

00523
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NUEVOS MATERIALES AL-SBA PARA
CATALIZADORES DE
HIDROTRATAMIENTO"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICA

PRESENTA:

LILIA YOLANDA LIZAMA HOTH



MÉXICO. D.F.



2003

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente	Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo
Vocal	Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña
Secretario	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
1er Suplente	Prof. Pedro Roquero Tejeda
2do. Suplente	Prof. Emma González Chimeo

Lugar donde se desarrolló la tesis:

Laboratorio 222. Conjunto "E" Facultad de Química
Departamento de Ingeniería Química
UNAM

Asesor de Tesis:



Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Supervisor técnico:



Dr. José Manuel Domínguez Esquivel

Sustentante:



Lilia Yolanda Lizama Hoch

A la Dra. Tatiana Klimova por todo lo que me ha enseñado, por su amistad y por los momentos tan agradables dentro y fuera del Lab.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo en la realización de este trabajo.

A la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna por la realización de las pruebas de DRX.

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

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

Al PROBETEL por su apoyo económico para la realización de este trabajo.

Al amor de mi vida; Juan. Chiquito: mil gracias por ser mi inspiración y por darme un toque mágico a mi vida. Eres una parte muy importante de este trabajo, gracias por apoyarme siempre y jalarme las orejas de vez en cuando. Me encantó trabajar contigo en el Lab. T.A.C.T.M.C. ♥

A mis papás por todo su cariño , apoyo y comprensión y por darme siempre lo mejor de ustedes.

A mi hermana Alma. Gracias por tu amistad y por todos los momentos tan padres que hemos pasado juntas.

A mi hermana Laura porque aunque no nos veamos mucho, yo sé que cuento contigo y siempre has estado al pendiente de mí.

A mis enanos Marifer y Juan Pablo por ser siempre capaces de hacerme reír y por enseñarme a no complicarme la vida. Son los mejores sobrinos del mundo ☺

A mi abuelita por creer siempre en mí y ser tan linda.

A la familia Amezcua Kosterlitz por ser mi familia adoptiva. Gracias por su cariño y apoyo.

A mis amigos de 1^{er} semestre; Naomi, Aarón, Sofía, Paola y Pamela porque sin ustedes la escuela no hubiera sido tan divertida.

A todas mis amigas de la Maddox, especialmente a Vale y Jackie porque con ustedes me divertí como enano en la escuela y sé que siempre contaré con su amistad.

Capítulo	Página
1 Introducción	1
2 Antecedentes	3
3 Objetivo	14
4 Desarrollo experimental.....	17
4.1 Preparación de los soportes	17
4.2 Preparación de los catalizadores	19
4.3 Métodos de caracterización	19
4.3.1 Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX).....	19
4.3.2 Caracterización de acidez de Brønsted y de Lewis...	21
4.3.3 Fisisorción de N ₂	23
4.3.4 Difracción de rayos X de polvos	36
4.3.5 Resonancia magnética de aluminio (²⁷ Al MAS NMR)	37
4.3.6 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS).....	38
4.3.7 Reducción a temperatura programada (TPR).....	41
4.3.8 Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM)	42
4.4 Evaluación de la actividad catalítica	43

5	Resultados	46
5.1	Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)	46
5.2	Caracterización de acidez de Brønsted y de Lewis	47
5.3	Fisisorción de N ₂	48
5.3.1	Soportes	48
5.3.2	Catalizadores	51
5.3.3	Comparación textural entre los soportes y catalizadores	54
5.4	Difracción de rayos X de ángulos bajos y de polvos (DRX)	57
5.4.1	Soportes	57
5.4.2	Catalizadores	58
5.5	Resonancia magnética de aluminio (²⁷ Al MAS NMR)	59
5.6	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	62
5.7	Reducción a temperatura programada (TPR)	63
5.8	Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM)	65
5.9	Reacción de Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT	68
6	Discusión	75
7	Conclusiones	79
8	Bibliografía	82
9	Apéndices	85

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales propósitos que la humanidad se ha planteado para el 2005 es combatir los problemas de contaminación por medio de una legislación más estricta. Reducir los niveles de emisiones de contaminantes representa un reto científico y tecnológico, ya que existen muchos procesos que deberán ser modificados para ser menos nocivos para el medio ambiente.

Los gases nocivos que se encuentran en la atmósfera se deben principalmente a la generación de energía por medio de la combustión de productos derivados del petróleo. Gracias a su alta densidad de energía y a que se encuentran en una forma física conveniente, los productos derivados del petróleo son consumidos en cantidades vastas y su demanda sigue creciendo a paso acelerado. La industria del transporte es la mayor consumidora de combustibles fósiles y aunque es posible mejorar los convertidores catalíticos de los vehículos de gasolina y los sistemas de control para los que utilizan diesel, incluso las aeronaves, el desarrollo en estas áreas ha sido lento. Por lo anterior, la protección ambiental cae sobre los productores de combustible haciendo que los procesos de refinación del petróleo deban ser a mayor profundidad.

Los principales contaminantes que se encuentran en los gases de combustión son los SO_x , CO , NO_x , partículas y algunos elementos traza. Una pieza clave para lograr un control ambiental es el disminuir las emisiones de SO_x , ya que este gas contribuye a la generación de fenómenos ambientales como la lluvia ácida, además de ser un componente integral en el ciclo de la química de los gases ambientales que producen el ozono a nivel de la biosfera y el smog [1]. Además del aspecto ambiental, la presencia de azufre en las distintas fracciones del petróleo trae consigo aspectos adversos desde el punto de vista económico. La corrosión de los equipos que se utilizan en los procesos de refinación del petróleo, así como el envenenamiento de otros catalizadores, como son los de hidrocrackeo, son algunos de los problemas agravados por la presencia de azufre en el crudo.

Es en este escenario donde la necesidad de mejorar los procesos de hidrodesulfuración (HDS) de una manera económica y eficiente se hace cada vez más evidente. La dificultad de obtener una desulfuración completa se debe a la presencia de productos que tienen una alta resistencia al proceso, como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [2]. Para resolver este problema se han planteado distintas soluciones; rediseñar las plantas, llevar a cabo el proceso a distintas condiciones de presión y temperatura o cambiar el catalizador convencional por uno nuevo que tenga mayor actividad y selectividad, especialmente hacia la HDS de compuestos refractarios de azufre. Esta última alternativa ha sido objeto de numerosos estudios que intentan establecer las relaciones entre la composición y estructura de los catalizadores y la actividad que presentan en la HDS.

Los catalizadores que se utilizan generalmente en los procesos de HDS consisten de una fase activa (W o Mo), un promotor (Co o Ni) y un soporte (γ -alúmina). Una de las formas de mejorar estos catalizadores es modificando el soporte para cambiar las interacciones que presenta con la fase activa y como consecuencia, cambiar su actividad.

En el presente trabajo se propone cambiar el soporte tradicional de alúmina por uno de sílice mesoporosa modificada con aluminio para mejorar las propiedades de la fase activa (Ni-Mo) y a su vez darle al Catalizador una nueva funcionalidad al crear sitios ácidos de Brønsted que favorezcan la reacción de HDS de una de las moléculas más refractarias: 4,6-DMDBT.

2. ANTECEDENTES

Materiales mesoporosos

A principios de los 90's surgieron nuevas familias de materiales mesoporosos [3], cuya estructura porosa es definida por la formación de micelas de las moléculas de un surfactante, las cuales sirven como plantillas para la formación de poros (Figura 2.1).

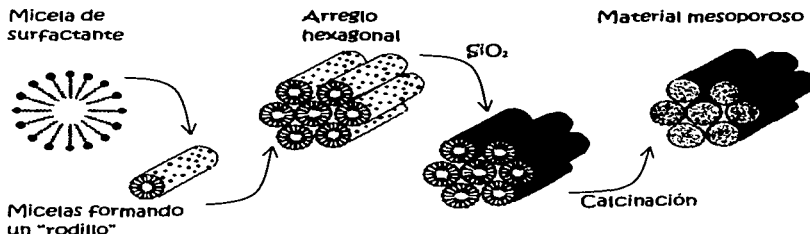


Figura 2.1. Mecanismo de formación de estructuras mesoporosas con arreglo hexagonal.

Dentro de estos materiales se encuentran los llamados MCM (Mesoporous Crystalline Materials), los cuáles son preparados con surfactantes catiónicos. Los MCM se clasifican según el arreglo de sus poros en: MCM-41 (arreglo hexagonal), MCM-48 (arreglo cúbico) y MCM-51 (arreglo lamelar). Estos materiales han sido estudiados como soportes catalíticos obteniendo resultados favorables [4]. La conveniencia de utilizar estos materiales radica principalmente en sus propiedades texturales, las cuales se mencionan a continuación:

- Área específica elevada (700 - 1400 m²/g), lo que permite tener un mayor número de sitios activos y como consecuencia, una mayor actividad catalítica y capacidad de adsorción.

- Porosidad elevada ($0.8 - 15 \text{ cm}^3/\text{g}$), posibilidad de obtener poros con una distribución uniforme, con tamaños que pueden ser regulados desde 1.5 hasta 10 nm , por lo que se puede controlar la difusión de las moléculas de reactivos y productos en el catalizador.

Sin embargo, los sólidos MCM presentan problemas en cuanto a sus propiedades mecánicas ya que sus paredes son delgadas ($10 - 20 \text{ \AA}$ de espesor), por lo cuál, los materiales tienen baja estabilidad térmica e hidrotérmica [5].

Recientemente han sido sintetizados sólidos mesoporosos utilizando surfactantes poliméricos como los copolímeros de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) de tipo $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ [6,7]. Estos materiales se denominan SBA-15 (arreglo hexagonal) y SBA-16 (arreglo cúbico). Las ventajas de los SBA sobre los MCM son las siguientes:

- Se pueden obtener diámetros de poro más grandes (hasta 20 nm).
- Tienen paredes más gruesas ($30 - 60 \text{ \AA}$ de espesor), por lo que los materiales presentan una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica.
- Se pueden tener áreas específicas grandes (de alrededor de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$).

Por estas razones, además de su bajo costo, los materiales SBA son una buena opción para ser estudiados más a fondo como soportes catalíticos en los procesos de hidrotratamiento, de los cuáles se hablará a continuación.

Hidrotratamiento (HDT)

El proceso de hidrotratamiento se lleva a cabo mediante una hidrogenación catalítica en la cuál se hidrogenan enlaces dobles y se remueven átomos de N, O, S y algunos metales de las moléculas que los contienen.

Catalizadores de HDT

Un catalizador es una sustancia que afecta la rapidez o la dirección de una reacción química pero que no se consume de manera apreciable. En general, los catalizadores comerciales de hidrotratamiento están formados por una fase activa (W o Mo), un promotor (Ni o Co) y un soporte (γ -alúmina).

Los metales activos tienen como finalidad la eliminación del heteroátomo no deseado, mientras que los promotores tienen la función de que, al agregarse en pequeñas cantidades al catalizador, imparten una mejor actividad, estabilidad y/o selectividad, pero por sí mismos tienen poca o nula actividad catalítica [8]. Tradicionalmente los catalizadores de HDT se obtienen en forma de óxidos de los metales a partir de una secuencia de impregnación de sus sales en solución acuosa, secado y calcinación. Posteriormente los catalizadores se activan al ser sulfurados con una mezcla de H_2/H_2S a temperaturas de 400-500°C [9].

Sítos activos

La fase activa de los catalizadores de HDT es la fase sulfurada de MoS_2 o WS_2 . El MoS_2 es un compuesto con estructura en capas formado por bloques de S-Mo-S unidos entre sí por fuerzas de Van der Waals (Figura 2.2). Cada bloque está compuesto por dos planos hexagonales de átomos de azufre y un plano hexagonal intermedio de átomos de Mo, los cuáles presentan un estado formal de oxidación de 4+ y están coordinados con una geometría trigonal a los átomos de S [10].

Aunque la naturaleza exacta de los sitios activos de HDS en los catalizadores de Mo promovidos por Ni sigue siendo tema de debate, en general es aceptado que la actividad de HDS se relaciona con la presencia de estructuras

"Ni-Mo-S" que consisten de pequeños aglomerados de MoS_2 con átomos del promotor enlazados en los bordes por medio de puentes de azufre (Figura 2.3).

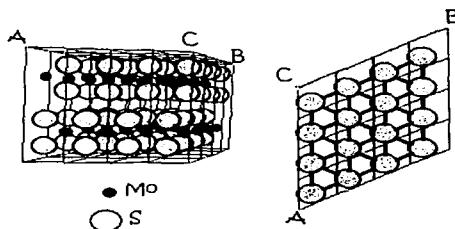


Figura 2.2. Estructura en capas del MoS_2 .

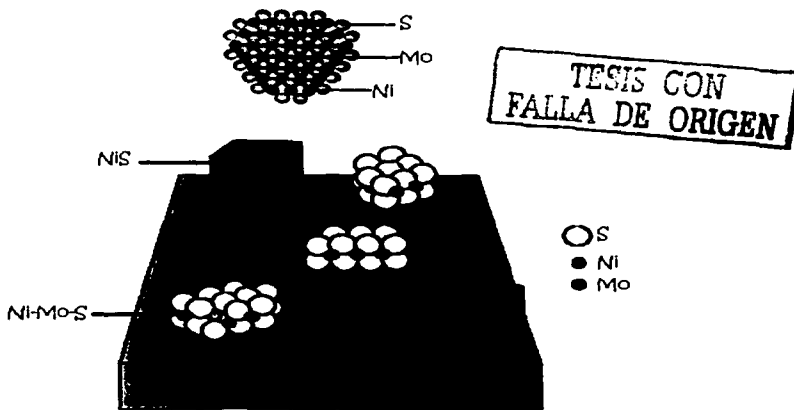


Figura 2.3. Estructura del Catalizador de Ni y Mo en estado sulfurado.

Numerosos estudios [1] indican que existen dos distintos tipos de sitios activos (Figura 2.4):

- Sitios esquina: responsables de la desulfuración directa producida por la vacancia de 1 átomo de azufre en la superficie del cristal de MoS_2 .
- Sitios borde: responsables de la hidrogenación, la cuál se relaciona con la vacancia de 3 átomos de azufre en el cristal.

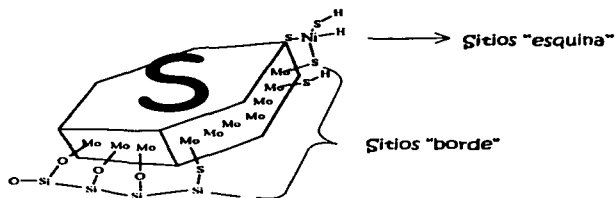


Figura 2.4. Representación de los distintos tipos de sitios activos en HDS.

El número y disponibilidad de sitios catalíticamente activos depende de la dispersión que presenten las fases metálicas sulfuradas en el soporte. Cuando los cristales se encuentran en monocapas, habrá un mayor número de sitios activos que cuando se aglomeran en multicapas, como lo muestra la figura 2.5.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

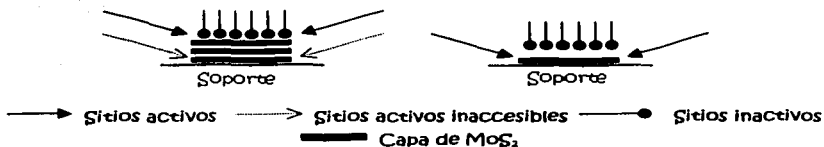


Figura 2.5. Comparación esquemática de los sitios activos según la dispersión de la fase MoS_2 en el soporte [12].

