



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“EVALUACIÓN DE NUEVOS
MATERIALES DEL TIPO SBA COMO
SOPORTES PARA CATALIZADORES DE
HDS DE COMPUESTOS REFRACTARIOS
DE AZUFRE”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JUAN MANUEL LÓPEZ PADILLA



MÉXICO, D. F.



2004

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Pedro Roquero Tejeda
Vocal	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
Secretario	Prof. Ma. de los Angeles Vargas Hernández
1er. Suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa
2º. Suplente	Prof. Emma González Chimeo

Sitio en donde se desarrolló la tesis:

Laboratorio 222, Conjunto "E", Facultad de Química,
Departamento de Ingeniería Química

Asesor de Tesis:



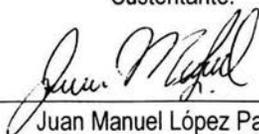
Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva.

Supervisor Técnico:



I. Q. Javier Reyes Cabrera.

Sustentante:



Juan Manuel López Padilla.

Para ti mi Señor, el que no tiene nombre pero por cuya voluntad emprendo toda actividad, para gloria tuya y de tu Santísima Madre que velan por el mundo y colman de bienes a este indigno hijo suyo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la que nació en Tacuba, porque me abrieron sus puertas y me enseñaron a desarrollar un pensamiento libre y una formación integral; por eso mi gratitud para con mi Universidad es por siempre; como no te voy a querer si mi corazón es azul y mi piel dorada. Llegar a esta tierra de químicos alegró mi vida, por ti llevo un Búho en el pecho y un PUMA en el corazón.

Para quien me ha dado todo, te amo PAPÁ, el tiempo no cambia los sentimientos cuando el corazón está inflamado de cariño. Estoy contigo, voy paso a paso, mi ilusión es que un buen día te alegres porque tu hijo, confiando en tus bendiciones, es un hombre de bien.

A la luz de mis ojos, mi guía, mi fortaleza, a ti que me enseñaste el valor de una sonrisa sincera. Ya no debes preocuparte por mí, siempre estoy bien. Aprendí a vivir agradecido desde el día en que pude llamarte MAMÁ.

A LUPITA por brindarme tanta amistad y tantos tips, a LUCY porque eres mi sangre, a BLANQUITA por compartirme tu ternura, eres el talento en persona y a mi CRISTY, la más pequeña y en quien tanto confío; sigue creciendo, ya pronto cosecharás tus frutos. Las quiero, gracias por todo su apoyo, por tantos y tantos momentos juntos y por su compañía porque la vida sería muy aburrida sin ustedes. Cuenten conmigo SIEMPRE. Dedicatoria especial para ARIADNITA, aunque en este momento apenas estás aprendiendo a caminar, tienes el poder de inundar de alegría a la familia. Ojalá siempre te ilumine tan maravillosa estrella. Te quiero mucho Bombonchón.

A mis abuelitos, a todos los López y a todos los Padilla.

A TODOS mis amigos. Verito, Marco, Sunshine, Ricardo, Pedrillo, Ruth, Ilianita, Kary, Lupita, Yola, Claudia, Xóchitl, Lilia, Laurita, Félix, Saúl, Sr. José, Donovan, Lupilla, Vero, Diana, Lauris, Jovany, Adrian, Bere, Vanesa, Isela, Caro, Elizeth, Sarahí, Nancy, Edgar, Pedro, Israelillo, Christian, Hebert, Dulce, Rocío, Lorena, Luis, Carlos, Normita, Magaña, Chabetty, Javier, Mony, Vero Franco, Carmeluchis 2, Jorge, Iván, Toño, Oscar, Susan, Jeaneth, Tatiana, Javier, Manolo, Cecy, Araceli, Marlen, Aidee, Susy, Maribel, Marisol, Poncho, Arturo, Argelias, Pinky, Magic, Daniela, Nidia, Lizbeth, Oscar, Arturo, Diego, Hortensia, Cindy, Alicia, Vero, Arcadio, Maribel, Alonso, Martha, Claudia, Bere, Barbarita, Anny, Noe, Gustavo, Capuchino, Mora, Edith, Silvia, Erika, Carmeluchis 1, Miguelochas, Brenda, Raul, Charlie, Javis, Oscar, Cesar, Germán, Capula, Álvaro, David, Arturo, Guicho, Martín, Lety, Mayra, Ángeles, Salomón, Fermín, Agustín, Carlitos, Juan Carlos, Sara, Yola, Noemí, Miriam, Nery, Gustavo, Paola, Alejandra, Sandra, Horacio, Habib, y a todos aquellos quienes por conservar su anonimato o por negligencia mía no ven su nombre en esta lista, porque pueden jurar que también están en mi corazón. Ustedes son mi alegría, les mando un abrazo dondequiera que se encuentren. Gracias por toda la felicidad que me han regalado, toda la cerveza que nos hemos empujado y el apoyo incondicional que me habéis brindado

"Si la vida nos sonríe como hoy, siempre nos volveremos a encontrar".

Juan Manuel.

A la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva, por permitirme participar dentro de su equipo de trabajo, por confiar en mi trabajo, por las galletas de salvado y los chocolates, por su inigualable apoyo en la realización de esta tesis y por la amistad que nos ha compartido a todos sus alumnos. Yo buscaba un buen asesor y encontré en usted a un ser humano excepcional.

Al I. Q. Javier Reyes Cabrera, por aceptar participar en el presente trabajo, por su gran ayuda durante el desarrollo experimental y por tantos buenos consejos para la tesis y para la vida profesional.

A la Q. I. Maria Cecilia Salcedo Luna, por su ayuda siempre oportuna para la realización de las pruebas de difracción de rayos X.

Al proyecto DGAPA IN-103102, por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo de investigación.

Al Programa de Becas para la Elaboración de Tesis de Licenciatura en Proyectos de Investigación (PROBETEL), por el financiamiento económico otorgado para la realización de esta tesis.

Al Dr. Gustavo A. Fuentes y a la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), por su colaboración en las pruebas de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).

