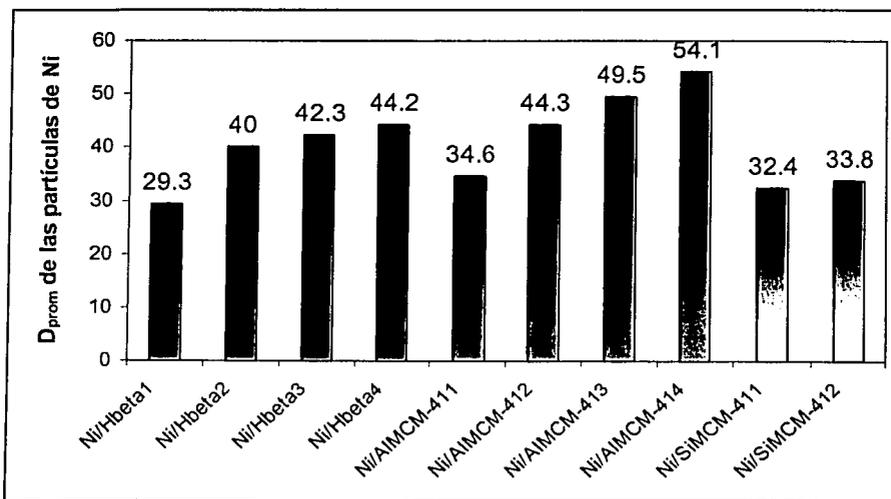


Figura V.8 Diámetro promedio de las partículas de níquel de los catalizadores Ni/H β , Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41

Al comparar la hidrogenación del naftaleno y la tetralina con 0.073 g de catalizador Ni/AlMCM-412 (0.00897 g de Ni) con 0.07 g (0.00896 g de Ni) del catalizador Ni/SiMCM-412 se observa en la Figura V.9 como el catalizador Ni/SiMCM-412 requiere un menor tiempo de reacción para llevar la hidrogenación del naftaleno y la tetralina respecto al catalizador Ni/AlMCM-412. Esta mayor actividad catalítica posiblemente sea debido a la mayor dispersión metálica del catalizador Ni/SiMCM-41 ya que el diámetro promedio de las partículas es menor que Ni/AlMCM-412 (Figura V.9). Además, es

conveniente recalcar que la relación cis a trans decalina con el catalizador Ni/SiMCM-412 es mayor, lo que confirma los resultados previamente obtenidos con los catalizadores Ni/H β , ya que la acidez del soporte AIMCM-41 es mayor que el soporte SiMCM-41 [9].

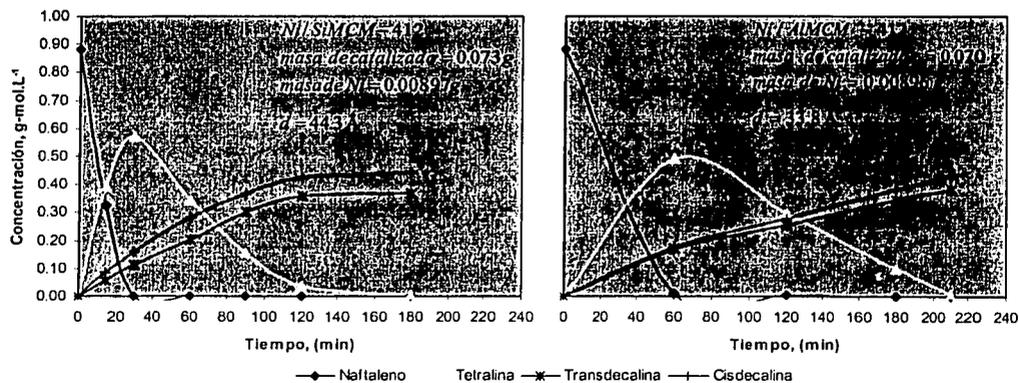


Figura V.9 Hidrogenación del naftaleno y tetralina con los catalizadores Ni/SiMCM41-2 y Ni/AlMCM412 reducidos a 450 °C; temperatura de reacción=200 °C; presión 60 =kg.cm⁻¹.

El mayor diámetro promedio de las partículas de níquel en el catalizador Ni/AlMCM-41-4 (Figura V.8) son congruentes con los resultados anteriores ya que a mayor diámetro de las partículas de níquel la actividad de hidrogenación del naftaleno y la tetralina es menor. La mayor masa de catalizador Ni/AlMCM-41-3 promovió la selectividad de la reacción hacia una menor rendimiento de cis decalina en el producto. Estos resultados se pueden inferir de la Figura V.10 en donde se compara la actividad de hidrogenación de los catalizadores Ni/AlMCM-41-3 y Ni/AlMCM-41-4.

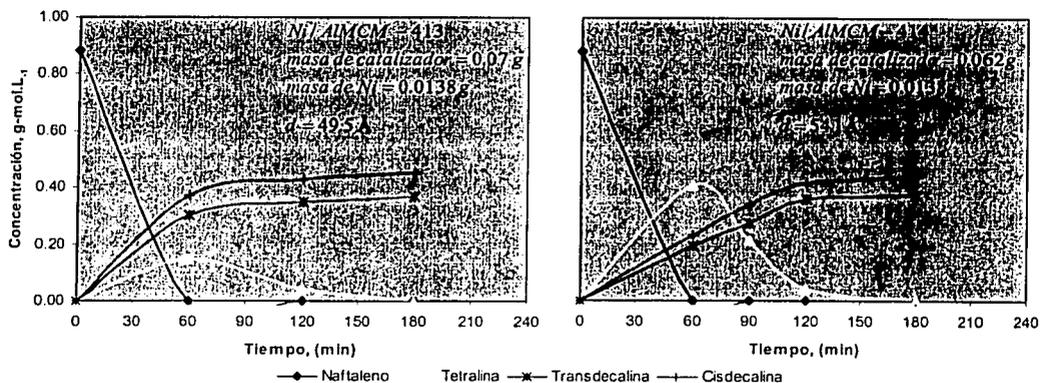


Figura V.10 Hidrogenación del naftaleno y tetralina con los catalizadores Ni/AlMCM-41-3 y Ni/AlMCM-41-4 reducidos a 450 °C; temperatura de reacción =200 °C; presión 60 =kg.cm⁻²

Al incrementarse la temperatura de reducción de los catalizadores de 450 a 550 y 650 °C se mejoró la actividad catalítica por el mayor el porcentaje de reducción del níquel. La Figura V.11 muestra la hidrogenación del naftaleno y la tetralina el catalizador Ni/AlMCM-414 reducido a las temperaturas de 550 y 650 °C.

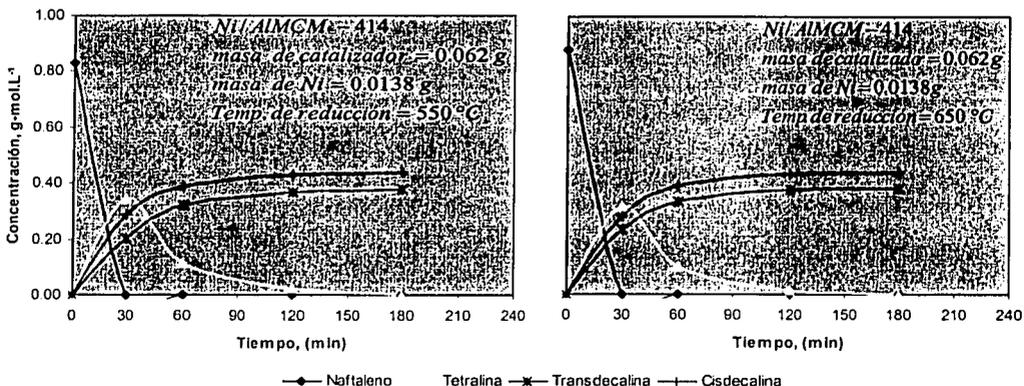


Figura V. 11 Hidrogenación del naftaleno y tetralina con el catalizador Ni/AlMCM-41-4 reducido a 550 y 650 °C; temperatura de reacción 200 °C; presión 60 kg.cm⁻².