HDS de 4,6-Dimetildibenzotiofeno

Se ha encontrado que al utilizar un catalizador convencional ($\text{Ni-Mo}/\gamma$ -alúmina), la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se lleva a cabo mediante dos rutas principales: desulfuración directa (DSD) e hidrogenación (HYD) previa a la desulfuración (Figura 2.6).

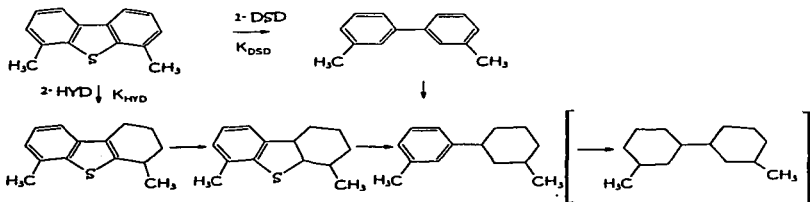


Figura 2.6. Esquema de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

$$K_{\text{HYD}} \approx 2 K_{\text{DSD}}$$

Los principales procesos que se llevan a cabo en la reacción de HDS se resumen a continuación:

1. Adsorción (coordinación) del compuesto azufrado en el sitio activo.
2. Hidrogenación de enlaces C=C.
3. Ruptura de 2 enlaces C-S.
4. Adición de hidrógeno a los enlaces rotos de C-S.
5. Desorción del producto desulfurado del sitio catalítico.
6. Desorción de H_2S del sitio.

La baja reactividad de 4,6-DMDBT se atribuye al impedimento estérico debido a la presencia de los grupos metilo, ya que estos grupos no permiten que el átomo de S se coordine con los sitios activos, haciendo que la ruta de DSD no sea favorecida. En el caso de la hidrogenación previa a la desulfuración, no existe el problema por el efecto estérico de los metilos (Figura 2.7), ya que al hidrogenarse el anillo aromático, el grupo metilo sale del plano y el S puede acercarse al sitio activo con mayor facilidad [12].

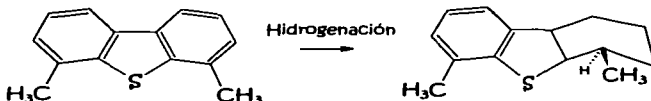


Figura 2.7. Disminución del impedimento estérico después de la hidrogenación de 4,6-DMDBT.

Una forma de aumentar la reactividad de 4,6-DMDBT es modificando su estructura para disminuir problemas estéricos inducidos por la presencia de grupos metilo en posiciones 4 y 6, para después llevar a cabo la desulfuración con

una mayor facilidad. Algunas de estas nuevas rutas de reacción incluyen la isomerización e hidrocraqueo previo a la desulfuración. Estas nuevas rutas pueden ser promovidas al agregar al catalizador una funcionalidad ácida mediante la modificación del soporte de sílice (SBA) con alúmina.

Catalizadores bifuncionales

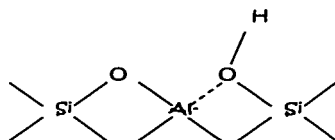
En este trabajo se propone la modificación del soporte de sílice (SBA) por medio de la incorporación de alúmina por dos motivos principales; mejorar la dispersión de las fases metálicas y crear catalizadores bifuncionales al agregar sitios ácidos, además de los sitios metálicos.

El comportamiento catalítico (actividad y selectividad) de los catalizadores de HDT depende de la dispersión que tengan las fases metálicas en el soporte. Se sabe que la cantidad de especies de Mo que se obtienen en forma bien dispersa está relacionada con el número de grupos hidroxilo que se encuentren en la superficie del soporte. Tal es el caso de la alúmina y la titania, ya que en estos soportes se obtienen especies activas bien dispersas debido a que existe una gran densidad superficial de grupos hidroxilo, mientras que en el caso de la sílice, al tener una baja densidad superficial de estos grupos, no se promueve una buena dispersión. Se ha demostrado, en el caso de materiales MCM-41 [13], que al modificar la estructura con aluminio se logra tener una mejor dispersión de las fases metálicas, por lo tanto se espera tener un resultado similar para el caso del SBA.

Cuando un soporte de sílice es modificado con aluminio, se crean dos tipos de sitios ácidos, de Brønsted y de Lewis [14].

- Sitios ácidos de Brønsted

Se definen como una especie donadora de un protón en una reacción de transferencia de un protón [15]. En los sólidos, este tipo de sitios pueden ser generados cuando un catión trivalente presenta una coordinación tetraédrica con oxígeno. Cuando todos los aniones de oxígeno son compartidos entre dos cationes, se crea una carga negativa neta para cationes con carga menor a 4. Este exceso de carga negativa puede ser compensado con un protón y éste protón puede ser donado a una base de Brønsted. Estos sitios ácidos se representan en la figura 2.8.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.8. Sitio ácido de Brønsted en un silicoaluminato.

- Sitios ácidos de Lewis

Un sitio ácido de Lewis es una especie que puede formar un enlace covalente aceptando un par de electrones de otra especie [15]. Estos sitios son generados cuando hay sitios coordinativamente insaturados, los cuales son capaces de aceptar electrones. Estos sitios se representan en la figura 2.9.

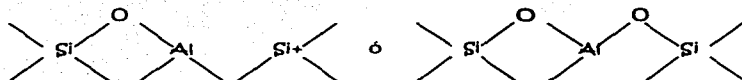


Figura 2.9. Sitios ácidos de Lewis.

La importancia de la presencia de sitios ácidos de Brønsted en un catalizador o soporte radica en su capacidad de realizar reacciones de catálisis ácida como isomerización y rompimiento y por lo tanto promover nuevas rutas en la reacción en la HDS de 4,6-DMDBT (Figura 2.10). Es importante tomar en cuenta que la cantidad y fuerza de los sitios ácidos debe ser regulada. Si se utiliza un catalizador muy ácido, se puede obtener un rompimiento excesivo de los productos y reacciones de alquilación no deseadas y al ser utilizado a nivel industrial, podría ocasionar la pérdida de calidad de los componentes del crudo, por ejemplo, la disminución del octanaje en las gasolinas.

Por todo lo anterior, en el presente trabajo se plantea un estudio sistemático de las características físicas y químicas de los soportes y catalizadores para poder correlacionar estas características con el comportamiento catalítico de los distintos catalizadores preparados. Se propone además el estudio de distintos métodos de incorporación de aluminio en SBA, ya que aún no se sabe con exactitud cuál es el método más eficiente y la repercusión que tiene el utilizar distintos precursores de alúmina sobre la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

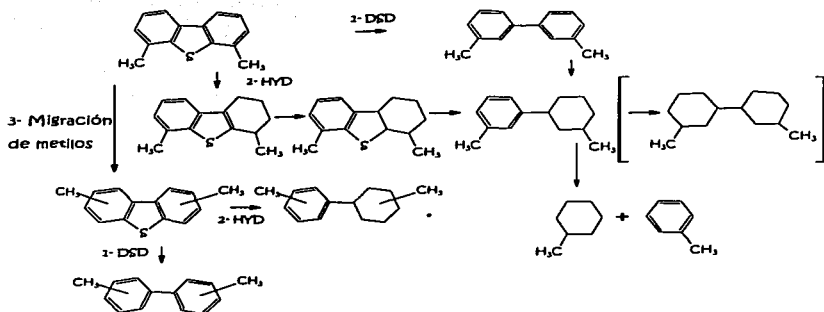


Figura 2.10. Nuevas rutas de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT al utilizar un catalizador bifuncional.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3. OBJETIVOS

La hipótesis del presente trabajo consiste en que al utilizar el soporte SBA obtendremos catalizadores con una alta resistencia mecánica y gran superficie activa y al modificar la estructura del soporte con aluminio, primero, se mejorará la dispersión de las especies activas de Ni y Mo y, segundo, se tendrán sitios ácidos de Brønsted que promuevan nuevas rutas de reacción (isomerización). Como resultado el catalizador modificado con aluminio tendrá mayor actividad y selectividad que el catalizador soportado sobre sílice pura en la HDS de 4,6-DMDBT.

Como objetivo general se plantea:

Estudiar el efecto de utilizar el soporte SBA modificado con aluminio (Al-SBA) sobre la dispersión y características de las fases metálicas (Ni y Mo) y evaluar la actividad y selectividad que presentan como catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Los objetivos particulares de la investigación son:

- Preparar y caracterizar materiales mesoporosos de tipo Al-SBA utilizando distintos métodos de síntesis.
- Preparar y caracterizar catalizadores con base en Ni y Mo soportados en Al-SBA (NiMo/Al-SBA).
- Estudiar el efecto del método de incorporación de aluminio a la estructura de SBA.
- Evaluar la calidad de Al-SBA como soporte del catalizador con base en Ni y Mo en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Las actividades realizadas para alcanzar los objetivos fueron:

- a) Preparación del precursor SBA de sílice pura.
- b) Incorporación de aluminio al precursor por cuatro métodos de síntesis: uno directo y tres post-sintéticos.
- c) Caracterización de los soportes por medio de:
 - Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).
 - Acidez superficial:
 - Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD NH_3).
 - Termodesorción de piridina mediante espectroscopia IR (Py FT-IR).
 - Difracción de rayos X de polvos (DRX).
 - Fisisorción de N_2 .
 - Resonancia magnética nuclear de aluminio en estado sólido (^{27}Al MAS-NMR).
- d) Preparación de los catalizadores NIMO por el método de impregnación incipiente.
- e) Caracterización de los catalizadores mediante:
 - Difracción de rayos X de polvos (DRX).
 - Fisisorción de N_2 .
 - Resonancia magnética nuclear de aluminio (^{27}Al MAS-NMR).
 - Reducción a temperatura programada (TPR).

- Espectroscopia UV-Visible de reflectancia difusa (DRS).
- Microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) de catalizadores en estado sulfurado.

f) Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Preparación de los soportes

Se preparó un soporte de sílice pura y cuatro soportes modificados con aluminio, manteniendo una relación molar Si/Al igual a 30. Los métodos de preparación se describen a continuación y los cálculos se muestran en el *apéndice 1* y la información acerca de la toxicidad y manejo de los reactivos utilizados se encuentra en el *apéndice 4*.

Soporte de sílice pura Si-SBA [16]

Se preparó una solución acuosa de HCl (37% en peso, *Baker*) con $\text{pH} \approx 1$. A esta solución se le adicionó lentamente el copolímero Pluronic F127 (*BA57*) a una temperatura de 35°C con agitación constante hasta la disolución completa del polímero. Posteriormente, se agregó lentamente tetraetilortosilicato (TEOS , 99.999%, *Aldrich*). Se calentó a 100°C y se mantuvo a esa temperatura durante 72 horas. La solución obtenida se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró, se lavó con agua y se secó durante 24 horas a 100°C . Se calcinó utilizando dos rampas de temperatura; 300°C durante 30 min y 550°C durante 6h con una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Una vez obtenido el precursor, se incorporó aluminio utilizando 3 diferentes métodos post-sintéticos [17], a los cuáles se les llamará PS1 , PS2 y PS3 .

Al-SBA PS1 ; Injertado químico con NaAlO_2

Se preparó el aluminato de sodio *in situ* disolviendo NaOH (98%, *Aldrich*) en una mínima cantidad de agua y agregando Al(OH)_3 (57%, *Aldrich*) agitando hasta disolver. Se colocó el Si-SBA en agua con agitación y se le agregó la solución de NaAlO_2 . Se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación durante 3.5 h y

se filtró. Se calcinó con 2 rampas de temperatura; 100°C durante 2h y 550°C durante 5h a 1°C/min.

Al-SBA PS2; Injertado químico con AlCl_3

Se disolvió el AlCl_3 (99%, *Aldrich*) en etanol absoluto (99.5%, *Aldrich*) manteniéndose en un ambiente libre de humedad y posteriormente se agregó el SI-SBA y se dejó a temperatura ambiente con agitación durante 12h. Se filtró, se lavó con etanol seco y se dejó secar a temperatura ambiente. Se calcinó a 550°C durante 5h a 1°C/min.

Al-SBA PS3; Injertado químico con $\text{Al}(\text{i-PrO})_3$

Se disolvió el isopropóxido de aluminio (99.99%, *Aldrich*) en hexano (95%, *Aldrich*) seco y se agregó el SI-SBA. Se dejó a temperatura ambiente durante 12h con agitación. Posteriormente, se filtró y se lavó con hexano seco y se dejó secar a temperatura ambiente. Se calcinó a 550°C durante 5h a 1°C/min.

Al-SBA SD; síntesis directa con $\text{Al}(\text{i-PrO})_3$, [18]

Se preparó una solución de TEOS, isopropóxido de aluminio y HCl a un pH= 1.5 y se mantuvo en agitación por 3h. Se agregó a esta solución una segunda solución de Pluronic F127 en medio ácido (pH=1.5) a 40°C y se agitó durante 1h. Se dejó reaccionar durante 48h a 100°C. Se filtró y se dejó secar. Finalmente, se calcinó a 550°C durante 5h a 1°C/min.

4.2 Preparación de los Catalizadores

Se prepararon los Catalizadores de NiMo en cada soporte para obtener una composición del 12% en peso de MoO_3 y 3% en peso de NiO . Esto se llevó a cabo por el método de impregnación incipiente de las sales precursoras de los óxidos. Los cálculos correspondientes se muestran en el *apéndice 2*.

Se prepararon soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA, 99.0%, Merck) y de nitrato de níquel hexahidratado (NN, 99.0%, Aldrich). Primero se realizó la impregnación con HMA, se dejó secar por 12 horas a temperatura ambiente y posteriormente se calcinó a 100°C durante 2h y 500°C durante 2h, con 3°C/min. De la misma forma se realizó el procedimiento con NN.

4.3 Métodos de Caracterización

4.3.1 Análisis elemental de los soportes; microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)

Un microscopio electrónico de barrido acoplado a un analizador de rayos x por dispersión de energías es un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de características microscópicas de las muestras. Los requisitos indispensables que se deben cumplir son ausencia de líquidos y además la muestra debe ser conductora de la corriente eléctrica, y en caso contrario, se debe recubrir la muestra con una capa de algún material conductor. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales (Figura 4.1) que pueden ser altamente localizadas directamente en el área bajo el haz y se usan para modular la brillantez de un tubo de rayos catódicos, el cual es barrido en sincronía con el haz de electrones y se forma una imagen sobre la pantalla, la cual es altamente amplificada y usada como un vistazo a la imagen del microscopio tradicional pero con mayor profundidad de campo. Esta técnica proporciona información acerca de la naturaleza de la muestra: la morfología del material y un análisis químico, el cual se puede obtener en forma global como mapa de distribución de diferentes elementos químicos o como un perfil de concentraciones lineal [19].

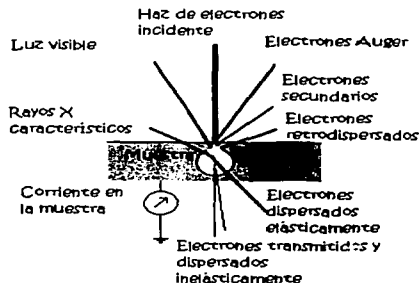


Figura 4.1. Fenómenos observados en SEM-EDX.

Se llevó a cabo el análisis de microscopía de barrido en un equipo JEOL 5900 LV con análisis químico (EDX) realizado en un equipo OXFORD ISIS.