Capítulo	Página
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES	5
2.1 Hidrotratamiento	5
2.2 Catalizadores de HDS	7
2.3 Soportes catalíticos	9
2.3.1 Materiales M41S	11
2.3.1.1 Mecanismo de formación	12
2.3.1.2 Materiales mesoporosos MCM-41	13
2.3.1.3 Aplicación del MCM-41 en HDS	15
2.3.2 Materiales SBA	16
3 OBJETIVOS	19
4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
4.1 Síntesis de soportes del tipo SBA	22
4.1.1 Preparación de soportes a temperatura ambiente	23
4.1.2 Preparación de soportes a 100° C	24
4.2 Preparación de catalizadores	25
4.2.1 Preparación de catalizadores de molibdeno	25
4.2.2 Preparación de catalizadores de NiMo	26
4.3 Métodos de caracterización	27
4.3.1 Fisisorción de nitrógeno	27
4.3.1.1 Determinación del área específica	33
4.3.1.2 Volumen total de poros	37
4.3.1.3 Distribución del volumen de poros	37

4.3.2	Difracción de rayos X (DRX)	40
4.3.2.1	Ley de Bragg	41
4.3.3	Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) UV-Visible	42
4.4	Evaluación de la actividad catalítica	44
4.4.1	Activación de los catalizadores	45
4.4.2	Reacción de HDS de dibenzotiofeno	46
4.4.2.1	Descripción del equipo de reacción	46
4.4.2.2	Descripción experimental de la reacción de HDS de dibenzotiofeno	47
5	RESULTADOS	48
5.1	Soportes	48
5.1.1	Soportes del tipo SBA-11 sintetizados a temperatura ambiente	48
5.1.1.1	DRX de ángulos bajos	48
5.1.1.2	Fisisorción de nitrógeno	51
5.1.2	Soportes del tipo SBA-12 sintetizados a 100°C	54
5.1.2.1	DRX de ángulos bajos	54
5.1.2.2	Fisisorción de nitrógeno	55
5.2	Catalizadores	58
5.2.1	DRX de ángulos bajos	59
5.2.2	DRX de polvos	61
5.2.3	Fisisorción de nitrógeno	63
5.2.4	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible	70
5.3	Evaluación de la Actividad catalítica en HDS de DBT	72
6	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	76

7	CONCLUSIONES	82
8	BIBLIOGRAFIA	85
9	ANEXOS	90

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo tecnológico alcanzado hasta nuestros días por el hombre, ha permitido grandes avances en nuestro entorno, pero también ha propiciado enormes daños al ambiente, mismos que se reflejan en una serie de afecciones a la salud pública y a los recursos naturales. Estos daños al ambiente son ocasionados por la contaminación, la cual tiene como principio la intensa actividad industrial desarrollada en la búsqueda del aprovechamiento de los avances tecnológicos que tanto han beneficiado a nuestra sociedad.

Hoy en día en la atmósfera se concentran una gran cantidad de gases y partículas suspendidas (PST), provocadas en su gran mayoría, por la combustión de diesel y gasolina que generan tanto las fuentes móviles como las fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles. Entre los gases de combustión se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los óxidos de azufre (SO_x), considerados entre los contaminantes primarios más importantes,

pues participan en la formación de la lluvia ácida que afecta adversamente la estabilidad de diversos ecosistemas como lagos y bosques, además de que puede dañar construcciones o monumentos al erosionar sus materiales así como disolver algunos metales por corrosión y conducirlos hacia fuentes de aprovisionamiento de agua o mantos freáticos. Además, los NO_x y los SO_x pueden además dañar al sistema respiratorio, pues se sabe que los SO_x al hidrolizarse dan lugar a la formación de ácidos y al asociarse con la humedad de las mucosas conjuntival y respiratoria provocan irritación e inflamación aguda o crónica. Asimismo los SO_x suelen asociarse con las partículas suspendidas dando lugar a un riesgo superior, incrementando seriamente la morbilidad y la mortalidad en enfermos crónicos del corazón y vías respiratorias [1].

Debido a los daños que ocasiona la presencia de azufre y para tratar de contribuir al saneamiento del ambiente, en los últimos años se ha hecho patente la necesidad de disminuir la emisión de compuestos azufrados a la atmósfera. Las nuevas legislaciones ambientales exigen reducir el contenido de azufre en los combustibles a niveles cada vez más bajos. Para el siguiente año entrarán en vigor, tanto en Europa como en Estados Unidos, los nuevos límites permitidos de azufre de 30-50 ppm en gasolina y diesel y se espera que para Junio del 2006 esta cantidad pueda ser reducida a 15 ppm en los Estados Unidos, mientras que Alemania limitará el contenido de azufre en gasolina por debajo de 10 ppm [2, 3].

En México se extraen principalmente tres tipos de crudo: Olmeca (38° API, 0.98% en peso de azufre), Istmo (33° API, 1.43% en peso de azufre) y Maya (22° API, 3.6% en peso de azufre), siendo de este último las principales reservas de crudo en nuestro país. El crudo Maya presenta altos contenidos de azufre, nitrógeno y metales como vanadio y níquel [4]. Cuando el crudo se ha separado en sus diversas fracciones, se llevan a cabo los procesos de hidrotratamiento (HDT), los cuales son catalíticos y se emplean para eliminar las impurezas y heteroátomos presentes en el crudo. El proceso de hidrodesulfuración (HDS), donde se elimina el azufre, es el de interés para este trabajo.

Debido a que la tecnología existente en el proceso de HDS se ha tornado insuficiente para producir combustibles con contenidos de azufre tan bajos como se pretende con la introducción de nuevas restricciones ambientales más severas, se ha hecho necesario aplicar nuevas tecnologías para incrementar varias veces la actividad catalítica de los catalizadores de hidrodesulfuración, y en particular, en el tratamiento de las moléculas azufradas más refractarias tales como dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [5-7].

Se han realizado estudios para el mejoramiento del sistema catalítico tradicional (NiMo o CoMo/ γ -alúmina) mediante el uso de un segundo promotor (P, B, F, etc.), utilizando nuevas fases activas (RuS₂), o mediante el reemplazo de γ -alúmina por soportes creados a partir de nuevos materiales [6, 8]. Siguiendo este último camino se han utilizado una gran

variedad de soportes tales como zeolitas, óxidos como SiO_2 , MgO , TiO_2 , ZrO_2 , varias combinaciones de óxidos mixtos tales como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y recientemente se han utilizado los materiales mesoporosos como los M41S como soportes para catalizadores de HDS. Los resultados concernientes a nuevos soportes del tipo MCM (Mobil Composite of Matter), indican que los soportes mesoporosos ordenados, actualmente representan la mejor opción para ser utilizados en catalizadores de HDT. Algunos soportes indujeron a sobresalientes actividades en la fase soportada, mostrando que el soporte en verdad tiene un profundo efecto en la funcionalidad catalítica. Sin embargo, los soportes del tipo MCM no lograron una aplicación industrial debido a otro tipo de impedimentos tales como sus propiedades mecánicas, estabilidad hidrotérmica, etc. [9-10].