Los catalizadores Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 presentaron mayor actividad catalítica que los catalizadores de Pt (0.5 % peso) soportados en AlMCM-41 reportados por Park [10] y evaluados a las mismas condiciones de operación. La carga de catalizador para esta evaluación fue de 0.5 g y 5 % peso de naftaleno contra aproximadamente 0.07 g de Ni/AlMCM-412 ó Ni/SiMCM-412 y 15 % peso de naftaleno. La Figura V.12 muestra la actividad de los catalizadores Pt/AlMCM-41 en la hidrogenación del naftaleno y tetralina (hidrogenación total) preparados por Park [10]. De acuerdo a los resultados obtenidos sobre la reacción de hidrogenación del naftaleno con los catalizadores Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 preparados por DP son notoriamente mejores que los preparados por Park por el método de impregnación del Pt sobre AlMCM-41 [10]. La explicación más probable que podría inferirse es la alta dispersión del níquel metálico ya que desafortunadamente el artículo no reporta el diámetro promedio de las partículas de Pt reducido para confirmar los resultados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

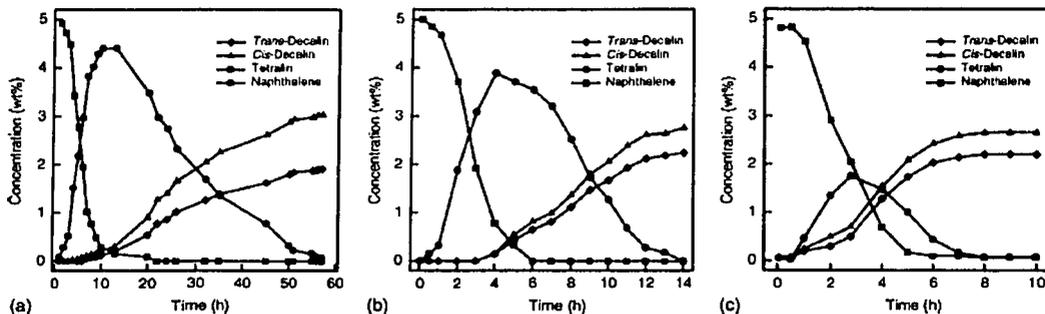


Figura V.12 Cambio de la concentración con el tiempo para la conversión del naftaleno a Tetralina y decalinas a 200 °C y 60 kg.cm⁻² (a) Pt/AlMCM-41; (b) Pt/AlMCM-41(5) Pr (c) Pt/AlMCM.41(5) post [10].

V.4 ADSORCIÓN DEL NAFTALENO

Prasad y colaboradores [11] y Tjandra y Zaera [12] proponen tres diferentes formas de adsorción de los compuestos aromáticos como se muestra en la Figura V.13

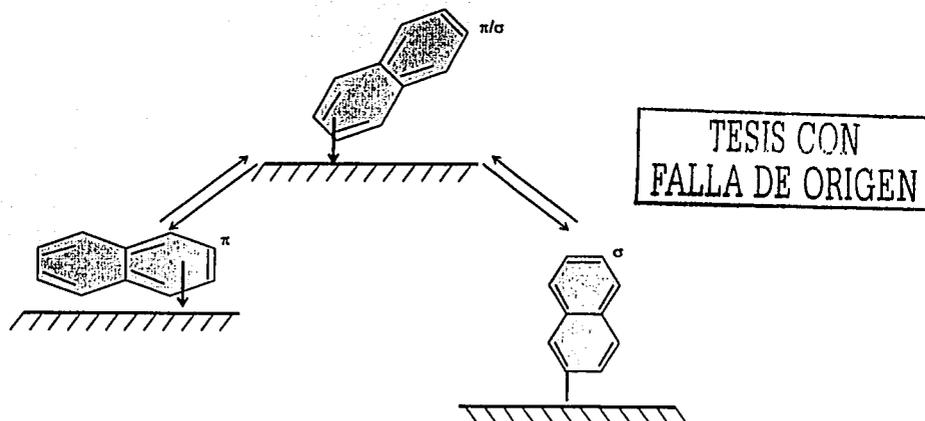


Figura V.13 Ilustración simplificada de la forma de adsorción de los compuestos aromáticos.

En el caso de los catalizadores Ni/H β es posible que la adsorción del naftaleno se lleve a cabo en la posición π y posiblemente en la posición π/σ , debido a las condiciones de presión y temperatura de la reacción. Sin embargo, la adsorción en la posición σ sería más difícil por el diámetro de apertura de las cavidades. En cambio, en los catalizadores Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 es posible las tres formas de adsorción son posible debido a la mesoporosidad del material. Las ecuaciones 1 a 3 pueden describir la adsorción del naftaleno.





El hidrogeno puede ser adsorbido disociativamente sobre el níquel [13-15] y el débil enlace del hidrógeno es el que toma parte en la hidrogenación de los anillos aromáticos [13, 15]. Por lo general se considera que la adsorción del hidrógeno y los compuestos aromáticos se adsorben en sitios diferentes (no competitivos). Algunos autores han reportado que ocurre una adorción, que corresponde del 10 al 15 % del hidrógeno total adsorbido [13 15, 16]. Rautanen [17] considera, que la adsorción del hidrógeno se lleva a cabo en sitios solo accesibles para el hidrógeno (S_2) de acuerdo a la reacción (4).



Donde Np = naftaleno

S_1 = sitio activo

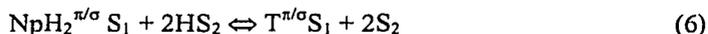
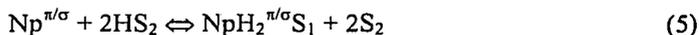
S_2 = sitio activo 2

V.5 RECCIONES EN LA SUPERFICIE

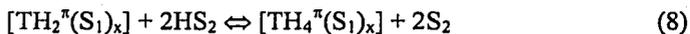
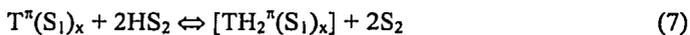
En base a lo mencionado la forma de adsorción del naftaleno y la ruta de reacción dependen del tipo de catalizador (material activo y soporte), condiciones de pretratamiento (secado, calcinación y reducción), preparación y de la condiciones de operación (temperatura, presión y concentración de aromáticos). Estos factores pueden explicar la gran variedad de resultados reportados en la hidrogenación de compuestos monoaromáticos sobre catalizadores de níquel. En nuestro caso la selectividad de la cis y trans decalina depende del tipo de acidez del soporte ya que para los catalizadores Ni/H β el mayor rendimiento del producto esta orientado a trans decalina. Sin embargo, conforme disminuye la acidez de los catalizadores como sucede con Ni/AlMCM-41 < Ni/SiMCM-41 la relación cis trans decalina aumenta.

V. 6 ESQUEMA DE REACCIÓN

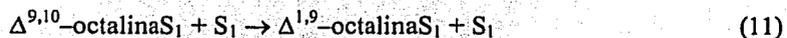
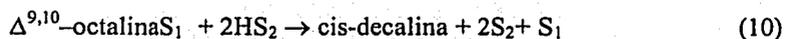
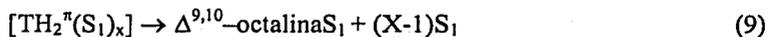
Los esquemas de reacción que puede ser aplicado para la determinación de los parámetros cinéticos pueden ser los propuestos por Rautane [17] y Huang [18]. Ambos esquemas asumen que la hidrogenación del naftaleno se considera irreversible y que la adsorción de éste es tipo Langmuir. El primer esquema considera que el naftaleno se hidrogena a tetralina a través de una adsorción π/σ para formar dehidronaftaleno como compuesto intermedio requiriéndooos dos atomos de hidrógeno de acuerdo a las siguientes reacciones:



La teralina puede se adsorbida en la posición π y formar una superficie compleja con el hidrogeno y sitios activos de acuerdo a las reacciones (7) y (8).



En la superficie compleja la tetralina $[TH_4^{\pi}(S_1)_x]$ es isomerizada a $\Delta^{9,10}$ -octalina la que es hidrogenada a cis decalina o isomerizada a $\Delta^{1,9}$ -octalina. De esta manera, la adición del hidrogeno cis conduce a la formación de cis decalina a partir de $\Delta^{9,10}$ -octalina y la cis y trans decalina de $\Delta^{1,9}$ -octalina. Los pasos de la reacción de la teralina en la superficie compleja a cis y trans decalina son descritos por la ecuaciones (9) a (13).



El esquema de reacción se muestra en la Figura V.13 [17].