4.3.2 Caracterización de acidez de Brønsted y Lewis; TPDA y FT-IR

Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA)

El uso de análisis térmico en la Caracterización de materiales sólidos se basa en el hecho de que, en un intervalo de temperatura seleccionado, un sólido experimentará cambios físicos y/o químicos. La temperatura característica a la cuál ocurrirá el cambio en una muestra dada depende de su naturaleza; composición y medio que la rodea, y de los factores que afectan la cinética del proceso [31].

La técnica de TPDA es utilizada para determinar la acidez total del material pero no puede distinguirse entre sitios ácidos de Brønsted y de Lewis. En este estudio, la muestra previamente equilibrada con un el adsorbato (amoníaco) a una temperatura $\approx 100^{\circ}\text{C}$, fue sometida a un programa de incremento de temperatura y la cantidad de gas desorbido fue monitoreada continuamente mediante una celda detectora de conductividad térmica (TCD) o katarómetro [9]. El TCD (figura 4.2) consiste en dos filamentos gemelos montados axialmente en espacios que contienen el gas a analizar. Uno de los filamentos está en contacto con una corriente de gas de referencia, mientras el segundo está en contacto con el gas a analizar. Los filamentos son calentados con una corriente eléctrica constante. La conductividad térmica del gas que rodea cada filamento es un factor que determina su temperatura y como consecuencia, su resistencia. De esta manera, una pequeña diferencia en la composición del gas con respecto al de referencia, causa una diferencia en la resistencia eléctrica.

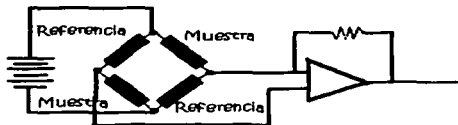


Figura 4.2. Celda detectora de conductividad térmica.

Esta determinación se llevó a cabo en un equipo ISRI RIG-100 con un detector de Conductividad térmica (240 mA). Las etapas que se llevaron a cabo fueron las siguientes:

- Pretratamiento de la muestra a 500°C en flujo de aire por 90 min. y después en flujo de argón por 60 min.
- Enfriamiento de la muestra a temperatura ambiente con flujo de argón durante 60 min.
- Flujo de una mezcla de 10.6% en volumen de NH_3 en He durante 60 min.
- Eliminación del exceso de NH_3 mediante un flujo de argón durante 60 min.
- Desorción mediante un incremento lineal de la temperatura a 5°C/min hasta llegar a 500°C en flujo de He y se mantuvo a 500°C durante 120 min.

Espectroscopia FT-IR de piridina adsorbida (Py FT-IR)

Con este método se pueden determinar el número y naturaleza de los sitios ácidos presentes en un sólido. La piridina es una molécula que favorece el estudio de sitios ácidos de Brønsted y de Lewis por separado, ya que el espectro IR de la piridina muestra distintas bandas cuando es adsorbida por los distintos sitios (Figura 4.3).

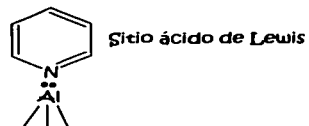


Figura 4.3. Interacciones de la piridina con los distintos sitios ácidos.

Las bandas características de los iones piridinio, producidos en sitios ácidos de Brønsted aparecen en 1490 cm^{-1} y 1540 cm^{-1} , mientras que la piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis exhibe bandas de absorción en 1450 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} [9].

La muestra fue sometida a un pretratamiento para eliminar el agua de hidratación y se obtuvo un espectro IR sin adsorción de piridina. Posteriormente se evacuó la muestra al alto vacío para eliminar los gases que pudieran estar físisorbidos. Finalmente se coloca en un flujo de piridina a alta presión y cuando el equilibrio de adsorción se establece, se toman una serie de espectros de la muestra evacuada a temperatura ambiente y a diferentes temperaturas: 100°C , 200°C y 300°C . Los espectros IR fueron obtenidos en un equipo Nicolet FT-1510.

4.3.3 Caracterización de las propiedades texturales; físisorción de N_2

Existen dos tipos de adsorción sobre un sólido; adsorción física (físisorción) y adsorción química (quimisorción). En la físisorción un gas se deposita en el sólido por las fuerzas de Van der Waals, llevándose a cabo este fenómeno a temperaturas bajas. En cambio en la quimisorción se produce una reacción química en la superficie del sólido, y las moléculas del gas se mantienen unidas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

con enlaces químicos relativamente fuertes, llevándose a cabo este fenómeno a temperatura elevada [20].

La fisisorción es no selectiva, por lo cual el N_2 se puede adsorber en cualquier superficie a una temperatura lo suficientemente baja ($< 130^\circ\text{C}$), aunque estas temperaturas pueden conducir a una adsorción multicapa en el sólido, y el valor de la monocapa se puede calcular a partir de los datos obtenidos de la adsorción. Esto es el principio del método Brunauer-Emmett-Teller (BET) [21] que sirve para la determinación del área específica de un sólido.



Figura 4.4. Representación esquemática de la adsorción de un gas en un sólido.

Brunauer definió 5 tipos distintos de isotermas, siendo las isotermas IV y V típicas de los materiales mesoporosos (Figura 4.5). El aumento del volumen adsorbido a valores altos de P/P_0 es una característica importante, siendo la forma de la isoterma IV el resultado de la cobertura superficial de las paredes del mesoporo y del llenado de los poros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

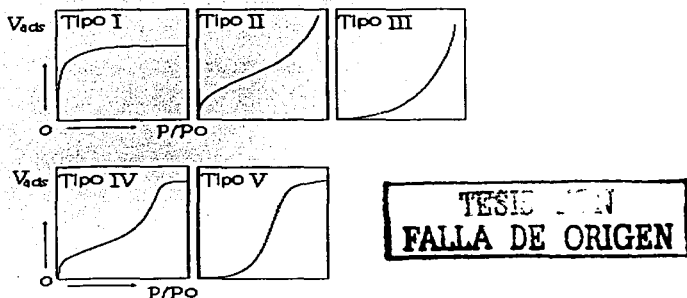


Figura 4.5. Isotermas propuestas por Brunauer.

Para la Caracterización de los soportes y catalizadores se utilizó un equipo ASAP 2000 Micromeritics (Figura 4.6) con una incertidumbre del 0.15%, con el cual se determinó el área específica, el volumen total de poro, así como la distribución del diámetro de poro.

Las bases de la técnica analítica son simples; una muestra contenida en un portamuestras previamente evacuado es enfriada a temperaturas Criogénicas, posteriormente se expone al gas de análisis a una serie de presiones monitoreadas con precisión. Con cada aumento de presión, el número de moléculas del gas adsorbido en la superficie aumenta. La presión a la que el equilibrio de adsorción ocurre es medida y por medio de la ley universal de los gases se determina la cantidad de gas adsorbido. A medida que procede la adsorción, el grosor de la película adsorbida aumenta. Los microporos se llenan rápidamente, después la superficie libre se cubre completamente y finalmente se llenan los poros más grandes. El proceso puede continuar hasta el punto de condensación del gas de

análisis en el medio. Posteriormente, el proceso de desorción comienza y la presión se reduce sistemáticamente, liberando las moléculas adsorbidas. Como sucede con el proceso de adsorción, la cantidad de gas en la superficie del sólido es cuantificada. Estos dos grupos de datos describen las isotermas de adsorción y desorción y el análisis de las isotermas nos da información acerca de las características texturales del material [32].

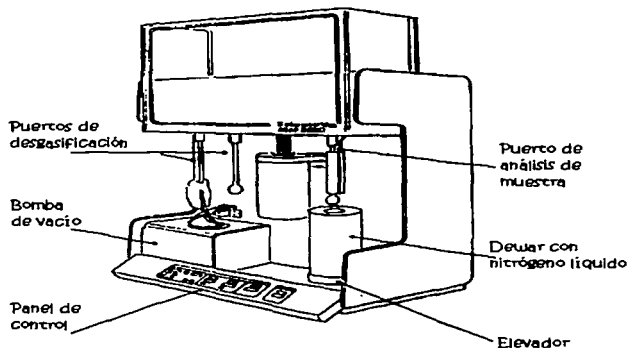


Figura 4.6. Sistema ASAP 2000.

Para la medición se realizaron 2 procesos:

- *Eliminación de gases adsorbidos en el sólido mediante desgasificación.*

Para realizarlo se calentó la muestra a 270°C y presión de vacío del orden de 10^{-4} torr en un portamuestras.

- *Determinación de la cantidad de N_2 adsorbido y desorbido.*

Esto se realizó sometiendo a la muestra a un baño de N_2 líquido ($T = -195^\circ\text{C}$) para posteriormente bajar la presión ($P/P_0 = 0.01$, $P_0 \approx 590$ mmHg). Se hizo pasar un flujo de N_2 gaseoso, tomando los puntos de la isoterma de adsorción cuando la presión se estabiliza hasta $P/P_0 = 0.998$. Una vez tomados los puntos pedidos de la isoterma de adsorción, el aparato baja la presión, tomando de esta forma los puntos de la isoterma de desorción.

Determinación del área específica

Se utilizó el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) [21] para el análisis de los datos obtenidos del ASAP 2000 Micrometrics. Este método supone que la adsorción es física, pero se lleva a cabo en varias capas, además de que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas del vapor condensado. En la isoterma de Langmuir se supone que la adsorción se lleva a cabo en una superficie homogénea y en una sola capa, pero en cambio la isoterma BET habla de que no hay un límite de capas que se pueden adsorber por el sólido.

Brunauer, Emmett y Teller [22] desarrollaron un modelo para la adsorción en capas múltiples (Isoterma de BET). Dieron por sentado que la primera etapa de la adsorción es:

$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{-\alpha_1 / RT} \quad (1)$$

Donde:

a_1, b_1 constantes que no dependen del número de moléculas adsorbidas en la primera capa.

P presión del gas que se encuentra en equilibrio con las Capas adsorbidas.

S_0 superficie descubierta.

S_1 superficie cubierta por una Capa de moléculas.

Q_1 calor de adsorción de la 1ª Capa.

R constante universal de los gases

T temperatura en grados absolutos

Para las siguientes Capas se tiene:

$$a_i P S_{i-1} = b_i S_i e^{-Q_v / RT} \quad (2)$$

Q_v = Calor de adsorción de la Capa "v" (siempre y cuando $v > 1$)

A continuación tenemos que:

$$S_1 = y S_0, \quad S_2 = y S_1 \quad (3)$$

Para después obtener:

$$S_i = x^{i-1} S_1 = y x^{i-1} S_0 = c x^i S_0 \quad (4)$$

De donde se tiene que:

$$y = \frac{a_1}{b_1} P e^{Q_1/\kappa T} \quad (5)$$

$$x = \frac{a_1}{b_1} P e^{Q_1/\kappa T} \quad (6)$$

finalmente:

$$c = \frac{y}{x} = \frac{a_1 b_1}{b_1 a_1} e^{(Q_1 - Q_2)/\kappa T} \approx e^{(Q_1 - Q_2)/\kappa T} \quad (7)$$

y:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{\sum_{i=1}^n i S_i}{\sum_{i=0}^n S_i} = c S_0 \frac{\sum_{i=1}^n i x^i}{S_0 + S_0 c \sum_{i=1}^n x^i} \quad (8)$$

Al sustituir la suma anterior por su equivalencia algebraica se obtiene:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{cx/(1-x)^2}{1 + cx/(1-x)} \quad (9)$$

De donde reorganizando se obtiene:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{cx}{(1-x)[1 + (c-1)x]} \quad (10)$$

donde $x = \frac{P}{P^0}$

Para finalmente obtener:

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{(c-1)x}{cn_m} \quad (12)$$

Al acomodar los términos de la ecuación (12) como se muestra en la figura 4.7 se pueden obtener las constantes c y n_m .

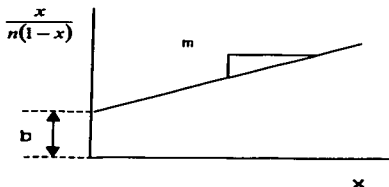


Figura 4.7. Representación gráfica de la isoterma de BET.

A partir de la forma lineal de la ecuación de BET podemos obtener el volumen de monocapa (n_m):

$$b = \frac{1}{n_m c} \quad (12)$$

$$m = \frac{c-1}{n_m c} \quad (13)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El área del material puede calcularse a partir de n_m si se conoce el área promedio ocupada por una molécula adsorbida, utilizando la ecuación:

$$S = \frac{\sigma N_a n_m}{V} \quad (14)$$

Donde:

- S área específica (m^2/g).
- σ área transversal de la molécula de nitrógeno ($16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ /molécula).
- N_a número de Avogrado (6.022×10^{23} moléculas/mol).
- n_m volumen de una monocapa completa de N_2 (mL/g).
- V volumen molar de gas adsorbido a STP (22414 mL/mol).

Al sustituir los valores conocidos de N_a , V, σ y sustituyendo de la ecuación se obtiene que:

$$S = \frac{4.35}{b + m} \quad (15)$$

Volumen total de poros

El volumen de poros de los soportes y catalizadores se estima en base a la cantidad de N_2 adsorbido sobre el material a una presión cercana a la de saturación, cuando $P/P_0 = 0.998$. Esta determinación es importante ya que los procesos catalíticos dependen en gran medida de las propiedades porosas de los soportes.

Distribución del volumen de poros

Esta determinación resulta de gran interés ya que da una idea de la efectividad en la difusión de un catalizador poroso. Se pueden utilizar dos métodos: adsorción física de un gas, el cuál es aplicable en poros con diámetros en el intervalo de 2 nm a 60 nm y penetración de mercurio, aplicable a poros con diámetros mayores a 3.5 nm [14].

En este caso la determinación se llevó a cabo por el método de adsorción de Nitrógeno. Se realizaron medidas de la cantidad de gas adsorbido o desorbido como función de la presión relativa. El principio en el que se basa es que la presión a la cuál el vapor se condensa o se evapora es determinada por la curvatura del menisco del líquido condensado en los poros.

La ecuación de Kelvin nos da la variación de la presión de vapor con respecto a la curvatura de la superficie en un tubo capilar con un extremo cerrado.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\tau \omega \cos \alpha}{RT \rho r_k} \quad (16)$$

Donde:

- τ tensión superficial del adsorbato
- ω peso molecular del adsorbato.
- α ángulo de contacto
- T temperatura (273.2 K).
- R constante universal de los gases.
- ρ densidad del adsorbato.
- r_k radio de curvatura o radio de Kelvin.

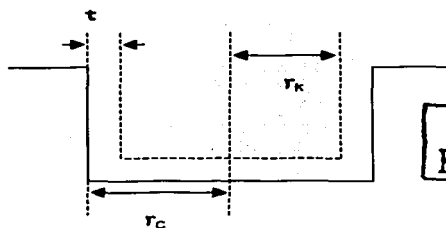


Figura 4.8. Modelo del poro cilíndrico utilizado en la ecuación de Kelvin.

Considerando un sólido poroso en contacto con un vapor a una presión relativa P/P_0 , y el nitrógeno mojando la superficie se tiene que $\cos \alpha = 1$. Una capa adsorbida de grosor t estará presente en las paredes de todos los poros que no se encuentren llenos. Se asume que el radio del menisco de estos poros r_k no es igual a r_c , sino que éste ha disminuido por la capa adsorbida, t , por lo tanto:

$$r_k = r_c - t \quad (17)$$

r_c radio físico del poro cilíndrico.

t espesor de la capa adsorbida.