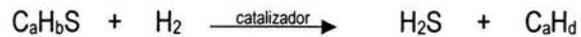
En el presente trabajo se pretende sintetizar y caracterizar nuevos materiales mesoporosos del tipo SBA¹, preparados utilizando los tensoactivos no iónicos Brij 56 y Brij 76. Aunado a esto se realizará también la evaluación de estos materiales como soportes para catalizadores de HDS con base en níquel y molibdeno.

¹ Los materiales SBA son sílices mesoporosas ordenadas que fueron sintetizadas por primera vez y nombradas por los investigadores de la Universidad de California en Santa Bárbara, E. U. A.

2. ANTECEDENTES

2.1 Hidrotratamiento

Los procesos de hidrotratamiento se dividen en dos principales grupos: la hidroconversión y la hidrorefinación que se ocupa de la eliminación de heteroátomos de las fracciones de petróleo. A éste último grupo pertenece el proceso catalítico de hidrosulfuración (HDS), donde se remueve el azufre de los compuestos organosulfurados presentes en las distintas fracciones de petróleo, obteniendo como productos H_2S e hidrocarburos desulfurados [11]. De forma general, la reacción de HDS ocurre de la siguiente forma:



La reacción de HDS es esencialmente irreversible y en la industria se lleva a cabo en condiciones muy severas, en el intervalo de temperatura de 300-450°C y 20-200 atm de presión y en presencia de un catalizador [11-13].

Las diferentes fracciones de petróleo que se obtienen de la refinación contienen una gran variedad de moléculas azufradas que son susceptibles a la hidrodesulfuración, pero que muestran reactividades diferentes. La figura 2.1 presenta una relación entre el tipo y el tamaño de las moléculas azufradas que se encuentran en diferentes fracciones de combustibles así como sus reactividades. Algunas de las corrientes procedentes de las refinerías son utilizadas para producir tres de los principales combustibles para transporte: gasolina, diesel y combustible para aviones, los cuales difieren en propiedades y composición. Para los mercaptanos, la HDS ocurre directamente por la vía de hidrogenólisis. Estos compuestos azufrados exhiben una mayor reactividad en HDS que el tiofeno. Las reactividades de los compuestos azufrados que contienen de uno a tres anillos aromáticos decrece en el orden de tiofenos > benzotiofenos (BT) > dibenzotiofenos (DBT) [3, 14].

En años recientes [3, 15] se ha demostrado que los compuestos de azufre que permanecen en los combustibles diesel a un nivel de azufre menor de 500 ppm son el dibenzotiofeno y sus derivados. Esto quiere decir que la ruta que se debe seguir para poder cumplir con las normas que regulan el contenido de azufre en combustibles para alcanzar niveles por debajo de las 50 ppm [2], es diseñar catalizadores de HDS que sean capaces de eliminar los compuestos más refractarios de azufre, es decir, dibenzotiofeno,

4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno.

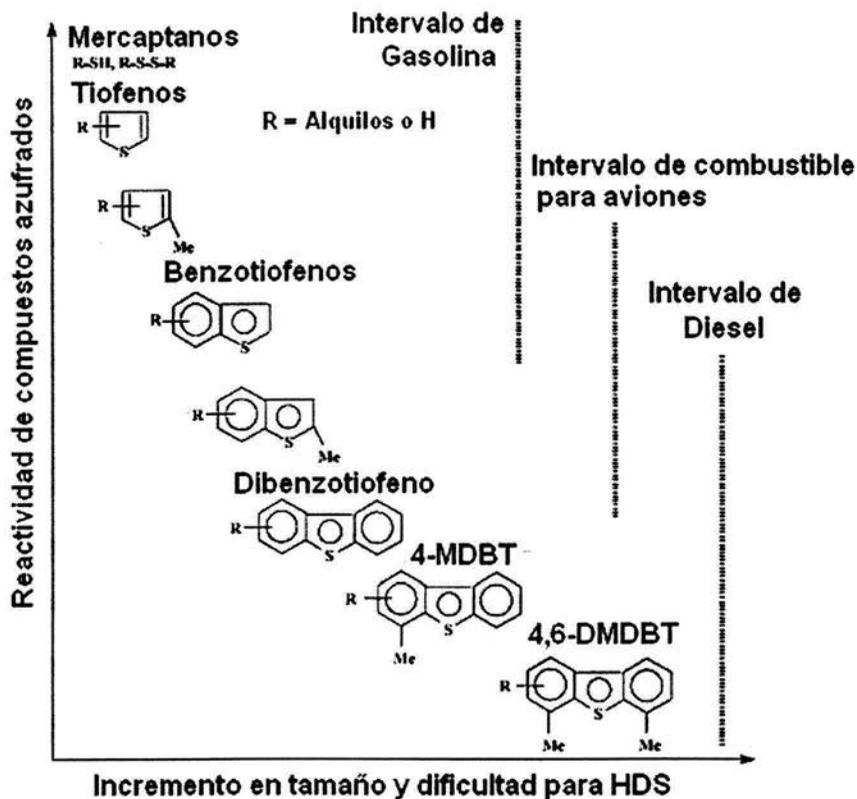


Figura 2.1 Reactividad de los compuestos azufrados de los principales combustibles de transporte [14]

2.2 Catalizadores de HDS

Los catalizadores que se utilizan en las reacciones de hidrodesulfuración son catalizadores heterogéneos, es decir, que se encuentran en una fase diferente que los

reactivos, siendo por lo general el catalizador un sólido, mientras que los reactivos son líquidos o gases [16].

El catalizador es un componente fundamental en la reacción de HDS debido a que, además de modificar la cinética de reacción, favoreciendo la conversión de compuestos azufrados, en muchos casos induce la selectividad hacia un producto en particular. Por estas razones es que hoy en día se trabaja con tanto énfasis en la búsqueda de nuevos catalizadores o bien en la modificación de las propiedades de los ya existentes, con el fin de cumplir con las legislaciones ambientales, que son cada vez más estrictas [12, 17].

En general, un catalizador actúa proporcionando una trayectoria alternativa de reacción con una energía de activación menor, lo que aumenta la rapidez de las reacciones, y no afecta el equilibrio químico. Algunas veces se requiere un promotor, es decir, una sustancia que mejora el funcionamiento del catalizador. *Innes [18], define a un promotor como una sustancia que se añade durante la preparación de un catalizador con el objeto de mejorar la actividad o selectividad, o para estabilizar el agente catalítico y prolongar su vida. El promotor está presente en cantidades muy pequeñas y tiene por sí mismo muy poca actividad y aun cuando un catalizador no sufre un cambio químico real, su acción en la reacción puede resultar en un cambio de su forma física, por ejemplo puede destruirse, puede ser excepcionalmente selectivo, afectando fuertemente a una reacción y no alterar a otra reacción similar e incluso puede ser envenenado. Los catalizadores de HDS utilizados en la industria están formados por una fase activa (como*

sulfuro de molibdeno o tungsteno), promovida por cobalto o níquel y generalmente soportada sobre γ -alúmina [17]. Estos catalizadores se preparan mediante dos secuencias de impregnación incipiente de las sales precursoras de los metales, posteriormente se llevan a calcinación (400-500°C) y sulfuración [4, 12-13].