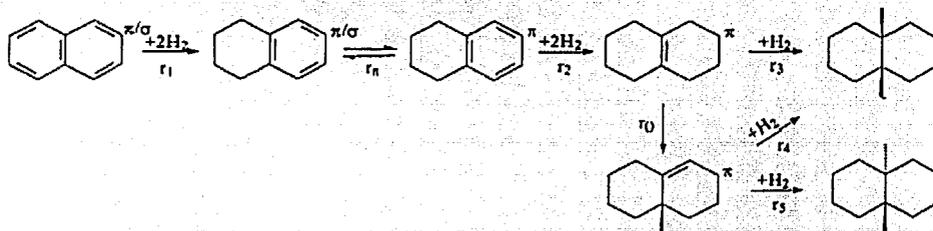


Figura V.13 Esquema de reacción del naftaleno considerando que la adsorción se lleva a cabo en la posición π/σ [17].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El segundo esquema de reacción es el propuesto por Huang [18] el que se muestra en la Figura V.14.

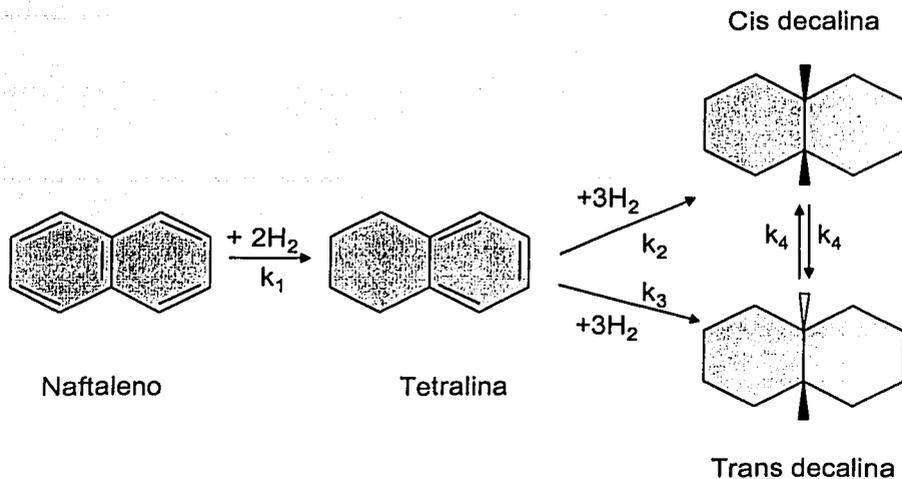


Figura V.14 Esquema de hidrogenación del naftaleno a tetralina y cis y trans decalina [18].

V.7 APLICACIONE DEL CATALIZADOR Ni/H β 2 EN LA HIDRODESULFURACIÓN PROFUNDA DEL DIESEL

Las especificaciones dictaminadas para el diesel por la agencia de protección ambiental en EUA (Environmental Protection Agency) para el año 2005 indican que la concentración de azufre y aromáticos deberá estar regulada a 50 ppmw y 10 % vol. respectivamente. Las normas que regulan los combustibles en EUA por lo general son adoptadas para los combustibles Mexicanos, por lo que con las especificaciones mencionadas se requieren catalizadores más activos para la remoción de compuestos altamente refractarios, como son 4,6 dimetildibenzotiofeno (DMDT), 2,3 (DMDBT), 3,6 (DMDBT), 2,3,7 trimetildibenzotiofeno (TMDBT) y 2,3,5 (TMDBT). La doble ligadura en los anillos bencénicos hacen que estas moléculas sean muy rígidas, y presentan un impedimento estérico para la adsorción del heteroátomo azufre sobre los sitios activos del catalizador, razón por la que son difíciles de remover con los catalizadores convencionales NiMo/alumina, CoMo/alumina y para ello, requieren de condiciones muy severas (alta presión parcial de hidrógeno 75-140 kg.cm⁻¹; bajo espacio velocidad 1-1.5 h⁻¹ y alta temperatura 360-380 °C) o bien el empleo de sistemas de reacción en dos etapas: una, orientada hacia la hidrodesulfuración y otra, hacia la hidrogenación de aromáticos. Sin embargo, debido a los fuertes costos de inversión que se requieren para utilizar dos etapas de reacción, varias compañías han estado orientando sus investigaciones al desarrollo de catalizadores más activos, como Nébula de AkzoNobel, el Centinela de Criterion y Haldor Topsøe. El desarrollo de estos prototipos parte de la hipótesis de que el impedimento estérico de las moléculas puede lograrse mediante la hidrogenación de uno de sus anillos, lo

que la hace flexible y permite que el azufre se adsorba más fácilmente sobre el sitio activo. Para ello se requiere del desarrollo de catalizadores altamente dispersos. Otra opción, es la combinación balanceada de las funciones ácidas e hidrogenantes del catalizador, lo que permite llevar a acabo la isomerización de los grupos metilo, por el ejemplo del 4, 6 dimetildibenzotiofeno. Para ello se requieren catalizadores con una acidez intrínseca como los de níquel con altas cargas metálicas o Pt soportados sobre zeolita.

En base a lo anterior se evaluó el catalizador Ni/H β 2 mezclado con el catalizador comercial IMP-DSD-3+ sulfhidrado, con una carga real (diesel de la refinería de Tula) y se comparó la actividad en la hidrodesulfuración e hidrogenación de aromáticos tomando como referencia los resultados obtenidos con el catalizador IMP-DSD-3+. La Tabla V.3 muestra las propiedades de la carga de alimentación.

Tabla V. 3. Características del Diesel de la refinería Miguel Hidalgo

Compuesto	
Azufre total, % peso	1.478
Aromáticos totales, % peso	33.0
Peso específico	0.858
Viscosidad @ 37.8 °C, cp	5.578
Gravedad API°	31.5
Peso Molecular, g-mol	285

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

V.7.1 METODOLOGIA DE EVALUACIÓN

V.7.1.1 PRUEBA DE REFERENCIA A 320 °C

En un reactor Batch de 300 ml se colocaron 50 mL de diesel con 4 g de catalizador sulfhidrado IMP-DSD-3+. Se incrementó la presión a 60 kg.cm⁻² y la temperatura a 320 °C en un tiempo de 10 min. Después de 8 horas de reacción la cantidad de azufre disminuyó de 1.478 a 0.077 % peso (hidrodesulfuración del 94.7 %) y los aromáticos disminuyendo de 33 a 23.8 % peso (hidrodesaromatizado de 25.6 %)

V.7.1.2 PRUEBA DE REFERENCIA A 340 °C

Nuevamente se colocaron en el reactor 50 mL de diesel con 4 g de catalizador IMP-DSD-3+ sulfhidrado. Se incremento la presión a 60 kg.cm⁻¹ y la temperatura de reacción a 340 °C en el mismo lapso de tiempo. A las 8 h de reacción el azufre y aromáticos disminuyeron a 0.024 % (hidrodesulfuración del 98.3 %) y 25.9 % (hidrodesaromatizado del 19.1 %) peso respectivamente.

V.7.1.3 PRUEBA DE LA MEZCLA CATALÍTICA (Ni/H β 2 + IMP-DSD-3+)

A las mismas condiciones de operación que los casos anteriores se colocó con el diesel 0.8 g de catalizador Ni/H β 2 +3.2 g de IMP-DSD-3+. La concentración de azufre

disminuyó a 0.022 % peso (hidrodesulfuración 98.5 %) y los aromáticos a 19.6 % peso (hidrodesaromatizado 38.8 %). La Tabla V.4 presenta un resumen de los resultados en las diferentes pruebas experimentales.

Tabla V.4. Concentración de azufre y aromáticos de los productos hidrodesulfurados.