Finalmente, despejando $r_c - t$ de la ecuación de Kelvin para la adsorción de nitrógeno en materiales porosos obtenemos:

$$r_c - t = - \frac{2 \tau \omega \cos \alpha}{R T \rho \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)} \quad (18)$$

Al sustituir los valores conocidos para el N_2 , la expresión resultante es la siguiente:

$$r_c - t = - \frac{9.53}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (19)$$

Para obtener el valor de t se utiliza la relación empírica de Wheeler:

$$t = 3.54 \left(\frac{-5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (20)$$

La ecuación de Kelvin corregida por el espesor de capas adsorbidas de N_2 (t) permite relacionar el volumen de poros (obtenido a partir de la cantidad de N_2 condensado en los poros) y su tamaño ($D \approx 2 \cdot r_c$) lo que expresado en forma de $dV / d \log D$ en función de D se conoce como la distribución de volumen de poros por tamaño.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

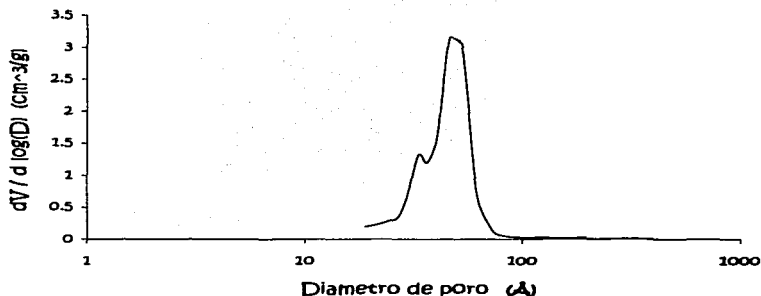


Figura 4.9. Distribución de volumen de poros.

Para obtener el diámetro promedio de los poros, se utiliza la siguiente ecuación [9]. Suponiendo que todos los poros son rectos, cilíndricos, de igual longitud y no se conectan entre sí:

$$D_{pp} = \frac{4V}{S} \quad (21)$$

Donde:

- D_{pp} diámetro de poro promedio
 V volumen total de poros en 1 gramo de sólido.
 S área específica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3.4 Análisis de la formación de especies Cristalinas; difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los espacios interatómicos en los cristales son del orden de $1 - 10 \text{ \AA}$. La radiación electromagnética cuya longitud de onda es de alrededor de $1 - 10 \text{ \AA}$ corresponde a los rayos X. Por lo tanto, los cristales actúan como redes de difracción de los rayos X. Este hecho constituye la base para la determinación de estructuras cristalinas. La figura 4.10 esquematiza un corte transversal en un cristal y muestra un haz de rayos X, de longitud de onda λ , que incide con un ángulo θ sobre el cristal. La mayoría de los fotones del haz de rayos X atraviesa este plano sin sufrir ningún cambio de dirección, pero una pequeña fracción de los mismos choca con los electrones de los átomos que constituyen este plano, por lo que son dispersados.

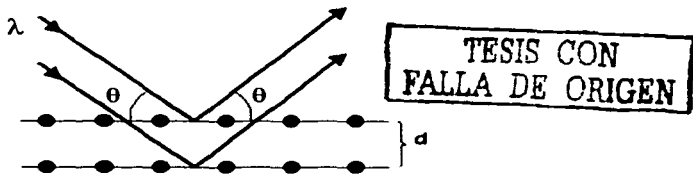


Figura 4.10. Representación del fenómeno de DRX.

Ecuación de Bragg

La Ecuación de Bragg es la ecuación fundamental de la Cristalografía de rayos X. La Interferencia constructiva entre las ondas dispersadas por los puntos de la red da lugar a la aparición de rayos X difractados sólo cuando los ángulos de incidencia satisfacen la ecuación:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (22)$$

Donde:

- d espaciamiento interplanar
- θ ángulo de Bragg
- λ longitud de onda de los rayos X incidentes
- n número entero

Para que un conjunto de planos dé un haz difractado suficiente como para poder observarlo, cada plano de la familia debe poseer una densidad de electrones considerable, es decir, una gran densidad de puntos de la red. Las intensidades de las difracciones correspondientes son función de la posición y naturaleza de los átomos que conforman la sustancia, por lo cual el difractograma es característico de cada sustancia [20].

El análisis se realizó en un equipo SIEMENS D 5000 de 35kV y 30 mA con un monocromador secundario de grafito, el barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° en la escala de 2 θ y la radiación empleada es de CuK α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)

4.3.5 Resonancia magnética nuclear de aluminio; ^{27}Al -MAS-NMR

Este método se basa en la interacción de momentos magnéticos nucleares con las ondas electromagnéticas en la región de la radio frecuencia. En este experimento, una muestra sólida se coloca bajo un campo magnético externo y se irradia con pulsos de radio frecuencia, en un rango de frecuencias requerido según el núcleo al que se quiera llevar de un estado magnético de spin basal a otro estado de mayor energía. Cuando el núcleo regresa a su estado basal, la muestra re-emite una señal, la cual es detectada por inducción electromagnética y

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (22)$$

Donde:

- d espaciamiento interplanar
- θ ángulo de Bragg
- λ longitud de onda de los rayos X incidentes
- n número entero

Para que un conjunto de planos dé un haz difractado suficiente como para poder observarlo, cada plano de la familia debe poseer una densidad de electrones considerable, es decir, una gran densidad de puntos de la red. Las intensidades de las difracciones correspondientes son función de la posición y naturaleza de los átomos que conforman la sustancia, por lo cuál el difractograma es característico de cada sustancia [20].

El análisis se realizó en un equipo SIEMENS D 5000 de 35KV y 30 mA con un monocromador secundario de grafito, el barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° en la escala de 2 θ y la radiación empleada es de CuK α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)

4.3.5 Resonancia magnética nuclear de aluminio; ^{27}Al -MAS-NMR.

Este método se basa en la interacción de momentos magnéticos nucleares con las ondas electromagnéticas en la región de la radio frecuencia. En este experimento, una muestra sólida se coloca bajo un campo magnético externo y se irradia con pulsos de radio frecuencia, en un rango de frecuencias requerido según el núcleo al que se quiera llevar de un estado magnético de spin basal a otro estado de mayor energía. Cuando el núcleo regresa a su estado basal, la muestra re-emite una señal, la cuál es detectada por inducción electromagnética y

procesada mediante una transformada de Fourier para dar lugar a una gráfica de frecuencia vs. intensidad [9].

El núcleo de ^{27}Al , al tener un spin no entero ($I = 5/2$), es susceptible a ser estudiado mediante este método. Una característica importante de este núcleo es que, al igual que todos los núcleos con spin mayor a $1/2$, presenta el llamado "Efecto Cuadrupolar" [23]. Este efecto se debe a que la distribución de la carga en estos núcleos no es esférica sino elíptica, por lo cuál se crean campos eléctricos fluctuantes o cuadrupolares, los cuáles producen espectros con líneas muy anchas, por lo tanto es difícil estudiarlos. Debido a estas limitaciones, la información que se obtiene de los espectros no es más que el estado de coordinación del aluminio [24].

Los espectros de ^{27}Al MAS NMR se obtuvieron en un equipo ASX300 Bruker, utilizando $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ como referencia externa de ^{27}Al . Las determinaciones se llevaron a cabo a 25°C con una frecuencia de 78.210 MHz y una velocidad de giro de 12KHZ con una duración de pulso de 1.0 μs .

4.4.6 Coordinación de las especies de molibdeno; espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS)

Mediante esta técnica se realiza un análisis de las especies presentes en la superficie de un sólido. Cuando se irradia un sólido de superficie rugosa, existe una radiación reflejada en dirección especular (componente especular) y otras en distintas direcciones (componente difuso), como se observa en la figura 4.11.

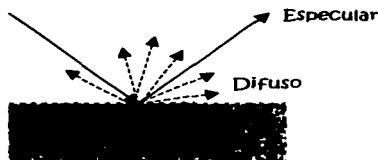


Figura 4.11. Difracción de reflectancia difusa.

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

La espectroscopia de reflectancia difusa se explica con el modelo de Kubelka Munk [9]. Esta teoría está basada en un modelo en el cual el campo de radiación se aproxima a dos flujes, 1+ que viaja de la superficie de la muestra, 1- que viaja hacia la superficie iluminada. Cuando la radiación viaja desde la superficie, su intensidad disminuye por los procesos de dispersión y absorción. Se asume que ambos son proporcionales al grosor del medio que atraviesa. Esto se cancela parcialmente por la dispersión del otro rayo. Los dos rayos se pueden plantear de la siguiente manera:

$$\frac{\partial R}{S \partial k} = R^2 - 2aR + 1 \quad (23)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Donde:

S Constante de dispersión

K Constante de absorción

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

Al integrar, resulta:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (24)$$

Que conocemos como la función de Kubelka Munk.

Donde:

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

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis fueron tomados en un espectrómetro Cary 5E UV-VIS-NIR usando politetrafluoroetileno como referencia.

4.3.7 Caracterización de especies de Ni y Mo; reducción a temperatura programada (TPR)

La naturaleza y distribución de especies de níquel y molibdeno presentes en los catalizadores soportados, así como las fuerzas con las que interactúan las fases metálicas con los soportes pueden ser estudiadas mediante la técnica de TPR [25]. Esta técnica es muy sensible y sólo depende de las propiedades de reducibilidad de las especies a estudiar. Durante el experimento de reducción a temperatura programada, la muestra es expuesta a una corriente de Ar/H₂ y la temperatura es incrementada linealmente con respecto al tiempo. La respuesta del sistema al cambio de temperatura es monitoreada al medir distintos parámetros. A la temperatura de reducción del sólido se registra un marcado consumo de H₂ y se representa por medio de una señal, y la temperatura del pico dependerá de la naturaleza del sólido analizado.

En el caso del sistema de NiO y MoO₃, obtuvimos información acerca de la fuerza de interacción de los soportes con las fases metálicas y su estado de coordinación. Las reacciones que se llevan a cabo son:



Es decir, la reducción de Mo⁶⁺ tiene lugar en 2 etapas de Mo⁶⁺ a Mo⁵⁺ y de Mo⁵⁺ a Mo⁰, y la reducción de Ni²⁺ ocurre en 1 sola etapa [26].

Las etapas para realizar el experimento fueron:

- Pretratamiento de la muestra a 500°C en un flujo de aire para eliminar los gases adsorbidos.
- Enfriamiento en una corriente de Ar hasta temperatura ambiente.
- Tratamiento de la muestra con una corriente de H₂ en Ar (70/30 v/v), elevándose la temperatura hasta 1000°C con una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min y se mantuvo a esa temperatura (1000°C) por una hora para posteriormente obtener el consumo de hidrógeno mediante la integración correspondiente de las señales.

El equipo utilizado para realizar este análisis es un ISRI RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica.

4.3.8 Estudio de la morfología del Catalizador en su estado sulfurado; microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Esta técnica es importante ya que nos da información acerca de la morfología de los catalizadores en su estado sulfurado. La información que se obtiene de HRTEM es el grado de apilamiento, así como el tamaño de los cristales de la fase activa de MoS₂, para de esta forma, poder correlacionar estas características con la actividad y selectividad de los catalizadores. El procedimiento se describe a continuación:

Se tiene una muestra sólida (con un espesor menor a 200 nm) y se bombardea en el vacío con un haz de electrones con la suficiente energía para propagarse a través de la muestra. Una serie de lentes electromagnéticas amplían la señal transmitida. Los electrones difractados son observados en forma de un patrón de difracción por debajo de la muestra. Esta información se utiliza para determinar la estructura atómica del material en la muestra. Los electrones transmitidos

forman imágenes de pequeñas regiones de la muestra, debido a las interacciones de los átomos que la constituyen con los electrones.

La caracterización de las muestras se llevó a cabo dispersando la muestra (catalizador sulfurado y molido) en heptano. Se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón y posteriormente fue secada y analizada con el microscopio. El instrumento utilizado fue un microscopio electrónico JEOL -2010 con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

4.4 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica se determinó en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-DMDBT utilizando una solución de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, 97% de pureza, Aldrich) en hexadecano (99.0% de pureza, Aldrich). La solución fue preparada con 1 g de 4,6-DMDBT en 140 ml de hexadecano, para obtener 1% en peso de azufre. La evaluación de la actividad catalítica se llevó a cabo en 2 etapas; activación del catalizador y reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Activación del catalizador.

Para formar la fase activa es necesario llevar a las fases metálicas a su estado sulfurado. La sulfuración tiene lugar en un reactor continuo de vidrio en forma de "U" colocado en un horno cilíndrico de cerámica controlado por un reóstato y con un termopar dentro del reactor. Los gases despididos en la reacción se atrapan mediante una trampa de sosa. Durante este paso ocurren las siguientes reacciones:



El procedimiento experimental se describe a continuación:

- Se pesaron 0.15g del Catalizador.
- Se depositó en el plato poroso del reactor.
- Se colocó el termopar en el reactor y se colocó el horno.
- Se pasó una corriente de N_2 (20 ml/min), aumentando la temperatura hasta 150°C.
- A partir de los 150°C se alimentó una corriente de H_2S y H_2 (20 ml/min, 15% en volumen de H_2S) donde se incrementó la temperatura a 400°C.
- Se dejó a 400°C por 4 horas.
- Se bajó la temperatura manteniendo encendido el flujo de H_2S y H_2 , hasta llegar a una temperatura de 150°C, temperatura en la cual se cambió el flujo de H_2S y H_2 por un flujo de N_2 (20 ml/min) hasta llegar a temperatura ambiente.

Una vez sulfurado el Catalizador, se mantuvo en atmósfera inerte para evitar que se oxidara.

Condiciones de la reacción de HDS

La reacción de HDS del 4,6-DMDBT se llevó a cabo en un reactor tipo Batch de alta presión marca Parr, modelo 4561, serie 8531 a 1000 psi y 300°C por 8 horas con agitación constante.

Se colocaron 40 ml de la solución de 4,6-DMDBT en hexadecano. Se evacuó el aire con una corriente de Ar (30 ml/min) durante 30 seg. y se agregó el catalizador. Se cerró el reactor y se llenó con H_2 a 700 psi. Se calentó a 300°C manteniendo una agitación constante, la presión aumentó a 1000 psi. Al llegar a

los 300°C se tomó la primera muestra, y de esta manera se tomaron muestras cada hora durante 8 horas, para su posterior análisis por cromatografía de gases.

Se utilizó un Cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud, operando a las siguientes condiciones:

- Temperatura inicial del horno: 90°C.
- Temperatura final del horno: 200°C.
- Velocidad de calentamiento del horno: 20°C/min.
- Temperatura del inyector: 180°C.
- Temperatura del detector: 225°C.
- Flujo de aire: 400 ml/min.
- Flujo de N₂: 14 ml/min.
- Flujo de H₂: 40 ml/min.
- Flujo de He: 1.0 ml/min.
- Presión de la columna: 150 kPa.

5. RESULTADOS

5.1 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)

Este método se utilizó para determinar la composición de los soportes y de esta manera saber si se cumple la relación molar $Si/Al=30$. Por medio de esta información nos fue posible evaluar la eficiencia de los diferentes métodos de incorporación de aluminio en el SBA. Para este propósito, se tomaron distintas regiones de la superficie del soporte y se determinó el % en peso de cada uno de los átomos presentes en la muestra. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.1:

Soporte	Si / Al (mol)	
	Teórico	Experimental
Al-SBA PS1	30	29.89
Al-SBA PS2	30	29.65
Al-SBA PS3	30	29.72
Al-SBA SD	30	255.83

Tabla 5.1. Composición química de los soportes.