Los catalizadores de molibdeno promovidos con cobalto, tienen la particularidad de eliminar el azufre principalmente por hidrodesulfuración directa (DSD), mientras que los catalizadores de Níquel-Molibdeno, presentan una tendencia relativamente mayor hacia la ruta de hidrogenación (HYD) [19].

2.3 Soportes catalíticos

Actualmente se sabe que las características físicas y químicas del soporte son determinantes en gran medida para el buen desempeño de un catalizador [4, 20], por lo que desde hace algunos años, el soporte se ha considerado como un factor de gran interés para la distribución del componente activo, proporcionando las propiedades texturales y fisicoquímicas necesarias para un mejor desempeño del catalizador [16].

En la actualidad los sólidos porosos son ampliamente utilizados como adsorbentes, catalizadores y soportes catalíticos. De acuerdo a la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), los poros de un material pueden clasificarse en diferentes grupos debido a su tamaño. La clasificación más común se presenta a continuación:

1. Microporos los cuales tienen un tamaño menor a 2 nm. Un claro ejemplo de materiales con microporos es la familia de silico-aluminatos cristalinos, conocida como zeolitas en las que los microporos son arreglos regulares de tamaño uniforme [21, 22].
2. Mesoporos tienen tamaños de poro mayores a 2 nm y menores a 50 nm. Los materiales mesoporosos pueden ser amorfos o cristalinos. Los primeros materiales sólidos mesoporosos ordenados sintetizados fueron los MCM.
3. Macroporos tienen el tamaño de poro mayor a 50 nm [23].

El material tradicionalmente utilizado como soporte para catalizadores de HDT es la γ -alúmina, debido a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, además de su bajo costo [24]. Es un material mesoporoso y cristalino.

La preparación de nuevos soportes alternos a la γ -alúmina llevó a la fabricación de catalizadores soportados en zeolitas. Las zeolitas representan muchas ventajas tales como alta área superficial, una gran facilidad para dispersar las fases metálicas y una amplia distribución de sitios ácidos a través de la red de canales y cavidades, que proveen a los catalizadores un carácter bifuncional, es decir, que combinan la función ácida del soporte y metálica de la fase activa. Sin embargo, las aplicaciones de zeolitas se ven limitadas principalmente por su pequeña apertura de poro, poca resistencia mecánica a las condiciones de los procesos de HDS, así como por un considerable

envenenamiento con carbón [12, 21- 22].

2.3.1 Materiales M41S

En los últimos años se han realizado amplias investigaciones en la búsqueda de materiales mesoporosos ordenados. En 1992 los investigadores de Mobil Oil publicaron la síntesis de la primera familia de materiales de sílice mesoporosa (MTS) llamados MCM (por sus siglas en inglés Mobil Composite of Matter), basada en un mecanismo de formación de cristales líquidos [25].

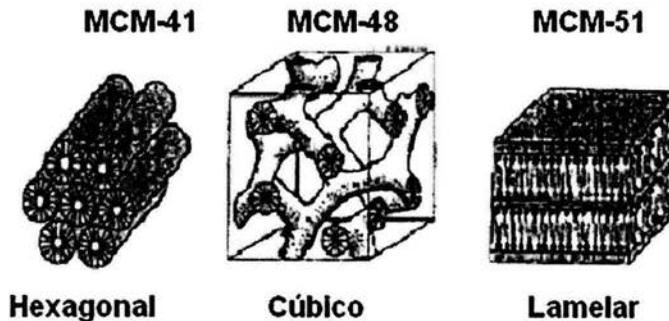


Figura 2.2 Diferentes tipos de estructuras de los materiales M41S

Esta familia de materiales, comúnmente denominada como M41S, se caracteriza por presentar tres tipos diferentes de arreglos estructurales (figura 2.2): el primero es llamado MCM-41 y presenta una estructura hexagonal, unidimensional y con alto grado de orden en sus poros ($p6mm$), el segundo es una estructura cúbica ordenada tridimensional denominada MCM-48 ($la3d$) y el último es referido como MCM-51, el cual tiene un arreglo ordenado lamelar inestable [4, 22, 26].

2.3.1.1 Mecanismo de formación

El método de preparación de materiales mesoporosos ordenados del tipo M41S requiere de la hidrólisis de iones de silicato en una solución acuosa y una condensación. La presencia de tensoactivos orgánicos durante la hidrólisis del silicato permite la formación de materiales con composición orgánica-inorgánica, la cual tiene origen en las interacciones electrostáticas entre el tensoactivo cargado positivamente (catiónico) y las especies de silicato en solución con carga negativa. El desarrollo de estos materiales de sílice mesoporosa se basa en la combinación de dos ramas de la química, esto es, la química sol-gel y micelar. La química de las especies de silicato y micelas en solución, son parámetros cruciales para poder entender la unión entre micelas y silicatos y para optimizar las condiciones de síntesis y propiedades físicas del material MCM a obtener [25].

Se han llevado a cabo numerosas investigaciones acerca del mecanismo de formación de los materiales MCM-41 después de la primera publicación sobre los materiales M41S. Beck et al. [27], sugirieron un mecanismo de "formación de cristales líquidos", en el cual se proponen dos diferentes rutas de obtención (figura 2.3). En la primera ruta, los precursores pasan a la fase de cristales líquidos en una solución sobresaturada antes de adicionar la fuente de sílice, mientras que en la segunda vía la adición de la fuente de sílice da como resultado el ordenamiento de las subsecuentes micelas de tensoactivo que se van recubriendo con los iones de silicio.