No	Catalizador IMP	Peso, gramos	Diesel ml	Presión Kg.cm ⁻²	Tiempo Reacción	Tem p. °C	Azufre % peso	Aromático % peso
1	DSD-3+	4	50	60	8	340	0.024	25.9
2	DSD-3+	4	50	60	8	320	0.077	23.8
3	Ni/H β +DS D-3+	0.8+3.2	50	60	8	320	0.020	19.6

V.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Al comparar los resultados de los catalizadores Ni/H β , Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 obtenidos a diferente tiempo de DP en la hidrogenación del naftaleno a tetralina y cis, trans decalinas con los resultados de literatura [8, 10] se puede deducir que presentan alta actividad catalítica. Sin embargo, el costo de los metales nobles (Pt, Pd) es muy superior al del níquel no obstante que la carga metálica sea mayor

El tamaño de las partículas metálicas tiene un impacto en la actividad de hidrogenación catalítica ya que a mayor diámetro promedio de las partículas se requiere mayor tiempo de reacción para la hidrogenación del naftaleno a tetralina y decalinas. La superior actividad de los catalizadores Ni/AlMCM-41 probablemente se deba al mayor diámetro de poro de la estructura mesoporosa respecto a la zeolita-H β ya que se mejora la difusión de los reactivos a los sitios activos. El efecto de la dispersión metálica se descarta al comparar los resultados entre los catalizadores Ni/AlMCM-412 y Ni/SiMCM-412. Este último requirió menor tiempo de reacción para la hidrogenación total del naftaleno a decalinas y cuyo diámetro promedio de partícula es menor (Figura V.8)

La función ácida de los catalizadores tiene un efecto sobre la selectividad de los productos más no así en la hidrogenación total del naftaleno. Este comportamiento es indudable por el mayor regimiento de cis decalina en los productos a medida que disminuye la cantidad de catalizador Ni/H β de 0.24 a 0.06 g. Consecuentemente la relación de cis a trans decalina se incrementa. Esto resulta aún más claro si se compara el rendimiento de cis y trans decalina entre los catalizadores Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 siendo mayor en este último. Sobre los soportes AlMCM-41 y SiMCM-41 [9] se determino una mayor acidez en los soportes donde con la sustitución isomorfa de Si⁺⁴ por Al⁺³. Es posible que la selectividad a las decalinas también puede ser afectada por el tipo de adsorción del naftaleno ya que este puede ser adsorbido en las posiciones π lo que sería la más probable para los catalizadores Ni/H β que la adsorción π/σ y σ [1]. Con base en las relaciones cis a trans decalina obtenidas en los productos, los esquemas de reacción que pueden representar de una manera más real los resultados obtenidos son de Rautanen y Hang [17, 18], los que se basan en el modelo propuesto por Weitkamp [19].

Debido a que el sulfuro de níquel no es un compuesto activo en la reacción de hidrodesulfuración, la evaluación del catalizador Ni/H β 2 se realizó en una mezcla con un catalizador comercial (IMP-DSD-3+), ambos sulfhidratos, con la finalidad de disponer de la fase activa proporcionada por el catalizador comercial y de una fase altamente hidrogenante proporcionada por el catalizador Ni/H β 2. La mezcla de catalizadores evaluada con gasóleo ligero primario requirió menor temperatura para una desulfuración similar (-20 °C) al catalizador de referencia a niveles similares de hidrodesulfuración. Adicionalmente, la mezcla presentó una mayor actividad en la hidrogenación de aromáticos por la mayor actividad hidrogenante del catalizador Ni/H β 2. Los buenos resultados con cargas reales y a condiciones de operación muy cercanas a las unidades hidrodesulfuradoras de destilados intermedios abre una perspectiva de aplicación industrial para obtener diesel de ultra bajo azufre al combinar los catalizadores Ni/H β con los de mayor actividad catalítica como los mencionados (IMP-DSD-14+, Nebula y el Centinela).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

V. BIBLIOGRAFÍA

1. P. Rautane, 14, Helsinki University of Technology, Industrial Chemistry Publication Series (2002)
2. M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 30, 2021 (1991)
3. A. V. Sapre, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 68 (1981).
4. C. G. Frye *J. Chem. Eng. Data* 7, 592 (1962)
5. C. G. Frye, A. W. Wietkamp, *J. Chem. Eng. Data* 14, 372 (1969).
6. P. Rautane, M. Lylykangas, J. Aittamaa, A. Kraus, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 133, 309 (2001).
7. P. Rautane, M. Lylykangas, J. Aittamaa, A. Kraus, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 1247 (2001).
8. Ch. Song, A. D. Schmitz, *Energy & Fuel*, 11, 656 (1997).
9. K. Chaudhari, R. Bal, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal.*, 117, 247 (2002).
10. K-Ch Park, D-J Yim, S-K Ihm, *Catal. Today*, 74, 281 (2002).
11. K. Prasad, M. Mallikarjuana, R. Vaidyeswaran, *J. Catal.*, 84, 65 (1983).
12. S. Tjandra, F. A., Zaera, *J. Catal.*, 164, 82 (1996).
13. van Meerten, T. de Graaf, J. Coenen, *J. Catal.*, 46, 1 (1977).
14. C. Bartholomew, *Catal. Letter*, 7, 27 (1990).
15. S. Smeds, T. Salmi, L. P. Linfors, A. O. I. Krause, *Appl. Catal.*, 144, (1996).
16. P. Mercot, E. Paraiso, J. Dumas, J. Barbier, *Appl. Catal.*, 74, 261, (1991).
17. P. A., Rautane *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 5966 (2002).
18. T. Huang, B-Ch. Kang, *Ind. Eng. Chem. REs.* 34, 1140 (1995).
19. A. Weitkamp, *J. Catal.* 6, 431 (1966).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES GENERALES

Los principales objetivos del estudio fueron la preparación de catalizadores con alta carga y dispersión metálica así como comprender los fenómenos fisico-químicos del método de depósito-precipitación del níquel sobre zeolita-H β y MCM-41. Hasta ahora, no se tenía conocimiento de las consecuencias de utilizar el método de DP de níquel sobre los materiales cristalinos y estructuras amorfas ordenadas usados en el presente trabajo.

La hipótesis de aplicación del método de DP para la preparación de catalizadores de níquel soportados sobre zeolita-H β , AlMCM-41 y SiMCM-41 se fundamentó en que estos materiales tiene una gran área específica y una fuente de sílice con la cantidad suficiente para la formación de hidrosilicatos de níquel sobre estos soportes. Sin embargo, las propiedades fisico-químicas de los materiales usados en el estudio son completamente diferentes a la sílice amorfa, por lo que era necesario conocer cómo afecta el método de DP del níquel a las fases soportadas, las propiedades texturales de la zeolita-H β , AlMCM-41 y SiMCM-41, las propiedades cristalinas de la zeolita-H β , el orden hexagonal de los poros cilíndricos de AlMCM-41 y SiMCM-41, cómo en la distribución y tamaño de las partículas de níquel metálico, localización de las partículas de níquel en la zeolita-H β (en la superficie externa o de dentro de los poros), el tipo de interacción metal-soporte (débil, media o fuerte), el efecto de la presencia de aluminio sobre la red de los soportes y sobre las fases de Ni(II) soportadas y cuál es la actividad de los catalizadores obtenidos a diferente tiempo de DP en la reacción de hidrogenación del naftaleno.

El DP de níquel es parcialmente aplicable para la preparación de catalizadores con alta concentración de níquel (14-31 % peso) soportados sobre zeolita-H β , AlMCM-41 y SiMCM-41. Las propiedades estructurales de la zeolita-H β y el ordenamiento hexagonal de los poros cilíndricos de la estructura MCM-41 son afectados en función del tiempo de DP (carga metálica). En los catalizadores Ni/H β , Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41 preparados con altos tiempos de DP (≥ 2 h) hay una pérdida de la estructura cristalina de la zeolita y del orden de los poros cilíndricos de la MCM-41. Esta pérdida se debe a que bajo las condiciones de DP del Ni(II), los silanoles del soporte se despolimerizan para formar especies solubles (Si(OH) $_4$) e hidrosilicato de níquel. Sin embargo, es factible preservar las propiedades cristalinas de la zeolita-H β y el orden de los poros cilíndricos de MCM-41 si éstos son preparados con cargas metálicas menores al 5 % en peso de níquel.

La fase de Ni(II) soportada sobre la zeolita-H β y AlMCM-41 es una mezcla de hidróxido de níquel con estructura turboestrática (α -Ni(OH) $_2$) y filosilicato 1:1 de níquel. La primera se incrementa con el tiempo de DP. La formación del hidróxido de níquel probablemente se debe a que el aluminio presente en la estructura de la zeolita-H β y AlMCM-41 retarda la disolución de la sílice, lo que provoca que la concentración de los iones hidroxilo de la solución se incremente y haya altos valores de pH locales los que conducen a la reacción de polimerización de Ni-OH + Ni-OH $_2$ (2Ni(OH) $_2$ (H $_2$ O) $_4$), formando un monómero de Ni-OH-Ni y un polímero (NiOH) $_2$. El comportamiento de los catalizadores de Ni/SiMCM-41 es muy similar a Ni/SiO $_2$. Esto último ha sido ampliamente estudiado y se sabe que la fase soportada es principalmente filosilicato 1:1 de níquel. En

este caso, durante la reacción de copolimerización se ve favorecida la formación de enlaces Ni-Si.