Se observa que los métodos de injertado químico (PS1, PS2 y PS3) resultaron eficientes en la incorporación de aluminio, ya que el error máximo fue del 1%. En el caso del método de síntesis directa, se observó que la incorporación de aluminio fue mínima, por lo tanto, se puede esperar que tenga un comportamiento similar al del soporte no modificado (de sílice pura).

5.2 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA) y termodesorción de piridina mediante espectroscopia IR (Py FT-IR)

Estos dos métodos se utilizaron para caracterizar la acidez de los soportes. En el caso de TPDA, la información que se obtiene es la acidez total del material, sin distinguir entre los diferentes tipos de sitios ácidos, mientras que en Py FT-IR se hace la distinción entre sitios ácidos de Brønsted y de Lewis.

En la tabla 5.2 se observan los resultados obtenidos; los resultados obtenidos para los sitios de Brønsted por FT Py-IR y la acidez total determinada por TPDA.

Muestra	(μmoles Py/g)				(μmoles NH ₃ /m ²)
	50°C	100°C	200°C	300°C	
Si-SBA	0	0	0	0	4.56
Al-SBA PS1	0	0	0	0	7.55
Al-SBA PS2	0.34	0.42	0.38	0.23	6.81
Al-SBA PS3	0.54	0.65	0.46	0.25	7.22
Al-SBA SD	0	0	0	0	2.29

Tabla 5.2. Cantidad de piridina adsorbida en los sitios de Brønsted a distintas temperaturas de desorción y acidez total determinada por TPDA.

En todos los casos de métodos post-sintéticos se observa que la incorporación de aluminio hace que la acidez total del soporte aumente. Se puede observar que la menor acidez total se obtuvo en el caso de Al-SBA SD, incluso menor que en el caso de soporte no modificado. La mayor acidez total se obtuvo en el soporte Al-SBA PS1, pero todos estos sitios ácidos son del tipo de Lewis. La

aparición de sitios ácidos de Brønsted se dio únicamente en los soportes Al-SBA PS2 y Al-SBA PS3, por lo que se espera que en los catalizadores preparados con estos soportes se favorezcan las reacciones de catálisis ácida.

5.3 Fisisorción de nitrógeno

5.3.1 Soportes

Las propiedades texturales de los soportes fueron determinadas por fisisorción de N_2 y se muestran en la tabla 5.3.

Muestra	S_g^1 (m^2/g)	V^2 (cm^3/g)	$Dp\ max.^3$ (Å)
SBA	787	0.951	58
Al-SBA PS1 30	442	0.643	51
Al-SBA PS2 30	717	0.956	60
Al-SBA PS3 30	789	1.075	60
Al-SBA SD 30	1021	0.944	36

Tabla 5.3. Características texturales de los soportes.

Se puede observar que en el caso de Al-SBA PS1 se obtuvo un área específica y un volumen de poro mucho menor que en otras muestras. Esto pudo haber ocurrido debido al uso de aluminato de sodio como fuente de aluminio. De

¹ S_g (Área específica)

² V (Volumen total de poros)

³ Dp . prom. (Diámetro máximo de poro)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

la literatura se sabe que los cationes Na^+ pueden intercalarse en el material y destruir la estructura porosa del SBA. En los métodos PS2 y PS3 no se observa una disminución considerable del área con respecto a su precursor (SBA).

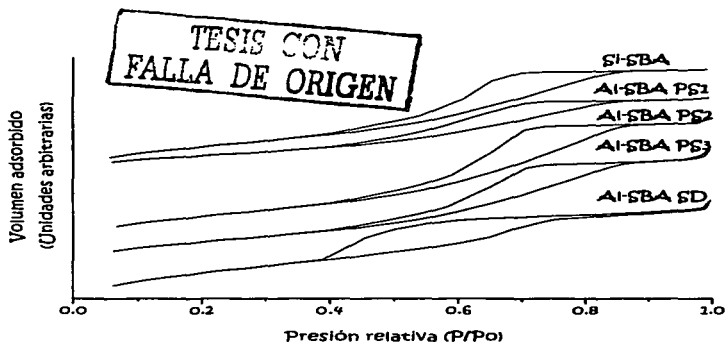


Figura 5.1. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 en los soportes.

En la figura 5.1 se observa que las isotermas obtenidas son características de un material mesoporoso del tipo SBA-16, con arreglo cúbico de poros interconectados (estructura cúbica Im3m) [5]. La histeresis indica la presencia de algunos poros irregulares. En el caso de Al-SBA SD, se observa que tiene poros de tamaño menor y forma menos regular.

En la figura 5.2 se observa la distribución del volumen de los poros. Se obtuvo un comportamiento similar para Al-SBA PS2 y Al-SBA PS3, mientras que para Al-SBA PS1 se observa una disminución muy notoria de la intensidad del pico del diámetro de poros alrededor de 60 Å, lo que indica que en esta muestra se

disminuyó la población de poros de este tamaño como resultado de la incorporación de Al usando NaAlO_2 como precursor.

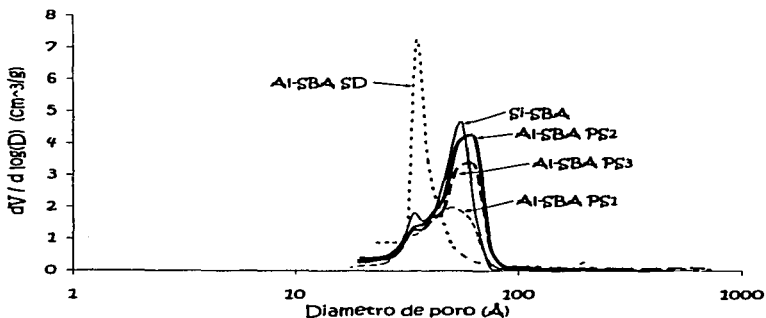


Figura 5.2. Distribución de poros en los soportes.

Con respecto a la muestra Al-SBA SD, se observa que tiene una distribución de poros muy estrecha con el diámetro de poros menor (~ 35 Å).

RECIBO CON
FALLA DE ORIGEN

5.3.2 Catalizadores

Las propiedades texturales de los catalizadores se muestran en la tabla 5.4.

Muestra	SG (m ² /g)	V (cm ³ /g)	Dp prom. (Å)
NiMo/SBA	555	0.681	49
NiMo/Al-SBA PS1	230	0.452	79
NiMo/Al-SBA PS2	536	0.726	54
NiMo/Al-SBA PS3	476	0.693	58
NiMo/Al-SBA SD	514	0.405	32

Tabla 5.4. Características texturales de los catalizadores.

La incorporación de los óxidos metálicos a los soporte trajo consigo una disminución en el área y volumen de poro. Se observa que los catalizadores con mayor área son los de soporte no modificado y NiMo/Al-SBA PS2.

TESIS
FALLA DE ORIGEN

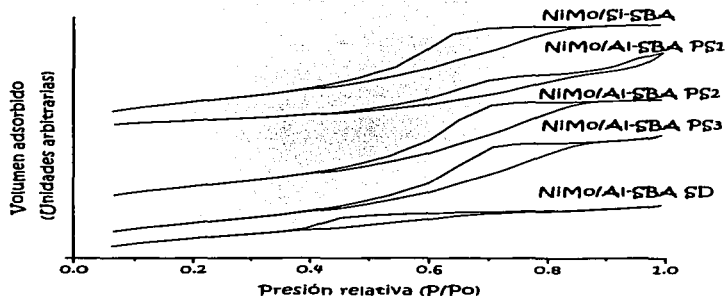


Figura 5.3. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 en los catalizadores.

En la figura 5.3 se observa que la forma de las isothermas no se modificó después de depositar Ni y Mo, excepto en el caso de NiMo/Al-SBA PS1, donde se observa la aparición de una nueva histéresis a presiones relativas P/P_o entre 0.8 y 1. Este resultado apunta a que en este Catalizador la estructura porosa se modificó después de la impregnación de Ni y Mo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

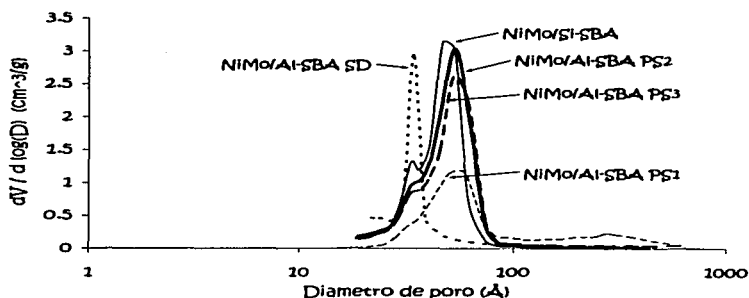


Figura 5.4. Distribución de poros en los catalizadores.

En la figura 5.4 se observa que el catalizador con la distribución menos uniforme de poros es el NIMO/Al-SBA PS1, mientras que el resto sigue con la misma tendencia observada para los soportes.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.3.3 Comparación textural entre los soportes y catalizadores

Muestra	Soportes		Catalizadores		% de Reducción	
	Sg	V	Sg	V	Sg	V
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(m ² /g)	(cm ³ /g)	%	%
SBA	787	0.951	555	0.681	29.48	28.39
Al-SBA PS1	442	0.643	230	0.452	47.96	29.70
Al-SBA PS2	717	0.956	536	0.726	25.24	24.06
Al-SBA PS3	789	1.075	476	0.693	39.67	35.53
Al-SBA SD	1021	0.944	514	0.405	49.66	57.10

Tabla 5.5. Comparación de propiedades texturales entre soportes y catalizadores.

La tabla 5.5 muestra las Características texturales de los soportes y catalizadores para comparar cuál es el efecto que tiene la incorporación de la fase activa según el tipo de soporte utilizado. Para todos los soportes se observó una disminución del diámetro de poro como resultado de la incorporación de las fases de Ni y Mo, lo que indica que las especies metálicas se depositaron sobre las paredes, en el interior de los poros. Sin embargo, no se puede excluir también la posibilidad de taponamiento de algunos poros, especialmente en el caso del soporte Al-SBA SD con los poros de menor diámetro, donde la disminución de áreas después de depositar Ni y Mo fue del 50%.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

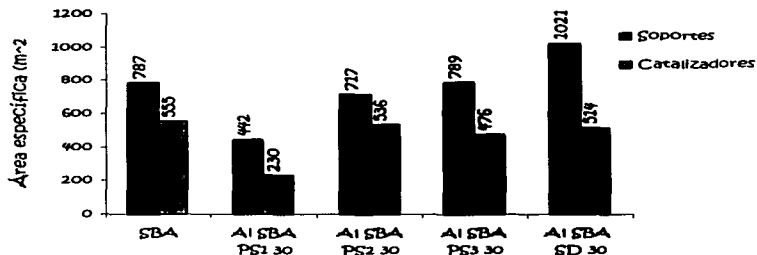


Figura 5.5. Comparación de área específica (m^2/g) entre los soportes y los catalizadores.

La mayor disminución de área específica fue la de NiMo/Al-SBA SD, mientras que en NiMo/Al-SBA PS2 se observó la menor disminución. Este hecho puede indicar que la dispersión de los metales sea favorecida por la incorporación de aluminio por el método PS2, ya que en el caso del soporte sin modificar, se tiene una disminución mayor del área.

Cabe mencionar también el efecto que tiene el diámetro de poro soporte sobre la disminución del área después de depositar Ni y Mo. Así se observa claramente que la mayor pérdida de área se presentó en el Catalizador soportado en Al-SBA SD, soporte con el diámetro de poro de 35 Å, lo que es significativamente menor que en todos los demás soportes.

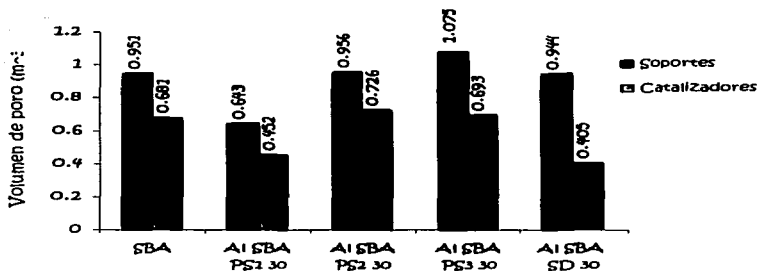


Figura 5.6. Comparación del volumen de poro (m^3/g) entre los soportes y los catalizadores.

El volumen de poro es disminuido en todos los casos debido a que las especies metálicas se encuentran recubriendo las paredes de los poros y disminuyen los sitios de adsorción de N_2 , pero esta disminución es mayor en el caso de $\text{NiMo}/\text{Al-SBA SD}$, por lo que parte de este catalizador se podrá esperar que las fases oxidadas de Ni y Mo se encuentren en forma de aglomerados tapando los poros del soporte.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.4 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

5.4.1 Soportes

Los difractogramas correspondientes a los soportes se muestran en la Figura 5.7.

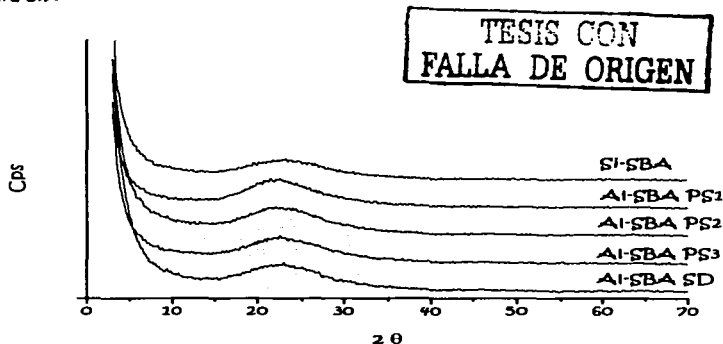


Figura 5.7. Difracción de rayos X de polvos para los soportes.

En el caso de los materiales de tipo SBA, se reportan 3 señales en DRX; una señal intensa en 0.8° y dos señales pequeñas en 1.6° y 1.7° 2θ [17]. En este caso (Figura 5.7), no se observan esas señales debido a que aparecen a ángulos bajos. No se observa la formación de fases cristalinas en los soportes, lo que indica que el Al incorporado a los soportes se encuentra en una forma dispersa sin formar cristales de Al_2O_3 .

5.4.2 Catalizadores

En la figura 5.8 se muestran los difractogramas correspondientes a los catalizadores. Se observa que en el difractograma de los catalizadores aparece una señal en $27^\circ 2\theta$, la cual se atribuye a la formación de un silicoaluminato cristalino de tipo zeolita (ZSM-5) formada por aluminio, silicio, hidrógeno, oxígeno y sodio. El sodio proviene del precursor de aluminio en el método PS1 (NaAlO_2), el cuál logró intercalarse en la estructura porosa y por lo tanto se espera que el comportamiento de el catalizador NiMo/Al-SBA PS1 puede ser distinto a los demás. No se observa la formación de fases cristalinas de MoO_3 ó NiO en ninguno de los catalizadores, con la excepción de NiMo/Al-SBA SD, donde se observan los picos característicos de MoO_3 . Es posible que esto se deba a que sobre otros soportes, NiO y MoO_3 , se encuentran dispersos de tal forma que no se alcanza a formar una monocapa y en Cristales pequeños.