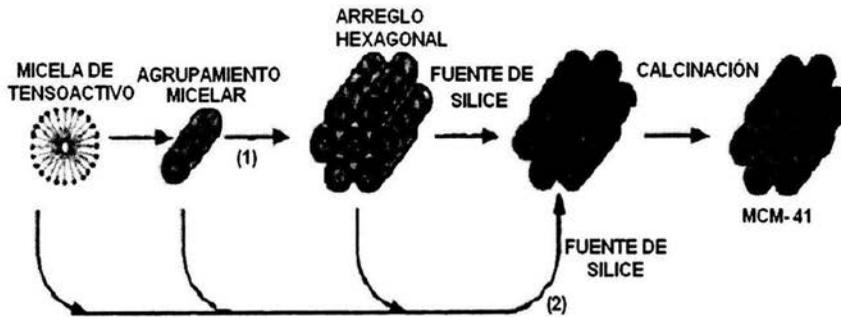


Figura 2.3 Mecanismo propuesto por Beck et al. [27] basado en la formación de cristales líquidos, mostrando dos posibles vías de obtención de materiales mesoporosos MCM-41: (1) iniciado con cristales líquidos y (2) iniciado con la fuente de silice.

2.3.1.2 Materiales mesoporosos MCM-41

Los sólidos del tipo MCM-41 llamaron en mayor parte la atención de la comunidad científica debido a que están compuestos por arreglos hexagonales bien definidos de mesoporos separados por muros amorfos (ver figura 2.4). Estos materiales tienen estructuras regulares con diámetros de poro entre 2 y 10 nm, lo que permite una buena difusión de moléculas a través del material. También los sólidos del tipo MCM-41 poseen áreas específicas entre 700 y 1400 m²/g, lo que representa una muy buena capacidad de adsorción, además de contar con una acidez media a baja atribuida principalmente a la formación de sitios ácidos de Lewis [22, 28-29].

Los materiales del tipo MCM-41, fueron los primeros sólidos mesoporosos que presentaron una regularidad en su arreglo de poros y una distribución de tamaño de poros muy homogénea.



Figura 2.4 Imagen de microscopía electrónica de transmisión para un material MCM-41 de arreglo hexagonal y tamaño de poro de 4.0 nm [21]

Después del descubrimiento de los MCM-41, la comunidad científica fijó su atención con mayor interés en temas concernientes a estos materiales mesoporosos ordenados tales como su caracterización, el mecanismo de formación, la síntesis de nuevos materiales basada en el concepto de síntesis de MCM-41, aplicaciones técnicas de los materiales y el control en su morfología [21].

Investigaciones recientes han aportado información que permite variar los parámetros de síntesis de los materiales mesoporosos ordenados para obtener un tamaño de poro, área específica, estructura y composición deseados en los materiales [4]. Se ha observado que se puede controlar el tamaño de poro variando los siguientes tres factores [22, 30]:

1. Cambiando la cadena hidrofóbica del tensoactivo, esto es, con cadenas más largas, generalmente se observa un incremento en el diámetro de poro.
2. Por adición de moléculas orgánicas expansoras como el 1,2,3-trimetilbenceno, tolueno, hexadecano, etc., que se disuelven en la región hidrofóbica de las micelas incrementando su tamaño.
3. Variando parámetros de la síntesis del material tales como el incremento en la temperatura y/o tiempo de síntesis.

2.3.1.3 Aplicación del MCM-41 en HDS

Los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 han sido utilizados como soportes para catalizadores de HDS de compuestos refractarios de azufre tales como el DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT. Wang et al. [31], prepararon catalizadores de níquel-molibdeno soportados sobre MCM-41 los cuales presentaron altos rendimientos en la reacción de HDS de DBT. Los catalizadores preparados condujeron a la desulfuración por las vías de hidrogenación y desulfuración directa. Los materiales MCM-41, debido a que tienen altos valores de área superficial, permitieron una buena dispersión de las especies de molibdeno y níquel y, de esta forma, favorecieron la ruta de hidrogenación por la contribución de las especies de níquel. Asimismo Turaga y Song [32] reportaron que los catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre materiales del tipo MCM-41 presentaron una mejor actividad en la reacción de HDS de compuestos poliaromáticos azufrados, tales como el DBT que los catalizadores tradicionales soportados sobre γ -

alúmina. Sin embargo, las paredes de los poros de los materiales tipo MCM-41 son amorfas y muy delgadas (1–2 nm de espesor) [28, 33], trayendo como consecuencia problemas en sus propiedades mecánicas y estabilidad térmica e hidrotérmica, lo que representa un gran impedimento para extender la aplicación de éstos materiales a nivel industrial.

2.3.2 Materiales SBA

La familia de estructuras mesoporosas (MTS) se ha expandido ampliamente después de la publicación de los materiales M41S, desarrollándose muchos tipos de nuevos materiales tales como los FSM-16, los MSU y otros del tipo SBA.

Para poder tener una mejor aplicación como soportes catalíticos, los materiales sintéticos deben cumplir con un mínimo número de requerimientos tales como buena estabilidad en condiciones de trabajo, costo de fabricación accesible, método de síntesis simple y ecológicamente favorable [33].

En la investigación de los materiales MTS se ha encontrado que la familia de SBA es un nuevo tipo de materiales mesoestructurados con mejores propiedades fisicoquímicas que su precursor MCM. En la síntesis de los materiales de la familia SBA se utilizan tensoactivos no iónicos, una parte de los cuales está formada por cadenas de óxido de etileno (EO parte hidrofílica) y otra parte, formada por grupos alquilo (parte hidrofóbica). Se pueden obtener materiales mesoporosos de la familia SBA con diferentes tipos de arreglos porosos [26, 34].

Dependiendo de las características del tensoactivo utilizado, pueden sintetizarse arreglos periódicos con simetrías 3-d hexagonal y hexagonal ($P6_3/mmc$ y $p6mm$) como los SBA-12 y SBA-15, respectivamente, o con simetrías cúbicas ($Pm3m$ y $Im3m$), referidos como SBA-11 y SBA-16. En contraste con los materiales MCM-41, los SBA-15 y SBA-16 ofrecen diámetros de poro mayores de 3.0 nm y notables espesores de pared (alrededor de 6.4 nm). El volumen de microporos de estos materiales se puede controlar sistemáticamente variando la temperatura de síntesis y la relación TEOS/tensoactivo.

Los materiales del tipo SBA son altamente ordenados y tienen la porosidad combinada por microporos y mesoporos. Los microporos se encuentran en las paredes de los mesoporos y se originan por la penetración de las cadenas de EO dentro de la estructura de pared de sílice a medida que se va formando el compuesto orgánico-inorgánico. Con el incremento de la temperatura, el tamaño de poro aumenta, mientras que la porosidad en el interior de la pared y el espesor de pared de los mesoporos decrecen [35-36]. De igual forma se puede controlar eficientemente el volumen total de poros, diámetro de poro y la relación micro/mesoporos cambiando el tiempo de síntesis, la temperatura y/o la relación TEOS/tensoactivo en la síntesis de los materiales cúbicos $Im3m$ SBA-16 [33].