En los catalizadores Ni/H β (tiempo de DP de 1 h) hay evidencia por IR y microscopía electrónica de transmisión de que una fracción de la partícula de níquel metálico se encuentran dentro de las cavidades de la zeolita. En este caso se determinaron tamaños de partícula menores a la apertura de poro de la cavidad (10 Å). Las fotomicrografías muestran tamaños de partícula entre 9.5 a 66 Å, encontrándose la mayor población de partículas metálicas en el intervalo de 20 a 30 Å. Es posible que una porcentaje de níquel en esta muestra se encuentre soportado por intercambio iónico ya que la amplitud, forma y temperatura del pico de reducción del TPR asignado al hidróxido de níquel es muy similar al níquel soportada sobre zeolita-H β por intercambio catiónico competitivo (3.2 % peso de níquel).

La débil interacción del hidróxido de níquel con la zeolita-H β y AIMCM-41, es probablemente la causa de la sinterización de las partículas de níquel durante la activación de los catalizadores (calcinación y/o reducción). Esto se puede constatar mediante el incremento del área del pico de reducción asignado al hidróxido de níquel y el incremento del diámetro promedio de las partículas metálicas a mayor tiempo de DP (Figura V.8). Por otro lado, en los catalizadores de Ni/SiMCM-41 no se observa un incremento substancial del diámetro promedio de las partícula, debido a que 92 % de la fase de Ni(II) soportada es filosilicato 1:1 de níquel. Lo anterior también se ha comprobado en los estudios realizados por Burattin y Louis sobre los catalizadores de níquel soportado en sílice de alta y baja área específica.

Es evidente la fuerte interacción que forma el filosilicato 1:1 de níquel con la zeolita-H β y AIMCM-41 ya que no obstante que se reduce a 450 °C, aún se observan en las fotomicrografías estructuras filamentosas y laminares del filosilicato 1:1 de níquel. De acuerdo a los perfiles de TPR se requieren temperaturas superiores a 650 °C para lograr 100 % de reducción de las partículas de níquel.

Los catalizadores Ni/H β , Ni/AIMCM-41 y Ni/SiMCM-41 presentaron alta actividad catalítica en la hidrogenación del naftaleno a tetralina y decalinas siendo comparable o mejor a catalizadores con 2 % de metales nobles (Pt y Pd) sobre zeolita-Y y Mordenita [8] y Pt/MCM-41 [10].

La actividad catalítica está en función del tamaño de las partículas de níquel ya que a menor diámetro promedio mayor actividad en la hidrogenación del naftaleno a tetralina y decalinas. Este resultado es evidente al compararse el tiempo requerido para la hidrogenación total del naftaleno a decalinas con los catalizadores Ni/AIMCM-412 y Ni/SiMCM-412. Por otro lado, Los catalizadores de Ni/AIMCM-41 y Ni/SiMCM-41 presentaron mayor actividad que los de Ni/H β debido al mayor diámetro de poro de MCM-41, lo que permite una mayor difusividad de los reactivos a los sitios activos.

La función ácida de los catalizadores y el tipo de adsorción de la molécula de naftaleno provoca efectos sobre la selectividad de los productos. Esto queda confirmado

por la variación de la relación cis a trans decalina en función de la masa de catalizador utilizado en la reacción, ya que a mayor masa de catalizador Ni/H β además de llevarse a cabo reacciones de hidrogenación la relación cis a trans decalina disminuye con la masa de catalizador (mayor concentración de sitios ácidos). El resultado es más claro al comparar la relación cis a trans decalina entre los catalizadores Ni/AlMCM-41 y Ni/SiMCM-41.

Los catalizadores de Ni/H β obtenidos a diferente tiempo de DP debido a su alta carga y dispersión metálica así como su acidez intrínseca abren las perspectivas de aplicación a nivel industrial para la probable obtención de diesel con ultra bajo azufre y aromáticos (50 ppmw y 10 % peso). Lo anterior es factible mediante la mezcla de los catalizadores Ni/H β con catalizadores comerciales (IMP-DSD-14+, Nébula, Centinela) en el hidrotatamiento del gasóleo ligero de primaria. Esto se deduce en base a una prueba realizada con el catalizador IMP-DSD-3+ (catalizador de referencia) y la evaluación de la mezcla Ni/H β 2-IMP-DSD-3+ en el hidrotatamiento del gasóleo ligero de primaria de la refinería de Tula, Hgo. Los resultados mostraron que con la mezcla Ni/H β 2-IMP-DSD-3+ requiere de una menor temperatura de reacción (-20 °C) para lograr aproximadamente el 98.5 % de hidrosulfuración (reducción de azufre de 1.478 a 0.022 % peso) y una mayor hidrosulfuración 40.6 vs 22.2 % del catalizador IMP-DSD-3+. Es posible que la mayor actividad se deba a la promoción de la ruta de hidrogenación previa a la hidrosulfuración ya que al hidrogenar uno de los anillos aromáticos se reduce el impedimento estérico que existe en la molécula rígida de aromático para acceder al sitio activo de hidrosulfuración o la isomerización de los grupos metilos del 4, 6 dimetildibenzotiofeno (DMDBT), 2,3-DMBT, 2,3,7-TMBT y 2,4,6 TMDBT.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÁPENDICE A
NÍQUEL EN CATALIZADORES

IMP-QA-206

1.- ALCANCE:

1.1 Este procedimiento de análisis se utiliza para la determinación cuantitativa de níquel en catalizadores con un contenido mayor al 1 % peso.

2 RESUMEN DEL MÉTODO:

2.1 La muestra de catalizador se funde con piro sulfato de potasio a 760 °C. El fundido, se disuelve en agua acidulada con ácido clorhídrico, se agrega fluoruro de sodio para enmascarar Al, Ca, Fe y Mg. Posteriormente se ajusta el pH entre 9-10 con hidróxido de amonio y se titula con una solución de EDTA utilizando como indicador murexide hasta que la solución cambie de color amarillo a violeta.

3 EQUIPO

3.1 Mufla eléctrica.

3.2 Mechero de gas.

3.3 Crisol de porcelana.

3.4 Vaso de precipitado de 400 ml.

3.5 Bureta de 50 ml. con divisiones en 0.1.

3.6 Parrilla eléctrica.

3.7 Balanza analítica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4 MATERIALES Y REACTIVOS

4.1 Pureza de los reactivos. Solo se deberán emplear reactivos grado analítico durante toda la determinación.

4.2 Pureza del agua. El agua que se utilice deberá ser destilada o desionizada,

4.3 Piro sulfato de potasio.

4.4 Hidróxido de amonio (1:1).

4.5 Indicador murexide. Mezclar 0.2 g de purpurato de amonio ($C_8H_8N_6O_6$) con 40 g de sulfato de potasio.

APÉNDICE B

Cálculo del área y volumen de poro microporoso para la zeolita-H β

$$mNi = \frac{mNi}{mNiO + mzeolita} \therefore \%Ni(mNiO + mzeolita) = mNi = \%Ni * mNiO + \%Ni * mzeolita \quad (1) \quad mNiO = \frac{74.71}{58.71} mNi \quad (2)$$

Sustituyendo (2) en (1) $mNi = \%Ni * \frac{74.71}{58.71} mNi + \%Ni * mzeolita \therefore 58.71 * mNi - 74.71 * \%Ni * mNi = 58.71 * \%Ni * mzeolita$

$$(58.71 - 74.71 * \%Ni) = 58.71 * \%Ni * mzeolita \therefore mNi = \frac{\%Ni * mzeolita}{58.71 - 74.71 * \%Ni} * 58.71 \quad (3) \quad MolNi = \frac{mNi}{58.71} \quad (4)$$