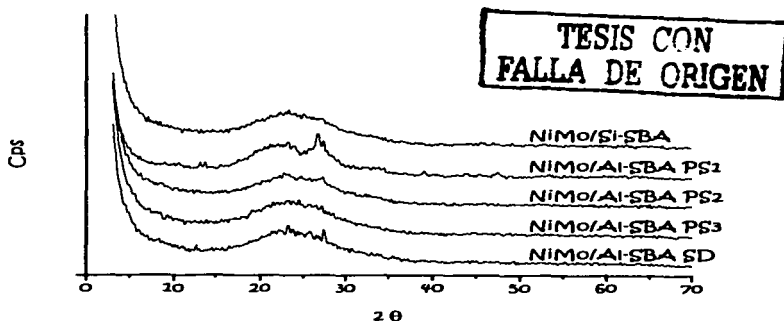


Figura 5.8. Difracción de rayos X de polvos para los catalizadores.

5.3 Resonancia magnética nuclear de aluminio (^{27}Al MAS NMR)

En la literatura indican [27, 28] que en el espectro de ^{27}Al MAS NMR se observan principalmente dos señales, dependiendo del tipo de coordinación que tenga el aluminio:

- Señal en 52 ppm asignada al Al tetraédrico.
- Señal en 0 ppm asignada al Al octaédrico.

También se puede encontrar una señal en ≈ 33 ppm, la cuál se atribuye a la presencia de Al pentacoordinado.

La presencia de aluminio tetraédrico es asociada con la incorporación de átomos de Al en la red de sílice, lo que lleva a la formación de los sitios ácidos de Brønsted en el soporte. El aluminio octaédrico corresponde a especies fuera de la red o a especies tetraédricas hidratadas.

En la figura 5.9 se observa que para la relación de especies de aluminio tetraédrico/octaédrico aumenta de la siguiente manera:



Para el caso de Al-SBA SD, se observa una serie de señales no resueltas que se atribuyen a los distintos tipos de ambientes químicos que rodean a los átomos de aluminio, indicando que en este caso hay varias especies de Al incorporadas a la red de sílice que difieren entre sí por el ambiente (átomos de Si o Al) que los rodea en la 2ª esfera de coordinación.

Soportes

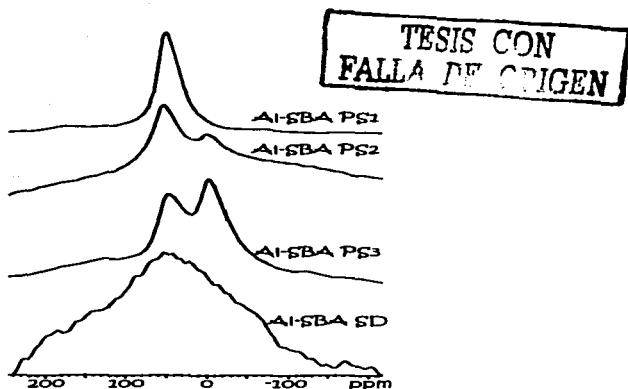


Figura 5.9. Espectros de resonancia magnética de ^{27}Al de los soportes.

Catalizadores

En la figura 5.10 se observa que la tendencia observada en los soportes se mantiene para los catalizadores, pero en el caso de $\text{NiMo}/\text{Al-SBA PS3}$ ocurre que al incorporar las fases metálicas, la proporción de aluminio tetraédrico aumenta, posiblemente debido a que en el caso de los soportes, había especies de aluminio tetraédrico coordinados con 2 moléculas de agua.

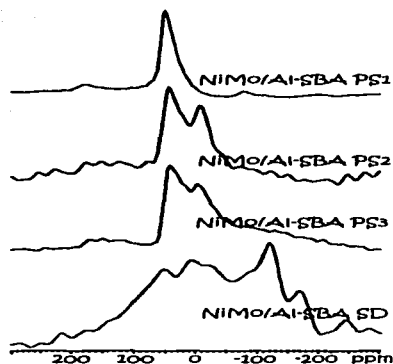


Figura 5.10. Espectros de resonancia magnética de ^{27}Al de los Catalizadores.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.6 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

En la figura 5.11 se muestran los espectros DRS de algunos catalizadores.

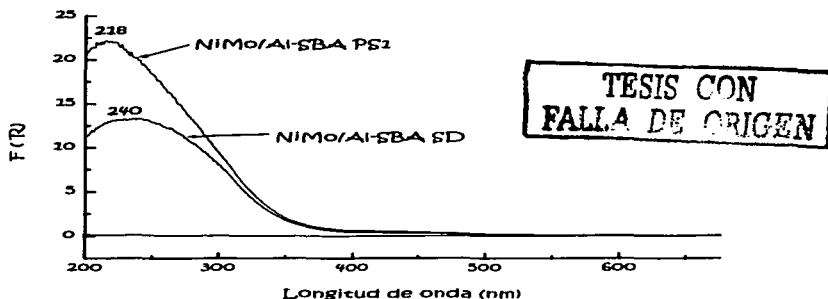


Figura 5.11. Espectros de reflectancia difusa UV-VIS de los catalizadores.

Estos espectros ayudan a identificar las especies de molibdeno presentes en los catalizadores. El molibdeno en estado de oxidación 6+ se puede encontrar coordinado de dos formas distintas, a las cuáles corresponden distintas bandas:

- Molibdeno tetraédrico; 250-280 nm
- Molibdeno octaédrico; 300-330 nm

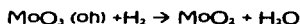
En ambos casos (PS1 y SD) se observa el máximo de absorción en la zona correspondiente al Mo tetraédrico, pero no se debe descartar la presencia de Mo

octaédrico, ya que se observa que la curva comienza a crecer desde la zona de 400 nm.

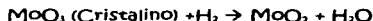
5.7 Reducción a temperatura programada (TPR)

Se reporta en la literatura que existen tres Zonas principales de reducción para catalizadores de Mo promovidos por Ni [26], que corresponden a distintas especies de Mo presentes en el catalizador:

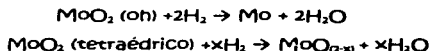
- Reducción del molibdeno en coordinación octaédrica ya sea en bicapas o en especies poliméricas; 200 – 469°C.



- Reducción de MoO₃ Cristalino; 469 – 830°C.



- 2ª etapa de reducción de Mo octaédrico, polimérico y Cristalino y primera etapa de reducción del Mo tetraédrico; 830- 1050°C.



El análisis por TPR de las especies de Mo nos da una idea de la facilidad que tendrá el catalizador para sulfurarse, ya que la activación de los catalizadores (sulfuración) se lleva a cabo a una temperatura de 400°C y se acompaña con una reducción parcial de Mo⁶⁺ a Mo⁵⁺.

La Figura 5.12 muestra las temperaturas de reducción de las especies metálicas presentes en los distintos catalizadores.

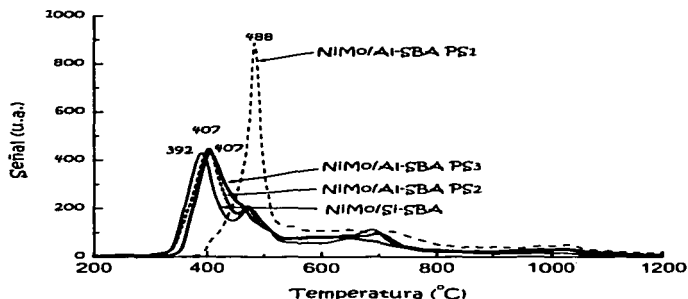


Figura 5.12. Termogramas de TPR de los distintos soportes.

- **NIMO/SBA:** presenta una señal en 392°C y otra en 474°C, en la zona de reducción del Mo octaédrico y el pico a 700°C, que corresponde a la 2ª etapa de reducción de Mo^{6+} a Mo^0 .
- **NIMO/Al-SBA PS1:** presenta un pico muy intenso en 488°C, el cuál se atribuye a la primera etapa de reducción de MoO_3 cristalino y el siguiente pico en 734°C, que corresponde a la 2ª etapa de reducción de Mo^{6+} a Mo^0 .
- **NIMO/Al-SBA PS2:** presenta una señal en 407°C y otra en 470°C, las cuales corresponden a la primera reducción de Mo octaédrico con diferente grado de polimerización (a temperatura mayor se reducen especies de Mo^{6+} poliméricas de mayor tamaño).

- **NiMo/Al-SBA PS3**: presenta una señal en 407°C, en la que se reduce el Mo octaédrico.

El aumento que se observa en la temperatura de reducción de los soportes modificados con aluminio con respecto al soporte no modificado, indica que existe un aumento en la fuerza de interacción de las especies metálicas depositadas con el soporte. Se observa que para el caso de **NiMo/Al-SBA PS1** se obtienen especies que se reducen a temperaturas más altas, por lo cuál será más difícil llevar a cabo su activación.

El estudio de TPR se lleva a cabo en un intervalo de temperatura que va desde temperatura ambiente hasta 1000°C y en el caso de **NiMo/Al-SBA PS1** y **NiMo/Al-SBA PS2** se observan unos pequeños picos cerca de 1000°C, los cuáles corresponden a la destrucción térmica del material del soporte, ya que normalmente son observados en catalizadores soportados en Zeolitas y materiales mesoporosos.

5.8 Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM)

Este método nos muestra, por medio de micrografías, las características morfológicas (tamaño de cristales, apilamiento) de la fase activa de MoS_2 . Estas características nos dan una idea de la reactividad que tendrán los catalizadores, ya que la cantidad y tipos de sitios activos están relacionados con la morfología de los cristales de la fase activa.

En la tabla 5.6 se muestra el grado de apilamiento de los cristales, de 1 a 9 capas y en la tabla 5.7 se describe la distribución de los tamaños de cristal para cada catalizador.

Muestra	Por ciento de Especies de MoS_2 presentes por Capas								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NiMo/Si-SBA	5.81	23.87	29.03	21.94	10.97	6.45	0.65	1.29	0.00
NiMo/Al-SBA PS1	14.02	22.56	21.34	20.12	15.24	2.44	2.44	1.22	0.61
NiMo/Al-SBA PS2	20.13	35.85	33.33	8.81	0.63	0.63	0.63	0.00	0.00
NiMo/Al-SBA PS3	34.72	36.11	20.83	5.56	1.39	1.39	0.00	0.00	0.00
NiMo/Al-SBA SD	15.23	40.40	25.83	14.57	2.65	1.32	0.00	0.00	0.00

Tabla 5.6. Por ciento de especies según su grado de apilamiento.

Muestra	Por ciento de las longitudes de los cristales de MoS_2 en Å				
	0 - 20	21 - 40	41 - 60	61 - 80	> 80
NiMo/Si-SBA	9.68	56.13	29.68	3.87	0.65
NiMo/Al-SBA PS1	14.02	51.83	25.61	6.10	2.44
NiMo/Al-SBA PS2	15.72	61.64	21.38	0.63	0.63
NiMo/Al-SBA PS3	38.89	51.39	9.72	0.00	0.00
NiMo/Al-SBA SD	13.91	60.93	22.52	1.32	1.32

Tabla 5.7. Por ciento de los Cristales de MoS_2 de diferentes longitudes.

En las tablas anteriores se demuestra que la modificación de los soportes con aluminio repercute de forma positiva en la dispersión de las especies, ya que se obtienen cristales más pequeños y con menor grado de apilamiento. Se observa que este efecto es más marcado para el catalizador NiMo/Al-SBA PS3.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

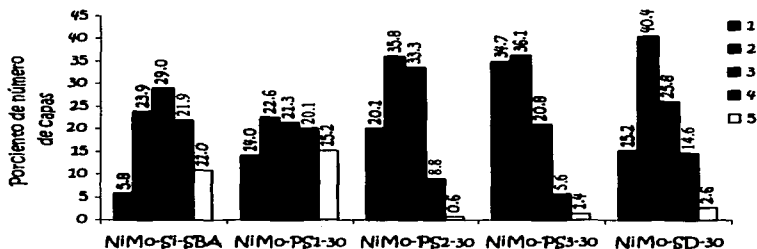


Figura 5.13. Porcentaje de sulfuradas con diferente número de capas.

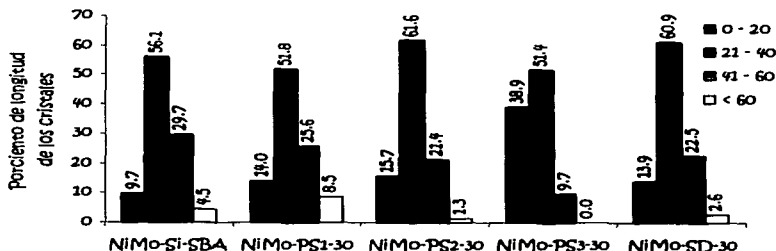


Figura 5.14. Porcentaje de especies sulfuradas con diferente longitud de los cristales de MoS_2 .

En la figura 5.13 se observa que la mayoría de los cristales se encuentran apilados en 2 y 3 Capas. En el caso de los catalizadores NIMO/Al-SBA PS2.

NiMo/Al-SBA PS3 y NiMo/Al-SBA PS3, se obtienen cristales con menor grado de apilamiento que en el soporte no modificado. La mayor proporción de cristales apilados en 2 Capas se obtuvo en el Catalizador NiMo/Al-SBA PS3.

En la Figura 5.14 se observa un efecto similar ya que se observan cristales más pequeños, sobre todo en los catalizadores NiMo/Al-SBA PS2 y NiMo/Al-SBA PS3 en donde las especies de MoS_2 se encuentran mejor dispersas.

5.9 Reacción de Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT

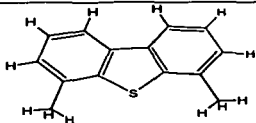
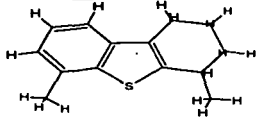
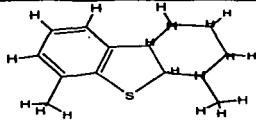
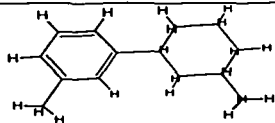
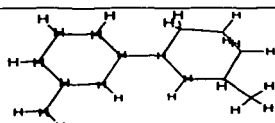
Las Conversiones obtenidas en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT se presentan a continuación:

Catalizador Horas	Conversión de 4,6-DMDBT (%)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
NiMo/Si-SBA	11	15	22	27	36	41	45	50
NiMo/Al-SBA PS1	2	3	6	11	14	17	19	23
NiMo/Al-SBA PS2	22	19	26	36	46	53	60	67
NiMo/Al-SBA PS3	9	17	26	34	46	54	60	66
NiMo/Al-SBA SD	11	14	20	24	33	38	42	47

Tabla 5.8. Conversión del 4,6-DMDBT en la reacción de HDS a lo largo de 8 h.

Los Catalizadores que presentan una mayor conversión son NiMo/Al-SBA PS2 y NiMo/Al-SBA PS3. El catalizador NiMo/Al-SBA SD presentó un comportamiento similar al catalizador soportado sobre SBA no modificado. El catalizador NiMo/Al-SBA PS1 tuvo la conversión más baja.

Las estructuras de los distintos productos que se obtienen de la reacción de HDS de 4,5-DMDBT, así como sus nombres IUPAC y sus abreviaturas se muestran en la tabla 5.9.