Los tensoactivos del tipo Brij son más convenientes como agentes directores de estructura de SBA que los tensoactivo iónicos, debido a que son baratos, no tóxicos y biodegradables [37].

Stucky et al. [26], reportaron las nuevas estructuras de sílice mesoporosa cúbica $Pm\bar{3}m$ y hexagonal tridimensional $P6_3/mmc$, SBA-11 y SBA-12 respectivamente, los cuales fueron sintetizados en medio ácido fuerte ($pH \ll 1$) utilizando Brij 56 ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$) para SBA-11 y Brij 76 ($C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{10}OH$) para SBA-12. La concentración de tensoactivo en solución acuosa estuvo en un intervalo de 4-6% en peso. En la figura 2.5 se muestra el arreglo estructural 3-d hexagonal característico del material SBA-12.

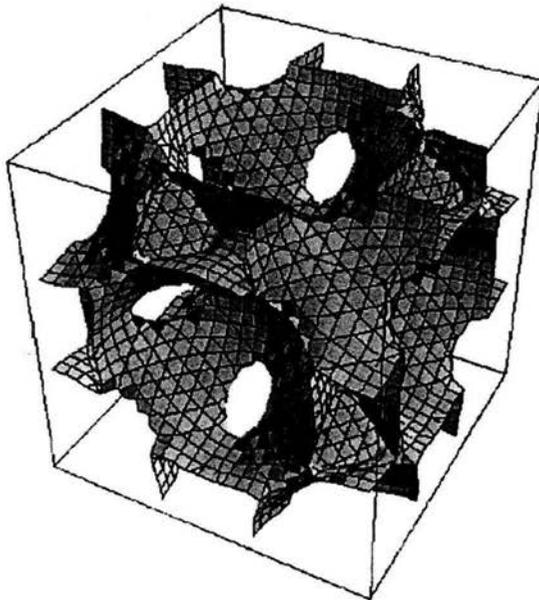


Figura 2.5 Representación del arreglo estructural hexagonal tridimensional de los materiales SBA-12 [38]

3. OBJETIVOS

Debido a que los materiales mesoporosos ordenados como el MCM-41, resultaron ser buenos soportes para catalizadores de HDS de compuestos refractarios de azufre, pero su aplicación a nivel industrial está limitada por su baja estabilidad hidrotérmica y resistencia mecánica, en el presente trabajo de investigación se propone sintetizar y evaluar nuevos materiales de la familia SBA, que no tienen las desventajas de los sólidos del tipo MCM-41.

Objetivo General

El objetivo general del presente trabajo es sintetizar nuevos materiales de la familia SBA con diferentes tipos de arreglos porosos y propiedades texturales, caracterizarlos y evaluar su desempeño como soportes para catalizadores de HDS de compuestos refractarios de azufre.

Para cumplir con este objetivo general, se proponen los siguientes objetivos particulares:

- Llevar a cabo la preparación de una serie de materiales a temperatura ambiente utilizando los tensoactivos no iónicos Brij, variando el tiempo de síntesis y la longitud de la cadena hidrofóbica del tensoactivo (Brij 56 y Brij 76). Se espera obtener soportes con un arreglo estructural cúbico del tipo SBA-11, con diferentes propiedades texturales.
- Preparar una serie de materiales mesoporosos del tipo SBA, utilizando los mismos tensoactivos no iónicos (Brij 56 y 76), pero realizando la síntesis a una temperatura de 100°C y variando el tiempo de síntesis. En este caso se espera obtener materiales del tipo SBA-12 con arreglo de poros hexagonal tridimensional, con diferentes características texturales.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados mediante las técnicas de fisisorción de nitrógeno y difracción de rayos X (DRX) de polvos y de ángulos bajos.
- Elegir tres de los materiales sintetizados, tomando en cuenta las diferencias en su arreglo poroso y características texturales, para utilizarlos como soportes para catalizadores de molibdeno y de molibdeno promovidos con níquel.

- Evaluar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores preparados, mediante la fisisorción de N_2 , DRX de ángulos bajos, DRX de polvos y espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible.
- Realizar pruebas de la actividad de los catalizadores preparados en la reacción de HDS de dibenzotiofeno.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se describen los procedimientos de síntesis de soportes y catalizadores de molibdeno y de níquel-molibdeno, distintas técnicas utilizadas para la caracterización de éstos materiales; así como la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores de NiMo soportados sobre materiales del tipo SBA.

4.1 Síntesis de soportes del tipo SBA

Se prepararon cuatro soportes con el tensoactivo no iónico Brij 56 ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$), y cuatro con Brij 76 ($C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{10}OH$), utilizando diferentes condiciones de temperatura y tiempo de síntesis (tablas 4.1 y 4.2). La metodología de preparación de dichos soportes se presenta a continuación:

4.1.1 Preparación de soportes a temperatura ambiente

Se colocaron dentro de un vaso de precipitados 4.0 g de tensoactivo Brij 56, ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$, Aldrich) o, en el otro caso, Brij 76, ($C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{10}OH$, Aldrich) y se agregaron 80 g de una disolución 2M de HCl (Baker) junto con 20 g de agua destilada. El vaso de precipitados se colocó en una parrilla de agitación a temperatura ambiente con agitación constante hasta la disolución completa del tensoactivo (aproximadamente 4 h). Posteriormente, se agregaron 8.8 g de TEOS (tetraetilortosilicato, 99.999% de pureza, Aldrich), que fue utilizado como fuente de sílice (SiO_2) y se dejó transcurrir la síntesis con agitación continua a temperatura ambiente, variando el tiempo de síntesis entre 20 y 72 h de acuerdo a la tabla 4.1.

Nombre del soporte	Tensoactivo	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
SBA-11(A)	Brij 56	20	20
SBA-11(B)	Brij 76	20	20
SBA-11(C)	Brij 56	20	72
SBA-11(D)	Brij 76	20	72

Tabla 4.1 Condiciones de síntesis de los soportes catalíticos del tipo SBA obtenidos a temperatura ambiente

Finalmente la mezcla reaccionante se filtró a vacío para recuperar el sólido, el cual se lavó con 400 mL de agua destilada. Cuando el precipitado estuvo completamente seco, se calcinó. La calcinación se llevó a cabo a 500° C durante 6 h, con un incremento

de temperatura de 1°C/min, llegando de la temperatura ambiente a 500°C en un tiempo aproximado de 8 h.