Sustituyendo (4) en (3) $MolNi * 58.71 = \frac{\%Ni * mzeolita}{58.71 - 74.71 * \%Ni} * 58.71 \therefore MolNi = \frac{\%Ni * mzeolita}{58.71 - 74.71 * \%Ni}$

$$Ni = mNi / (mNiO + 1.9g zeolite)$$

$$1.9g zeolite = 1.9g silica = 0.03166 mol$$

$$Si_2Ni_3O_5(OH)_4 = 381 g$$

Mol Ni	all Ni is Ni(OH) ₂		all Ni is Si ₂ Ni ₃ O ₅ (OH) ₄				Ni = 50% NiOH + 50%	
	m(Ni(OH) ₂)	%(Ni(OH) ₂)*	m(silicate)	m cons. Z**	m rem. Z***	% silicate (a)	m(mixture)	%(silicate)
0.001904328	0.17710251	0.08526421	0.72554897	0.22851936	1.67148064	0.3026867	0.45132574	0.2
0.005484536	0.51006186	0.21163849	2.08960825	0.65814433	1.24185567	0.62723424	1.299835052	0.4
0.007516484	0.69903297	0.26895887	2.86378022	0.90197802	0.99802198	0.74156574	1.781406593	0.5
0.009835294	0.91468235	0.32496823	3.74724706	1.18023529	0.71976471	0.8388711	2.330964706	0.6

H₂ in Ni/Hbeta

** mass of consumed zeolite

***mass of remaining zeolite

Área microporosa	zeolita-H β	Ni/H β 1	Ni/H β 2	Ni/H β 3	Ni/H β 4
	359	288	200	160	120
Área microporosa estimada		315	365.5	356.7	333.54

TESIS CON

7 PRECISIÓN:

- 7.1 La diferencia entre los resultados de dos análisis obtenidos por el mismo analista con el mismo equipo de trabajo en condiciones de operación constantes, con el mismo material de prueba y con las condiciones de operación fijadas por el método durante toda la determinación, no deberá ser mayor del 2 %.

8 PRECAUCIONES:

- 8.1 Este método puede implicar materiales, operaciones y equipo peligrosos. Este método no pretende evitar todos los problemas asociados con la seguridad. Es responsabilidad del usuario de este método establecer las apropiadas normas de seguridad y prácticas seguras.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Evaluación del Catalizador Ni/HB1 Hidrogenación del Naftaleno peso de Catalizador =0.1g temperatura de reacción 220 °C

Comp	N-Decano				Naftaleno				Tetralina				Transdecalina				Cisdecalina			
	P. Mol.	142.3			128.2				132.2				138.3				138.3			
Carga	640.9				113.1			754												
	% Peso		Prom.	Peso	% Peso		Prom.	Peso	% Peso		Prom.	Peso	% Peso		Prom.	Peso	% Peso		Prom.	Peso
0	84.95	84.91	84.93	640.35	14.95	14.95	14.95	112.72	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
30	84.88	84.89	84.88	640	4.510	4.024	4.267	32.17	8.841	8.890	8.866	66.85	1.416	1.422	1.419	10.7	0.346	0.347	0.347	2.614
60	84.77	84.77	84.77	639.1	1.297	1.298	1.297	9.78	9.431	9.447	9.439	71.17	3.580	3.587	3.583	27.02	0.669	0.668	0.669	5.042
90	84.69	84.68	84.68	638.5	0.219	0.205	0.212	1.60	7.779	7.768	7.773	58.61	5.493	5.323	5.408	40.78	1.449	1.389	1.419	10.7
120	84.55	84.84	84.7	638.6	0.090	0.091	0.091	0.68	5.411	5.468	5.44	41.02	7.382	7.398	7.390	55.722	1.980	1.984	1.982	14.95
150	84.57	84.52	84.55	637.5	0.000	0.000	0.000	0.00	2.988	2.990	2.989	22.537	9.260	9.289	9.274	69.927	2.680	2.690	2.685	20.24
180	84.43	84.53	84.48	637	0.000	0.000	0.000	0.00	1.568	1.574	1.571	11.84	10.35	10.35	10.35	78.06	2.989	2.969	2.979	22.46
210	84.37	84.36	84.37	636.1	0.000	0.000	0.000	0.00	0.633	0.632	0.633	4.769	10.896	10.85	10.87	81.96	3.374	3.384	3.379	25.48
240	84.25	84.23	84.24	635.2	0.000	0.000	0.000	0.00	0.010	0.009	0.009	0.068	11.054	11.026	11.04	83.24	3.815	3.805	3.81	28.73

minuto	Concentración en gr-mol/Litro			
	Naftaleno	Tetralina	Transdecalina	Cisdecalina
0	0.87948	0.00000	0.00000	0.00000
30	0.25103	0.50561	0.07738	0.01891
60	0.07631	0.53830	0.19544	0.03647
90	0.01247	0.44332	0.29495	0.07740
120	0.00533	0.31023	0.40305	0.10812
150	0.00000	0.17046	0.50580	0.14643
180	0.00000	0.08959	0.56465	0.16246
210	0.00000	0.03607	0.59286	0.18431
240	0.00000	0.00051	0.60210	0.20779

159

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Resultados de Ni/HB1 0.246 g de catalizador Temperatura de reaccion 200°C

Comp	N-Decano				Naftaleno				Tetralina				Transdecalina				Cisdecalina			
P. Mol.	142.287				128.17				132.21				138.25				138.25			
Carga	640.9				113.1			754												
	% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso	
0	84.71	84.7	84.71	638.7	16.03	16.02	16.026	113.10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.00
60	83.5	83.7	83.60	630.3	0.045	0.045	0.045	0.32	9.657	9.652	9.655	72.796	3.525	3.526	3.526	26.58	0.944	0.943	0.943	7.11
120	82.2	82.4	82.3	620.5	0.000	0.000	0.000	0.00	2.926	2.927	2.927	22.068	8.511	8.51	8.511	64.17	2.285	2.285	2.285	17.23
180	81.4	81.8	81.6	615.3	0.000	0.000	0.000	0.00	0.534	0.533	0.533	4.023	10.02	10.02	10.02	75.57	2.867	2.867	2.867	21.62
210	80.9	81	80.95	610.4	0.000	0.000	0.000	0.00	0.019	0.017	0.018	0.137	10.15	10.1	10.13	76.36	2.876	2.874	2.875	21.67

minutos:	Concentración en gr-mol/Litro				
	Naftaleno	Tetralina	Transdecalina	Cisdecalina	Hydrocraking
0	0.88241	0.00000	0.00000	0.00000	0
60	0.00246	0.55061	0.19229	0.05145	0.053
120	0.00000	0.16691	0.46416	0.12461	0.08
180	0.00000	0.03043	0.54662	0.15638	0.156
220	0.00000	0.00104	0.55233	0.15678	0.157

Resultados de Ni/HB2 0.095 g de catalizador Temperatura de reaccion 200°C

Comp	N-Decano				Naftaleno				Tetralina				Transdecalina				Cisdecalina			
P. Mol.	142.287				128.17				132.21				138.25				138.25			
Carga	640.9				113.1			754												
	% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso	
0	84.78	84.7	84.74	638.9	14.98	14.97	14.976	112.92	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.00
60	84.77	84.78	84.77	639.2	0.255	0.259	0.257	1.81	10.30	10.3	10.3	77.662	3.350	3.34	3.345	25.22	0.922	0.921	0.922	6.95
120	84.74	84.74	84.74	639	0.000	0.000	0.000	0.00	3.200	3.2	3.2	24.128	7.281	7.283	7.282	54.90	4.614	4.614	4.614	34.79
180	84.61	84.61	84.61	638	0.000	0.000	0.000	0.00	0.874	0.837	0.855	6.450	8.711	8.704	8.708	65.66	5.535	5.644	5.589	42.14
210	84.66	84.65	84.66	638.3	0.000	0.000	0.000	0.00	0.039	0.039	0.039	0.296	9.042	9.053	9.048	68.22	5.899	5.898	5.898	44.47

minutos:	Concentración en gr-mol/Litro			
	Naftaleno	Tetralina	Transdecalina	Cisdecalina
0	0.88101	0.00000	0.00000	0.00000
60	0.01416	0.58741	0.18243	0.05026
120	0.00000	0.18250	0.39713	0.25163
180	0.00000	0.04879	0.47491	0.30484
240	0.00000	0.00224	0.49344	0.32169