Abreviatura	Nombre IUPAC	Estructura química
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzo[<i>b,d</i>]tiofeno	
THDMDBT	4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrodibenzo[<i>b,d</i>]tiofeno	
HHDMDBT	4,6-dimetil-1,2,3,4,9a,9b-hexahidrodibenzo[<i>b,d</i>]tiofeno	
MCHT	1-metil-3-(3-metilciclohexil)benceno	
DMDCH	3,3'-dimetil-1,1'-di(ciclohexilo)	

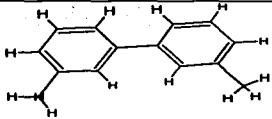
DMDF	3,3'-dimetil-1,1'-difenilo	
------	----------------------------	---

Tabla 5.9. Productos formados en HDS de 4,6-DMDBT.

A continuación se muestra el esquema de reacción propuesto para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia del catalizador bifuncional NiMo/Al-SBA.

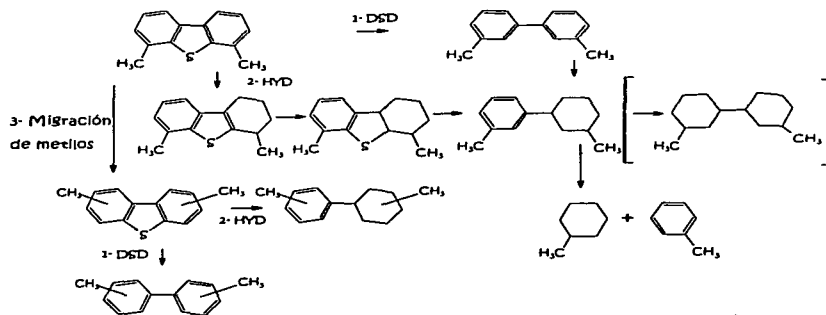


Figura 5.15. Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT en un catalizador bifuncional NiMo/Al-SBA.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La Figura 5.16 muestra que la actividad es mayor cuando se utiliza el soporte modificado con aluminio para los métodos PS2 y PS3. El comportamiento catalítico de NIMO/Al-SBA SD y NIMO/SBA es muy similar. La actividad del catalizador NIMO/Al-SBA PS1 es la más baja.

Para poder estudiar la actividad y selectividad de los catalizadores, se hace una evaluación de los productos a una conversión constante (20%).

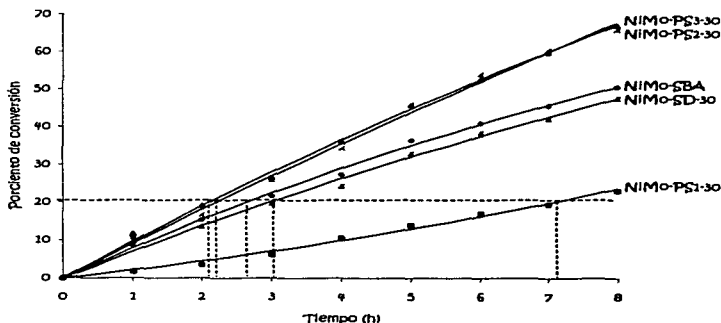


Figura 5.16. Conversión de 4,6-DMDBT en función del tiempo para diferentes catalizadores.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la tabla 5.10 se muestran los distintos productos obtenidos y el tiempo en el que se alcanzó el 20% de conversión para los distintos catalizadores.

Catalizador	Tiempo (h)	Porcentaje de los productos					$\frac{HYD}{DSD}$
		THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMDf	DMDCH	
NiMo/Si-SBA	2.6	35.77	10.58	41.35	10.58	1.72	8.45
NiMo/Al-SBA PS1	7.1	40.94	8.69	33.70	16.67	0	5.0
NiMo/Al-SBA PS2	2.1	33.52	8.01	40.7	14.45	0	5.92
NiMo/Al-SBA PS3	2.2	38.93	10.83	31.30	18.94	0	4.28
NiMo/Al-SBA SD	3.0	26.36	6.00	47.45	12.18	8.00	7.21

Tabla 5.10. Tiempo y porcentaje de los distintos productos al 20% de conversión de 9,6-DMDBT.

Para poder estudiar el comportamiento de los catalizadores en cuanto a la selectividad, se lleva a cabo un análisis de los productos obtenidos a una conversión constante. La selectividad se define como el cociente del porcentaje de productos de HYD entre el porcentaje de productos por DSD. Como se observa en el esquema de reacción, los productos que se obtienen por la ruta de HYD son: THDMDBT, HHDMDBT, MCHT y como reacción secundaria DMDCH. Por la ruta de DSD se obtiene el DMDf.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la figura 5.17 se observa que los productos primarios son DMDF y THDMDBT y al transcurrir la reacción se van generando los otros productos como DMDCH y HHDMDBT y finalmente se obtiene MCHT como producto en mayor proporción.

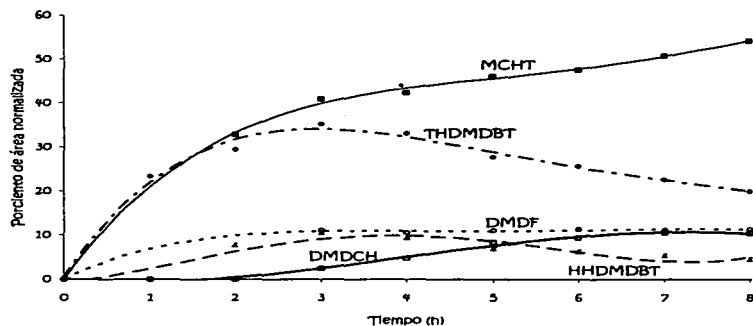


Figura 5.17. Porcentaje de área normalizado de los productos obtenidos a lo largo de 8 horas de reacción para el catalizador NiMo/SBA .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la tabla 5.11 se muestra que en todos los casos de soporte modificado con aluminio, se obtiene un aumento en los productos de DSD al compararse la relación del soporte no modificado, siendo mayor este aumento en el Catalizador NiMo/Al-SBA PS3.

Catalizador	% HYD	% DSD	S _{HYD / DSD}
NiMo/Si-SBA	78.32	11.28	6.9
NiMo/Al-SBA PS1	73.28	15.46	4.7
NiMo/Al-SBA PS2	70.51	21.23	3.3
NiMo/Al-SBA PS3	43.15	16.34	2.6
NiMo/Al-SBA SD	70.60	13.36	5.3

Tabla 5.11. Selectividad de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT a las 8h.

6. DISCUSIÓN

En este trabajo se propone combatir el problema de la presencia de azufre en el crudo por medio del desarrollo de un nuevo catalizador bifuncional que sea capaz de eliminar el azufre de las moléculas más refractarias, como 4,6-DMDBT. La propuesta consiste en cambiar el soporte tradicional (γ -alúmina) por un nuevo soporte de sílice mesoporosa (SBA) que posee mejores propiedades texturales como tamaño de poro y área específica mayor. Adicionalmente se propone la modificación de estos soportes con aluminio para lograr una mejor dispersión de las fases activas y además incorporar la funcionalidad ácida al catalizador. Los sitios ácidos tienen como objetivo el modificar la estructura de la molécula de 4,6-DMDBT, haciendo que los metilos en posiciones 4 y 6 sean removidos mediante reacciones de catálisis ácida para que posteriormente, la molécula modificada sea más fácil de desulfurar por la fase activa (Ni-Mo-S).

Para estudiar el efecto de la incorporación de aluminio en el soporte, se realizó la síntesis de soportes por 3 métodos post-sintéticos (PS1, PS2 y PS3) y un método de síntesis directa (SD), así como se preparó un soporte sin modificar (de sílice pura). Se llevaron a cabo las pruebas de Caracterización y finalmente se probaron los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT para poder saber si la incorporación de aluminio tuvo un efecto benéfico en los catalizadores y qué método de incorporación es el mejor.

Los resultados que se presentan en el Capítulo 5 muestran que por el método de SD sólo se incorporó cerca de la décima parte de cantidad teórica de aluminio y además se obtuvo un material con poros más irregulares, como se puede apreciar por la forma de la isoterma de BET. Los métodos PS1, PS2 y PS3 mostraron tener una eficiencia mayor ($\approx 99\%$) en la incorporación de aluminio. En todos los casos se observa que hubo una modificación de las propiedades texturales de los soportes al ser modificados con aluminio, pero en el caso de PS1 hubo una disminución mayor en el área específica y tamaño de poro y una

distribución de tamaño de poro más irregular. Esto se debe a que se utilizó NaAlO_2 en la síntesis y al estar presentes los iones Na^+ en la solución, éstos se intercalan en la estructura de sílice y la destruyen provocando que se colapse, por lo tanto se pierde superficie activa y orden en los poros. Este resultado es confirmado con la información bibliográfica [29, 30] y con los resultados de análisis elemental de la muestra **Al-SBA PS1** (SEM-EDX) donde se observó la presencia de sodio.

En cuanto a las características químicas y estructurales de las especies de aluminio se pudo observar lo siguiente; por medio de DRX se observó que en los soportes no hubo formación de especies cristalinas de Al_2O_3 o silicoaluminatos cristalinos. En los espectros de ^{27}Al MAS NMR de los soportes se obtuvieron especies de Al tetraédrico en mayor proporción por los métodos PS1 y PS2, mientras que en el método PS3 se observa una señal mayor para el Al octaédrico, probablemente porque existían especies de Mo tetraédrico hidratadas, pero al ser impregnados con MoO_3 y NiO , se obtiene que para todos los métodos, la proporción de Mo tetraédrico es mayor que la de Mo octaédrico. Este hecho es congruente con la aparición de sitios ácidos en todos los soportes modificados por métodos post-sintéticos, en donde, por TPD se observa que se obtuvo una acidez total mayor (hasta en un 60%) que el soporte **Si-SBA**. La aparición de sitios ácidos de Brønsted, se obtuvo en los soportes **Al-SBA PS2** y **Al-SBA PS3**. El soporte **Al-SBA SD** mostró la menor acidez debido a que la cantidad de Al incorporado es muy pequeña (aproximadamente 10 veces menor que en las otras muestras de **Al-SBA**) y, además la mayoría del aluminio incorporado a la estructura durante la síntesis del material puede estar depositado en el interior de las paredes de los poros sin salir a la superficie.

La impregnación de las fases de MoO_3 y NiO provocó modificaciones en las propiedades texturales de los materiales. La reducción en el área y volumen de

poros se debe a que las especies ocupan espacio en el interior de los poros, pero cuando esta disminución es muy grande (como en el caso de NiMo/Al-SBA SD), quiere decir que existe un taponeamiento de los poros por que se forman agregados de gran volumen. Este comportamiento se esquematiza en la figura 6.1.

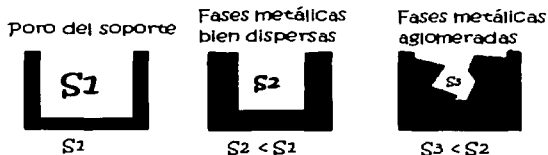


Figura 6.1. Disminución del área específica después de la incorporación de las fases metálicas.

Los resultados de TPR, DRS y DRX nos permitieron saber las características de las fases de MoO_3 y NiO . Se encontró por DRX que no hubo la formación de fases cristalinas de gran tamaño en ningún caso con la excepción del catalizador soportado en Al-SBA SD. Los resultados de TPR indicaron que en el catalizador NiMo/Al-SBA PS1 existen las especies de molibdeno que se reducen a temperaturas altas (alrededor de 480°C), por lo tanto no se favorece la activación del catalizador. En el caso de NiMo/Al-SBA PS2 y NiMo/Al-SBA PS3 se obtuvo en mayor proporción molibdeno octaédrico disperso que tiene una interacción con el soporte más fuerte que sobre el soporte de sílice pura. La temperatura de reducción fue cercana a los 400°C , temperatura a la cuál se lleva a cabo la sulfuración, lo que indica la posibilidad de una buena activación del catalizador.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La hipótesis de que la presencia de aluminio en el soporte de sílice mejora la dispersión de las fases metálicas se confirmó mediante la caracterización de los catalizadores en su estado sulfurado por HRTEM, ya que se observó que en los catalizadores NiMo/Al-SBA PS2 y sobre todo en NiMo/Al-SBA PS3 se obtuvieron cristales con menos capas apiladas y un tamaño promedio menor. Los catalizadores NiMo/Al-SBA SD y NiMo/Al-SBA PS1 presentaron una distribución de tamaño de cristales y apilamiento similar a NiMo/SBA. Las características morfológicas de los cristales determinan el número y tipo de sitios activos; cuando se tienen cristales más grandes se favorece la HDS por la ruta de HYD y cuando se tienen cristales más pequeños se favorece la ruta de DSD.

En la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se demostró que la presencia de sitios ácidos de Brønsted en el catalizador hace que éste sea más activo. Como se esperaba, la menor conversión se obtuvo en el catalizador NiMo/Al-SBA PS1, ya que este catalizador no pudo ser sulfurado correctamente, además de tener un área específica muy pequeña y una estructura parcialmente colapsada, por lo tanto el número de sitios activos fue aún menor que en el catalizador NiMo/SBA. Los catalizadores NiMo/Al-SBA SD y NiMo/Al-SBA PS1 se comportaron de manera similar, registrando una conversión de $\approx 50\%$. En los catalizadores con mayor conversión, NiMo/Al-SBA PS2 y NiMo/Al-SBA PS3, se observó que se llevaron a cabo reacciones de catálisis ácida, ya que por cromatografía de gases, se observaron productos de craqueo como tolueno y metilciclohexano, además de distintos isómeros de los productos como DMDCH y MCHT que no aparecen cuando el soporte no es modificado con aluminio y no tiene acidez de Brønsted. Se pudo demostrar que la relación de rutas de desulfuración vía hidrogenación previa de la molécula de 4,6-DMDBT y de desulfuración directa (HYD/DSD) se modifica al utilizar el soporte SBA con aluminio, aumentando la proporción de productos por DSD y mejorando el rendimiento.

7. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de catalizadores bifuncionales de tipo $\text{NiMo}/\text{Al-SBA}$ con el objetivo de analizar los efectos que tiene la adición de aluminio al soporte de sílice y su método de incorporación sobre el comportamiento catalítico en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Después de analizar los resultados experimentales y realizar una revisión bibliográfica, se llegó a las siguientes conclusiones:

- El método de incorporación de aluminio a la malla molecular SBA tiene un efecto directo en su desempeño como soporte para el catalizador con base en Ni y Mo.
- Al utilizar el método de SD se obtiene un soporte con muy bajo contenido de aluminio incorporado y con una estructura porosa menos uniforme y que no propicia una buena dispersión de las especies metálicas (Ni y Mo).
- Los métodos post-sintéticos (PS1, PS2 y PS3) tienen una mayor eficiencia en la incorporación de aluminio en SBA.
- La presencia de iones Na^+ provenientes del precursor de aluminio en el método PS1 (NaAlO_2) hace que la estructura de sílice se colapse, lo que hace que el área específica disminuya en gran proporción.
- La incorporación de aluminio por los métodos post-sintéticos hace que la acidez total del soporte aumente, pero sólo los métodos PS2 y PS3 favorecen la formación de sitios ácidos de Brønsted.