4.1.2 Preparación de soportes a 100° C

Se pesaron 4.0 g del tensoactivo no iónico Brij 56, (C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₁₀OH, Aldrich) o, en el otro caso, Brij 76, (C₁₈H₃₇(OCH₂CH₂)₁₀OH, Aldrich) y se colocaron dentro de un vaso de precipitados, agregando además 80 g de una disolución 2M de HCl (Baker) junto con 20 g de agua destilada y con agitación continua hasta la disolución completa del tensoactivo. Posteriormente se agregó el tetraetilortosilicato (TEOS, 99.999% de pureza, Aldrich) gota a gota hasta completar 8.8 g (ésta operación transcurre aproximadamente en 3 h) e inmediatamente después la muestra se colocó en un recipiente de polipropileno y se mantuvo a 100°C sin agitación durante el tiempo especificado en la tabla 4.2 para cada uno de los soportes.

Nombre del soporte	Tensoactivo	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
SBA-12(A)	Brij 56	100	20
SBA-12(B)	Brij 76	100	20
SBA-12(C)	Brij 56	100	72
SBA-12(D)	Brij 76	100	72

Tabla 4.2 Condiciones de síntesis de los soportes catalíticos del tipo SBA obtenidos a 100°C

La primera columna de las tablas 4.1 y 4.2, nos indica los nombres con los que nos referiremos a cada uno de los soportes sintetizados, a lo largo de éste trabajo.

Terminado el tiempo de síntesis, se recuperó el sólido precipitado filtrando la muestra a vacío y lavándola con agua para posteriormente calcinarla a 500°C durante 6 h, con un incremento de temperatura de 1°C/min, hasta llegar a la temperatura de 500 °C (en 8 h aproximadamente).

4.2 Preparación de catalizadores

Se prepararon tres catalizadores impregnados únicamente con molibdeno y tres catalizadores de molibdeno promovidos con níquel. Para preparar los catalizadores, se seleccionaron tres de los materiales sintetizados anteriormente, los cuales son SBA-11(B), SBA-12(B) y SBA-12(D). Dos de ellos se eligieron con base a las diferencias que presentan en su tamaño de poro, el tensoactivo precursor y el arreglo poroso. El tercer soporte seleccionado tenía el mismo arreglo como uno de los soportes seleccionados anteriormente, pero otras características texturales. Se utilizó el método de impregnación incipiente de las sales precursoras de los óxidos de molibdeno y níquel en proporciones del 12% en peso de MoO_3 y 3% en peso de NiO . Los cálculos detallados se muestran en el anexo I.

4.2.1 Preparación de catalizadores de molibdeno

Para preparar los catalizadores por el método de impregnación incipiente, se debe primeramente determinar el volumen de impregnación de los soportes (V_{impr}). El

volumen de impregnación para los soportes es el siguiente:

Soporte	V _{impr.} (mL/g)
SBA-11(B)	2.0
SBA-12(B)	3.0
SBA-12(D)	4.0

Tabla 4.3 Volumen de impregnación para diferentes materiales del tipo SBA

En 10 mL de agua se disolvió la cantidad necesaria (anexo I) de heptamolibdato de amonio tetrahidratado, (Merck, 99% de pureza) que fue utilizado como fuente de MoO₃. Se agregó el volumen de disolución, establecido en la Tabla 4.3 a un gramo de soporte cuidando que la mezcla quede perfectamente húmeda. La muestra se dejó reposar a temperatura ambiente durante 12 h para obtener una buena difusión del metal en los poros y posteriormente se secó durante 2 h a 100°C, para después calcinar a la temperatura de 400°C durante 4 h con un incremento de 3°C/min desde 100°C hasta 400°C.

4.2.2 Preparación de catalizadores de NiMo

Para la impregnación del níquel se determinó el volumen de impregnación de los catalizadores de molibdeno descritos anteriormente. El volumen de impregnación de los diferentes catalizadores de molibdeno se muestra en la tabla 4.4.

Catalizador	V _{impr.} (mL/g)
Mo/(SBA-11(B))	1.2
Mo/ SBA-12(B)	2.2
Mo/ SBA-12(D)	2.3

Tabla 4.4 Volumen de impregnación para los diferentes catalizadores de molibdeno.

Utilizamos como precursor del óxido de níquel, nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) y preparamos las disoluciones en 10 mL de agua para cada catalizador de acuerdo a su volumen de impregnación obtenido (ver anexo I). Se adicionó el níquel por impregnación incipiente para obtener el 3% en peso de NiO. El tratamiento dado después de la impregnación fue similar al del catalizador que contiene únicamente molibdeno: maduración a temperatura ambiente durante 12 h, secado a 100°C por 2 h y calcinación a 400°C durante 4 h.

4.3 Métodos de caracterización

4.3.1 Fisisorción de nitrógeno

En la superficie de un sólido, las fuerzas moleculares se encuentran en un estado de desequilibrio debido a que las moléculas o iones de la superficie de un cristal no han podido contrarrestar todas sus fuerzas por la unión con otras partículas. Como resultado de este desequilibrio o insaturación, las superficies sólidas tienden a satisfacer sus fuerzas residuales atrayendo hacia sus superficies y reteniendo sobre ellas gases o

sustancias disueltas con las que entren en contacto. Este fenómeno de concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido o líquido se denomina adsorción [39].

Se pueden presentar dos tipos de adsorción:

Quimisorción. Es una adsorción específica e involucra fuerzas importantes. De acuerdo con Langmuir, las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan entre los átomos que conforman las moléculas.

Adsorción física o fisisorción: Es una adsorción no específica y es similar al proceso de condensación. Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido hacia la superficie sólida son débiles, y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es igual al calor de condensación. El grado de adsorción física disminuye con rapidez a medida que la temperatura aumenta y, por lo general, es directamente proporcional a la extensión de la superficie. La cantidad de adsorbato no se limita a una capa monomolecular en la superficie del sólido, en especial cerca de la temperatura de condensación. A medida que las capas de moléculas se depositan en la superficie sólida, el proceso se va pareciendo cada vez más a una condensación.

La adsorción física encuentra gran utilidad en la determinación de las propiedades de los catalizadores sólidos. De esta manera, el área específica y la distribución de tamaño de poros de los catalizadores porosos pueden evaluarse con base en mediciones de adsorción física [40].

La adsorción física de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77K) representa la técnica mas utilizada para determinar las propiedades texturales de las superficies sólidas: el área específica, volumen total de poros y distribución de tamaño de poros. Para determinar estos parámetros en los soportes y catalizadores sintetizados en este trabajo, se utilizó un equipo ASAP 2000 de Micromeritics. El procedimiento de medición consiste de dos etapas:

1. Desgasificación de los materiales para eliminar los gases adsorbidos.
2. Medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de N_2 .