FALTA DE ORDEN
TESTES COM
NO. 160

091

160

Resultados de Ni/HB3 0.075 g de catalizador

Comp	N-Decano				Naftaleno				Tetralina				Transdecalina				Cisdecalina			
P. Mol.	142.287				128.17				132.21				138.25				138.25			
Carga	640.9				113.1			754												
	% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso	% Peso	Prom.	Peso	% Peso	Prom.	Peso	% Peso	Prom.	Peso	% Peso	Prom.	Peso	
0	83.27	83.47	83.37	628.6	16.06	16.06	16.058	113.10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
60	82.95	82.97	82.96	625.5	0.288	0.288	0.288	2.03	10.35	10.35	10.35	78.038	2.915	2.916	2.916	21.99	1.815	1.818	1.817	13.70
120	83.12	83.11	83.11	626.7	0.001	0.012	0.006	0.05	4.011	4.017	4.014	30.265	7.028	7.03	7.029	53.00	4.010	4.01	4.01	30.23
180	83.08	83.08	83.08	626.4	0.000	0.000	0.000	0.00	0.873	0.873	0.873	6.584	8.31	8.304	8.307	62.64	5.635	5.744	5.689	42.90
210	83.02	83.01	83.02	625.9	0.000	0.000	0.000	0.00	0.056	0.056	0.056	0.421	8.81	8.809	8.809	66.42	6.203	6.207	6.205	46.79

Balance de materia

Tiempo	decano		Naftaleno	
Delta	% de P	Delta	% P	
0	12.29	1.92	0.000	0.00
60	15.36	2.40	-2.653	-2.35
120	14.22	2.22	-0.44	-0.39
180	14.49	2.26	0.980	0.87
240	14.95	2.33	-0.530	-0.47

naphthalene

minutos	Concentración en gr-mol/Litro			
	Naftaleno	Tetralina	Transdecalina	Cisdecalina
0	0.88242	0.00000	0.00000	0.00000
60	0.01584	0.59026	0.15903	0.09909
120	0.00036	0.22892	0.38334	0.21868
180	0.00000	0.04980	0.45308	0.31029
240	0.00000	0.00318	0.48045	0.33842

Resultados de Ni/HB4 0.06 g de catalizador

Comp	N-Decano				Naftaleno				Tetralina				Transdecalina				Cisdecalina			
P. Mol.	142.287				128.17				132.21				138.25				138.25			
Carga	640.9				113.1			754												
	% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso	% Peso	Prom.	Peso	% Peso	Prom.	Peso	% Peso	Prom.	Peso	% Peso	Prom.	Peso	
0	84.43	84.45	84.44	636.7	16.1	16.03	16.063	113.10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
60	84.17	84.17	84.17	634.6	0.396	0.397	0.397	2.80	10.025	10.02	10.02	75.584	2.834	2.834	2.834	21.37	1.654	1.655	1.654	12.47
120	84.08	84.08	84.08	633.9	0.159	0.159	0.159	1.12	4.854	4.8544	4.854	36.601	6.059	6.059	6.059	45.68	3.957	3.957	3.957	29.84
180	84.98	84.98	84.98	640.7	0.000	0.000	0.000	0.00	0.901	0.902	0.902	6.798	8.176	8.176	8.176	61.65	5.951	5.951	5.951	44.87
210	84.96	84.96	84.96	640.6	0.000	0.000	0.000	0.00	0.113	0.113	0.113	0.850	8.812	8.725	8.768	66.11	6.184	6.184	6.184	46.62

minutos	Concentración en gr-mol/Litro			
	Naftaleno	Tetralina	Transdecalina	Cisdecalina
0	0.88242	0.00000	0.00000	0.00000
60	0.02183	0.57170	0.15455	0.09023
120	0.00873	0.27684	0.33043	0.21583
180	0.00000	0.05142	0.44592	0.32457
240	0.00000	0.00643	0.47822	0.33724

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

16/

Resultados de NiAIMCM-412 0.07 g de catalizador

Comp	N-Decano				Naftaleno				Tetralina				Transdecalina				Cisdecalina			
P. Mol.	142.287				128.17				132.21				138.25				138.25			
Carga	640.9				113.1				754											
	% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso	
0	84.35	84.12	84.23	635.1	16.08	16.04	16.062	113.10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
60	84.28	84.27	84.27	635.4	0.154	0.154	0.154	1.09	8.578	8.572	8.575	64.655	3.092	3.099	3.096	23.34	3.192	3.193	3.192	24.07
120	84.08	84.08	84.08	633.9	0.051	0.051	0.051	0.36	5.209	5.21	5.209	39.278	4.643	4.643	4.643	35.01	5.102	5.12	5.111	38.54
180	84.98	84.98	84.98	640.7	0.004	0.004	0.004	0.03	1.717	1.717	1.717	12.944	6.313	6.302	6.308	47.56	6.988	6.984	6.986	52.67
210	84.96	84.96	84.96	640.6	0.000	0.000	0.000	0.00	0.150	0.150	0.15	1.133	7.016	7.006	7.011	52.86	7.851	7.849	7.85	59.19

Balance de materia

minutos	Concentración en gr-mol/Litro			
	Naftaleno	Tetralina	Transdecalina	Cisdecalina
0	0.88239	0.00000	0.00000	0.00000
60	0.00849	0.48903	0.16883	0.17411
120	0.00280	0.29708	0.25323	0.27875
180	0.00021	0.09790	0.34401	0.38101
210	0.00000	0.00857	0.38237	0.42815

Resultados de NiAIMCM-414 0.06 g de catalizador

Comp	N-Decano				Naftaleno				Tetralina				Transdecalina				Cisdecalina			
P. Mol.	142.287				128.17				132.21				138.25				138.25			
Carga	640.9				113.1				754											
	% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso	
0	84.22	84.21	84.22	635	15.32	15.32	15.321	107.88	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
60	83.79	83.76	83.77	631.6	0.000	0.000	0.000	0.00	3.266	3.275	3.271	24.660	5.517	5.522	5.52	41.62	6.207	6.207	6.207	46.80
120	83.79	83.76	83.77	631.6	0.000	0.000	0.000	0.00	1.053	1.055	1.054	7.944	6.518	6.52	6.517	49.14	7.423	7.429	7.426	55.99
180	83.75	83.75	83.75	631.5	0.000	0.000	0.000	0.00	0.008	0.008	0.008	0.058	7.00	7.00	7.00	52.78	8.000	8.000	8.000	60.32

minutos	Concentración en gr-mol/Litro			
	Naftaleno	Tetralina	Transdecalina	Cisdecalina
0	0.84167	0.00000	0.00000	0.00000
60	0.00000	0.18652	0.30104	0.33853
120	0.00000	0.06009	0.35543	0.40501
180	0.00000	0.00044	0.38177	0.43631

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

162

291

Comp	N-Decano				Naftaleno				Tetralina				Transdecalina				Cisdecalina			
P. Mol.	142.287				128.17				132.21				138.25				138.25			
Carga	640.9				113.1				754											
	% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso	
0	84.13	84.13	84.13	634.3	16.06	16.08	16.070	113.15	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.00
30	84.13	84.13	84.13	634.3	0.001	0.00	0.001	0.01	5.540	5.546	5.543	41.794	4.306	4.304	4.305	32.46	5.146	5.156	5.151	38.84
60	83.07	83.09	83.08	626.4	0.000	0.000	0.000	0.00	1.730	1.728	1.729	13.037	6.101	6.102	6.101	46.00	7.166	7.174	7.17	54.06
120	83.00	83.00	83.00	625.8	0.000	0.000	0.000	0.00	0.224	0.225	0.225	1.693	6.862	6.87	6.866	51.77	7.905	7.904	7.904	59.60
180	83.01	82.99	83	625.8	0.000	0.000	0.000	0.00	0.001	0.001	0.001	0.008	7.015	7.015	7.015	52.89	8.006	8.010	8.008	60.38

minutos	Concentración en gr-mol/Litro			
	Naftaleno	Tetralina	Transdecalina	Cisdecalina
0	0.88282	0.00000	0.00000	0.00000
30	0.00007	0.31612	0.23479	0.28092
60	0.00000	0.09861	0.33276	0.39104
120	0.00000	0.01280	0.37446	0.43110
180	0.00000	0.00006	0.38259	0.43675