- La presencia de sitios ácidos de Brønsted implica que hay aluminio en coordinación tetraédrica pero la presencia de aluminio en coordinación tetraédrica no implica que haya sitios ácidos de Brønsted.
- La modificación del soporte SBA con Al_2O_3 modifica la habilidad del soporte a dispersar las fases metálicas activas de Ni y Mo, obteniéndose cristales más pequeños y con un menor grado de apilamiento y por lo tanto aumenta la cantidad de sitios activos para la reacción de HDS por la ruta de DSD.
- El Catalizador NiMo/Al-SBA PS1 es el que tiene la actividad más baja, debido a que posee un área específica pequeña y no hay sitios ácidos de Brønsted, además de que se obtienen especies de Mo de tipo cristalino que se reducen a temperaturas más altas que la temperatura que se utiliza en la sulfuración del catalizador, por lo cual el catalizador sólo se puede activar parcialmente.
- El Catalizador NiMo/Al-SBA SD presenta un comportamiento catalítico muy similar que el catalizador soportado en SBA sin modificar, debido a que la cantidad de Al incorporado es muy pequeña y prácticamente no hay sitios ácidos de Brønsted.
- Los catalizadores NiMo/Al-SBA PS2 y NiMo/Al-SBA PS3 tienen una mayor actividad en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT debido a que se incrementa la ruta de DSD porque los sitios ácidos de Brønsted modifican la estructura de la molécula de 4,6-DMDBT de tal forma que disminuye el efecto estérico de los grupos metilo y tiene mayor accesibilidad a los sitios activos de DSD.

De acuerdo con lo dicho anteriormente se puede concluir que la modificación del soporte SBA de sílice con aluminio benefició al catalizador en dos aspectos; mejoró la dispersión de las fases activas (lo cuál aumentó el número de sitios activos) y le dio una funcionalidad ácida (lo cuál aumentó el número de especies susceptibles a desulfurarse directamente).

Este trabajo brinda una respuesta al problema de la desulfuración de las moléculas más refractarias pero también deja abierta la posibilidad de mejorar este tipo de catalizadores al encontrar la relación Si/Al que resulte más favorable.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Whitehurst, D., Isoda, T., Mochida, I., Adv. Catal. 42 (1998) 395-471.
2. Segawa, K., Takahashi, K., Satoh, S. Catal. Today 63 (2000) 123-131.
3. Franke, O., Rathousky, J., et al. Stud. Surf. Sci. and Catal. 91 (1995) 309-318
4. Beck, J., Vartulli, J., Curr. Op. Sol. St. Mat. Sci. 1 (1996) 76-87 .
5. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B., Stucky, G., J. Am. Chem. Soc., 120 (1998) 6024-6036.
6. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Chmelka, B., Stucky, G. Science 279 (1998) 548-552.
7. Sun, J., Moulijn, J., Jansen, K., Maschmeyer, T., Coopens, M., Adv. Mater. 13 (2001) 327-331.
8. Satterfield, Charles, N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill Book Company, 1980, U.S.A.
9. Wachs, I.E., Fitzpatrick L.E. (editors) "Characterization of catalytic materials" Materials Characterization series, Butterworth-Heinemann, 1992.
10. Van Santen, R.A., Niemantsverdriet, J. W., "Chemical Kinetics and Catalysis" Plenum Press, 1995.
11. Araki, Y., Honna, K., Shimada, H., J. Catal., 207 (2002) 361-370.
12. Gates, B., Topsøe, H., Polyhedron 18 (1997) 3213-3217.
13. Klimova, T., Calderon, M., Ramirez, J., Appl. Catal. A 240 (2003) 29-40.
14. Delannay, F., "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Marcel Dekker, Inc., 1984, E.U.A.
15. Ebbing, D.D., "Química General" 5ª Ed. McGraw-Hill México, 1997.
16. Yamada, T., Zhou, H., Asai, K., Honma, I., Mat. Lett. 3528 (2002) In press

17. Luan, Z., Hartmann, M., Zhao, D., Zhou, W., Kevan, L., Chem. Mater. 11 (1999) 1621-1627.
18. Yue, Y., Gédéon, A., Bonardet, J., Melosh, N., D'Espinose, J., Fraissard, J., Chem. Commun. (1999) 1967-1968.
19. "Síntesis y Caracterización de catalizadores Ni-Mo-HNaY-Al₂O₃", Tesis, Dora Alicia Solís Casados, 2003, UNAM.
20. Levine, I., "Físico Química", McGraw-Hill, 1991, España.
21. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309.
22. Adamson, A., "Physical chemistry of surface" 4th Edition, John Wiley and sons 1982 EUA.
23. Crews, P., Rodríguez, J., Jaspars, M., "Organic structure Analysis" Oxford University Press, 1998 EUA.
24. Lippmaa, E., Samoson, A., Mägi, M., J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 1730-1735
25. Lópcz, R., Gil, F., López, A., Appl. Catal. 74 (1991) 125-136.
26. "Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/MCM-41 modificados con fosforo", Tesis, Jose Manuel Herrera Alonso, 2002, UNAM.
27. Kosslick, H., Lischke, G., Parltz, B., Storek, W., Fricke, R., Appl. Catal. A 184 (1999) 49-60.
28. Sun, Y., Yue, Y., Gao, Z., Appl. Catal. A 161 (1997) 121-127.
29. Gaboriaud, F., Nonat, A., Chaumont, D., Cralevich, A., J. Phys.Chem.B 103,28 (1999) 5775 – 5781.
30. Gaboriaud, F., Nonat, A., Chaumont, D., Cralevich, A., Hanquet, B., J. Phys.Chem.B 103,22 (1999) 2091-2099.

-
31. "Desarrollo de catalizadores de HDS soportados sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41", Tesis, Mario Alberto Calderón de Anda, 2001. UNAM.
 32. "Accelerated surface area and porosimetry system", Operator's manual. Micromeritics Instrument Corporation, 1993.
 33. Materials safety data sheets (MSDS).

9. APÉNDICES

APÉNDICE 1.

• Preparación de los soportes.

$$1.0 \text{ g Si - SBA (SiO}_2\text{)} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol de SiO}_2}{60 \text{ g de SiO}_2} \right) = 1.6667 \cdot 10^{-2} \text{ mol de SiO}_2$$

Para una relación 30:1

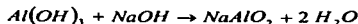
$$1.6667 \cdot 10^{-2} \text{ mol de SiO}_2 \cdot \left(\frac{1 \text{ mol de Al}}{30 \text{ mol de SiO}_2} \right) = 5.5556 \cdot 10^{-4} \text{ mol de Al}$$

Al-SBA PG1

$$5.5556 \cdot 10^{-4} \text{ mol de Al} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol de NaAlO}_2}{1 \text{ mol de Al}} \right) = 5.5556 \cdot 10^{-4} \text{ mol de NaAlO}_2$$

$$5.5556 \cdot 10^{-4} \text{ mol de NaAlO}_2 \cdot \left(\frac{82 \text{ g de NaAlO}_2}{1 \text{ mol de NaAlO}_2} \right) = 0.0455 \text{ g de NaAlO}_2$$

en 200 ml de agua desionizada



$$0.0455 \text{ g de NaAlO}_2 \cdot \left(\frac{78 \text{ g de Al(OH)}_3}{82 \text{ g de NaAlO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol de Al(OH)}_3}{1 \text{ mol de NaAlO}_2} \right) = 0.0433 \text{ g de Al(OH)}_3$$

$$0.0455 \text{ g de NaAlO}_2 \cdot \left(\frac{40 \text{ g de NaOH}}{82 \text{ g de NaAlO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ mol de NaAlO}_2} \right) = 0.0222 \text{ g de NaOH}$$

Al-SBA PG2

$$5.5556 \cdot 10^{-4} \text{ mol de Al} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol de AlCl}_3}{1 \text{ mol de Al}} \right) = 5.5556 \cdot 10^{-4} \text{ mol de AlCl}_3$$

$$5.5556 \cdot 10^{-4} \text{ mol de AlCl}_3 \cdot \left(\frac{133.5 \text{ g de AlCl}_3}{1 \text{ mol de AlCl}_3} \right) = 0.0742 \text{ g de AlCl}_3$$

en 100 ml de EtOH absoluto

Al-SBA P53

$$5.5556 \cdot 10^{-4} \text{ mol de Al} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol de Al(iPrO)}_3}{1 \text{ mol de Al}} \right) = 5.5556 \cdot 10^{-4} \text{ mol de Al(iPrO)}_3,$$

$$5.5556 \cdot 10^{-4} \text{ mol de Al(iPrO)}_3 \cdot \left(\frac{20425 \text{ g de Al(iPrO)}_3}{1 \text{ mol de Al(iPrO)}_3} \right) = 0.1135 \text{ g de Al(iPrO)}_3,$$

Ya que la solución tiene un 98% de pureza.

$$\frac{0.1135 \text{ g de Al(iPrO)}_3}{0.98 \text{ de pureza}} = 0.1158 \text{ g de Al(iPrO)}_3,$$

en 100 ml de hexano seco

Al-SBA 5D

$$5.5556 \cdot 10^{-4} \text{ mol de Al} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol de Al(iPrO)}_3}{1 \text{ mol de Al}} \right) = 5.5556 \cdot 10^{-4} \text{ mol de Al(iPrO)}_3,$$

$$5.5556 \cdot 10^{-4} \text{ mol de Al(iPrO)}_3 \cdot \left(\frac{20425 \text{ g de Al(iPrO)}_3}{1 \text{ mol de Al(iPrO)}_3} \right) = 0.1135 \text{ g de Al(iPrO)}_3,$$

Ya que la solución tiene un 98% de pureza.

$$\frac{0.1135 \text{ g de Al(iPrO)}_3}{0.98 \text{ de pureza}} = 0.1158 \text{ g de Al(iPrO)}_3,$$

en 42 ml de H₂O, 8 ml de HCl (37.5% en peso), 3.7 ml de TEOS, 1.6 g de F-127

APÉNDICE 2.

- Preparación de los Catalizadores

- 12% en peso de MoO_3

$$0.12 \text{ g de MoO}_3 \cdot \left(\frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{143.94 \text{ g de MoO}_3} \right) = 8.3368 \cdot 10^{-3} \text{ mol de MoO}_3$$

$$8.3368 \cdot 10^{-3} \text{ mol de MoO}_3 \cdot \left(\frac{1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{7 \text{ moles de MoO}_3} \right) =$$

$$1.1910 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

$$1.1910 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \left(\frac{123586 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \right) =$$

$$0.1472 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Ya que la solución tiene un 99% de pureza, tenemos el siguiente cálculo:

$$\frac{0.1472 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{0.99 \text{ de pureza}} = 0.1487 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Para una cantidad de 0.85 g de ~~Al-SBA~~ tenemos el siguiente cálculo:

$$\frac{1.75 \text{ ml de H}_2\text{O}}{1.0 \text{ g de Al-SBA}} \cdot 0.85 \text{ g de Al-SBA} = 1.49 \text{ ml de H}_2\text{O}$$

$$10 \text{ ml de H}_2\text{O} \cdot \left(\frac{0.1487 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1.49 \text{ ml de H}_2\text{O}} \right) = 0.9980 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

- 3% en peso de NiO

$$0.03 \text{ g de NiO} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol de NiO}}{74.7 \text{ g de NiO}} \right) = 4.0161 \cdot 10^{-4} \text{ mol de NiO}$$

$$4.0161 \cdot 10^{-4} \text{ mol de NiO} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de NiO}} \right) = 4.0161 \cdot 10^{-4} \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$4.0161 \cdot 10^{-4} \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \left(\frac{290.8 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) = 0.1168 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Para una cantidad de 0.97 g de Mo/Al-SBA, tenemos el siguiente cálculo:

$$\frac{1.65 \text{ ml de } H_2O}{1.0 \text{ g de Al-SBA}} * 0.97 \text{ g de Al-SBA} = 1.60 \text{ ml de } H_2O$$

$$10 \text{ ml de } H_2O * \left(\frac{0.1168 \text{ g de } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1.60 \text{ ml de } H_2O} \right) = 0.7300 \text{ g de } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

APÉNDICE 3.

Se usará como ejemplo la conversión obtenida para 8 horas de reacción usando el Catalizador NiMo/Al-SBA PS2.

Compuesto	Solución inicial	Muestra (8 horas)
	Área (pA*s)	Área (pA*s)
Hexadecano	22520.1	22399.8
4,6-DMDBT	150.01929	49.56096

$$\frac{\text{Área Hexadecano final}}{\text{Área Hexadecano inicial}} = \frac{22399.8}{22520.1} = 0.9946$$

$$0.9946 * \text{Área 4,6 - DMDBT final} = 0.9946 * 49.56096 = 49.29621$$

$$\frac{49.29621}{\text{Área 4,6 - DMDBT inicial}} = \frac{49.29621}{150.01929} = 0.32859$$

$$(1 - 0.32859) * 100 = 67.140\%$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se tiene una conversión del 67.14% del 4,6-DMDBT.

APÉNDICE 9.

Toxicidad y manejo de las sustancias utilizadas [33]

Ácido clorhídrico

Extremadamente corrosivo. La inhalación de sus vapores puede causar daños severos y la ingestión puede ser fatal. Causa daños severos en piel y ojos.

Hidróxido de sodio

Muy corrosivo. Causa quemaduras severas y puede causar daño permanente en los ojos. Dañino por ingestión, contacto con la piel e inhalación. Higroscópico.

Hidróxido de aluminio

Es dañino por inhalación, ingestión y contacto con la piel. Es irritante de las membranas mucosas y del tracto respiratorio y puede causar trastornos gastrointestinales.

Tetraetilortosilicato

Es irritante del sistema respiratorio. La exposición prolongada puede causar narcosis, daño en riñones y pulmones. Irritante de piel y ojos.

Pluronic F127

El contacto con los ojos puede provocar irritación temporal. El contacto prolongado o frecuente con la piel puede producir irritación. La ingesta de grandes cantidades puede causar trastornos gastrointestinales y debilidad.

Cloruro de aluminio

Puede causar irritación al tracto respiratorio, ojos y piel. La ingesta de grandes cantidades puede causar espasmos abdominales y trastornos gastrointestinales. Debe manejarse en un ambiente libre de agua.

Isopropóxido de aluminio

Puede causar irritación en la piel y membranas mucosas. El contacto directo con los ojos puede provocar quemaduras severas. Se absorbe por la piel y puede producir quemaduras. Es sensible a la humedad.

Heptamolibdato de amonio

Irritante de la piel, ojos y tracto respiratorio. Provoca un aumento en los niveles sanguíneos de ácido úrico, xantina oxidasa y molibdeno si es ingerido.

Nitrato de níquel

La ingestión causa irritación y la inhalación del polvo puede causar irritación en el tracto respiratorio y si es en repetidas ocasiones, puede causar daño en los pulmones. El contacto con la piel puede causar reacciones alérgicas.

Hexano

La inhalación puede provocar irritación en el tracto respiratorio, depresión, mareos e intoxicación. El contacto con la piel puede provocar enrojecimiento y resequedad. La exposición prolongada y constante puede provocar daño neurológico.

Etanol

La exposición a concentraciones mayores a 1000 ppm. puede provocar dolor de cabeza, mareos, pérdida de apetito y confusión. Los órganos afectados son los ojos, hígado, riñones y nervios.

Hexadecano

Es irritante de ojos, membranas mucosas y piel. Deprime al sistema nervioso central y la exposición aguda puede causar irritación, narcosis e irritación al tracto gastrointestinal.

4,6-Dimetildibenzotiofeno

Puede ser dañino si se absorbe por la piel. Si es inhalado puede causar irritación en las vías respiratorias y lagrimeo. Puede causar daño severo en los ojos. Sus gases de descomposición (H_2S) son corrosivos.