Resultados de NiAlMCM-413 0.07 g de catalizador

Comp	N-Decano				Naftaleno				Tetralina				Transdecalina				Cisdecalina			
P. Mol.	142.287				128.17				132.21				138.25				138.25			
Carga	640.9				113.1				754											
	% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso	
0	84.18	84.01	84.1	634.1	16.06	16.06	16.060	113.08	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.00
60	83.78	83.78	83.78	631.7	0.017	0.017	0.017	0.12	2.566	2.575	2.571	19.382	5.572	5.552	5.562	41.94	6.850	6.85	6.85	51.65
120	83.77	83.77	83.77	631.6	0.000	0.000	0.000	0.00	0.716	0.716	0.716	5.399	6.418	6.42	6.417	48.39	7.863	7.869	7.866	59.31
180	83.7	83.73	83.72	631.2	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	6.73	6.73	6.73	50.75	8.265	8.265	8.265	62.32

minutos	Concentración en gr-mol/Litro			
	Naftaleno	Tetralina	Transdecalina	Cisdecalina
0	0.88227	0.00000	0.00000	0.00000
60	0.00092	0.14660	0.30337	0.37360
120	0.00000	0.04083	0.34998	0.42900
180	0.00000	0.00000	0.36708	0.45076

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

163

Resultados de NiAIMCM-414 0.06 550°C g de catalizador

Comp	N-Decano				Naftaleno				Tetralina				Transdecalina				Cisdecalina			
P. Mol.	142.287				128.17				132.21				138.25				138.25			
Carga	640.9				113.1				754											
	% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso	
0	84.42	84.4	84.41	636.5	15.14	15.12	15.130	106.53	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.00
30	84.00	84.00	84.00	633.4	0.002	0.002	0.002	0.02	6.054	6.054	6.054	45.649	3.684	3.683	3.684	27.77	5.267	5.268	5.268	39.72
60	83.92	83.92	83.92	632.8	0.000	0.000	0.000	0.00	2.002	2.002	2.002	15.095	5.923	5.924	5.924	44.66	7.083	7.083	7.083	53.40
120	83.92	83.99	83.95	633	0.000	0.000	0.000	0.00	0.416	0.416	0.416	3.136	6.715	6.706	6.710	50.60	7.870	7.876	7.873	59.36
180	83.89	83.88	83.88	632.5	0.000	0.000	0.000	0.00	0.017	0.017	0.017	0.128	6.922	6.919	6.921	52.18	8.062	8.067	8.065	60.81

minuto	Concentración en gr-mol/Litro			
	Naftaleno	Tetralina	Transdecalina	Cisdecalina
0	0.83116	0.00000	0.00000	0.00000
30	0.00012	0.34527	0.20089	0.28728
60	0.00000	0.11417	0.32306	0.38629
120	0.00000	0.02372	0.36597	0.42939
180	0.00000	0.00097	0.37744	0.43984

Resultados de NiAIMCM-414 0.06 450°C g de catalizador

Comp	N-Decano				Naftaleno				Tetralina				Transdecalina				Cisdecalina			
P. Mol.	142.287				128.17				132.21				138.25				138.25			
Carga	640.9				113.1				754											
	% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso	
0	84.55	84.42	84.49	637	16.07	16.07	16.070	113.15	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.00	
30	83.00	83.01	83.01	625.9	0.006	0.006	0.006	0.04	7.127	7.124	7.126	53.727	3.582	3.585	3.583	27.02	4.289	4.280	4.285	32.31
60	82.98	83.01	82.99	625.8	0.000	0.000	0.000	0.00	3.701	3.703	3.702	27.913	5.068	5.064	5.066	38.20	6.245	6.243	6.244	47.08
120	82.99	82.96	82.97	625.6	0.000	0.000	0.000	0.00	0.724	0.725	0.725	5.466	6.609	6.606	6.607	49.82	7.678	7.678	7.678	57.89
180	82.89	82.91	82.9	625.1	0.000	0.000	0.000	0.00	0.053	0.053	0.053	0.398	6.883	6.885	6.884	51.90	8.071	8.075	8.073	60.87

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

minuto	Concentración en gr-mol/Litro			
	Naftaleno	Tetralina	Transdecalina	Cisdecalina
0	0.88282	0.00000	0.00000	0.00000
60	0.00034	0.40638	0.19543	0.23369
90	0.00000	0.21113	0.27631	0.34054
120	0.00000	0.04134	0.36034	0.41877
180	0.00000	0.00301	0.37544	0.44029

164

164

Resultados de NiMCM-412 0.07 g de catalizador

Comp	N-Decano				Naftaleno				Tetralina				Transdecalina				Cisdecalina			
P. Mol.	142.287				128.17				132.21				138.25				138.25			
Carga	640.9				113.1			754												
	% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso	
0	84.54	84.56	84.55	637.5	16.05	16.09	16.068	113.13	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.00
15	84.54	84.56	84.55	637.5	5.912	5.91	5.912	41.63	6.830	6.843	6.837	51.549	1.040	1.094	1.067	8.05	1.572	1.575	1.573	11.86
30	83.70	83.67	83.69	631	0.022	0.022	0.022	0.16	9.975	9.963	9.969	75.168	2.089	2.080	2.085	15.72	2.925	2.927	2.926	22.06
60	83.08	83.01	83.04	626.1	0.028	0.028	0.028	0.20	6.060	6.06	6.06	45.692	3.748	3.747	3.748	28.26	5.187	5.152	5.169	38.98
90	82.51	82.46	82.49	621.9	0.000	0.000	0.000	0.00	2.721	2.724	2.723	20.528	5.498	5.496	5.497	41.45	6.786	6.781	6.783	51.15
120	82.36	82.38	82.37	621.1	0.000	0.000	0.000	0.00	0.693	0.692	0.692	5.221	6.500	6.595	6.548	49.37	7.765	7.760	7.763	58.53
180	82.38	82.91	82.64	623.1	0.000	0.000	0.000	0.00	0.077	0.077	0.077	0.580	6.751	6.752	6.752	50.91	8.172	8.172	8.172	61.62

minutos	Concentración en gr-mol/Litro			
	Naftaleno	Tetralina	Transdecalina	Cisdecalina
0	0.88268	0.00000	0.00000	0.00000
15	0.32479	0.38990	0.05819	0.08580
30	0.00121	0.56855	0.11371	0.15959
60	0.00154	0.34560	0.20440	0.28193
90	0.00000	0.15527	0.29981	0.36995
120	0.00000	0.03949	0.35710	0.42337
180	0.00000	0.00439	0.36822	0.44568

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

165

Resultados de Ni/HB1 0.246 g de catalizador Temperatura de reaccion 200°C

Comp	N-Decano				Naftaleno				Tetralina				Transdecalina				Cisdecalina			
P. Mol.	142.287				128.17				132.21				138.25				138.25			
Carga	640.9				113.1				754											
	% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso		% Peso	Prom.	Peso	
0	85	85	85	640.9	15	15.00	15.000	105.86	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.00	
60	84.5	84.5	84.50	637.1	3.8	3.800	3.800	26.82	9.9	9.9	9.9	74.646	0.400	0.4	0.4	3.02	0.200	0.225	0.213	1.60
120	83.7	83.79	83.75	631.4	0.700	0.7	0.700	4.94	7.970	8	7.985	60.207	3.1	3.1	3.100	23.37	1.700	1.7	1.7	12.82
180	83.77	82.9	83.33	628.3	0.250	0.254	0.252	1.78	5.48	5.46	5.47	41.24	4.4	4.4	4.4	33.18	3.13	3.13	3.13	23.60
240	82.98	82.66	82.82	624.5	0.150	0.150	0.150	1.06	3.820	3.83	3.825	28.84	5.100	5.100	5.1	38.45	3.85	3.85	3.85	29.03

minuto:	Concentración en gr-mol/Litro				Hydrocraking
	Naftaleno	Tetralina	Transdecalina	Cisdecalina	
0	0.82593	0.00000	0.00000	0.00000	0.000
60	0.20924	0.56460	0.02182	0.01159	0.000
120	0.03854	0.45539	0.16907	0.09272	0.000
180	0.01388	0.31196	0.23997	0.17071	0.000
240	0.00826	0.21814	0.27815	0.20997	0.000

TESIS CON
 MATERIAL DE ORIGEN

186

931