Para empezar, se determina la isoterma de adsorción de nitrógeno sobre un sólido, construyéndola con base en los datos de volumen de nitrógeno adsorbido en función de su presión relativa (P/P_0).

La forma de la isoterma depende de la textura porosa de cada sólido y del tipo de interacción adsorbato-adsorbente. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC [23], podemos distinguir seis tipos de isotermas de adsorción, pero sólo cuatro de ellas se encuentran con mayor frecuencia [41-44] (figura 4.1).

Los sólidos microporosos presentan la isoterma del tipo I. En ellos, la adsorción tiene lugar a presiones relativas muy bajas debido a la fuerte interacción entre las paredes de poro y el adsorbato. El llenado completo de los poros, frecuentemente requiere de una presión un poco mayor, favorecida por la interacción entre las moléculas

adsorbidas. En este caso el llenado de los poros tiene lugar sin la condensación capilar en la región de baja presión relativa. Así este proceso no se distingue del proceso de formación de la monocapa. Una vez que los microporos se llenan, la adsorción continúa en la superficie externa, siguiendo el comportamiento descrito para sólidos macro- o mesoporosos.

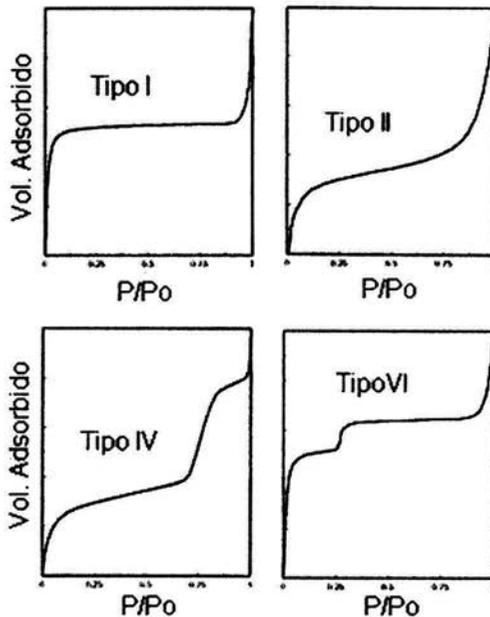


Figura 4.1 Los cuatro tipos de isothermas de adsorción usualmente encontrados en fisisorción de nitrógeno [23].

La isoterma del tipo II representa a los sólidos macroporosos donde a baja presión relativa, el proceso predominante es la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, mientras a presiones relativas altas, tiene lugar la adsorción en multicapas. El espesor del adsorbato se incrementa progresivamente hasta que se alcanza la presión de condensación. La presión de formación de la primera monocapa es más baja si la

interacción entre el adsorbato y el adsorbente es mas fuerte, pero los procesos de formación de monocapa y multicapas son siempre comunes.

La isoterma del tipo IV es característica para los sólidos mesoporosos. A bajas presiones relativas, los procesos no difieren de lo ocurrido en sólidos macroporosos. A altas presiones relativas, la adsorción en mesoporos lleva a la formación de multicapas hasta que, a una presión dada, tiene lugar la condensación, generando un repentino incremento en el volumen de adsorción. Mientras los poros son llenados, la adsorción continúa sobre la superficie externa. Muchos catalizadores pertenecen a esta clase de sólidos.

Los sólidos ultramicroporosos uniformes son característicos de la isoterma del tipo VI. La presión a la cual tiene lugar la adsorción depende de la interacción superficie-adsorbato así, si el sólido es energéticamente uniforme, el proceso completo ocurre a una presión bien definida. Si la superficie contiene algunos grupos de sitios energéticamente uniformes, se debe esperar una isoterma por pasos, donde cada paso corresponde a la adsorción sobre un grupo de sitios. Sin embargo como la mayoría de las superficies catalíticas son heterogéneas, este comportamiento se observa en pocos casos.

La desorción del adsorbato que se alcanza después de la saturación, es lo opuesto de la adsorción, pero la evaporación del adsorbato usualmente tiene lugar a una presión más baja que la de la condensación capilar generando una histéresis. Esto se

debe a la forma irregular de la mayoría de los poros. Cuatro tipos de histéresis han sido clasificados de acuerdo a la IUPAC (figura 4.2).

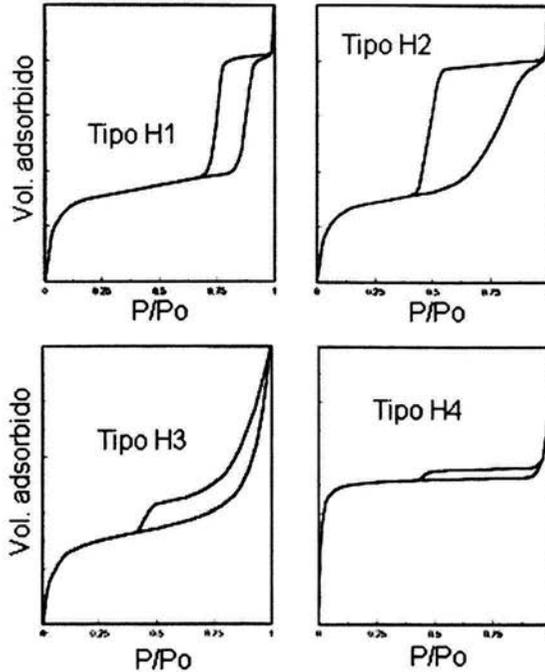


Figura 4.2 Las cuatro formas de histéresis de la isoterma de adsorción usualmente encontradas para adsorción de nitrógeno

Los tipos H1 y H2 son característicos de sólidos que consisten de partículas atravesadas por canales cilíndricos cercanos o formados por agregados o aglomerados de partículas esferoidales. En ambos casos los poros pueden tener tamaño y forma uniforme (tipo H1) o bien, el tamaño o la forma pueden ser no uniformes (tipo H2). Por lo general se atribuye la existencia de histéresis a una diferencia entre el tamaño de la boca del poro y el cuerpo del poro o a un comportamiento diferente en la adsorción y la desorción. Cada mesoporo puede adsorber en un patrón capa por capa pero su tamaño

capilar obliga a que la desorción ocurra desde un menisco esférico en vez que desde una pared plana. El tipo H3 aparece en poros cuneiformes y el tipo H4 aparece en poros cuneiformes con entrada cercana.

4.3.1.1 Determinación del área específica

El área de la superficie de un material es una característica textural de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico. Cuando el área está dada por unidad de masa, se denomina área específica. La interpretación de los resultados experimentales que componen la isoterma de adsorción se obtiene generalmente por medio del método de BET [45], que se aplica a casos en donde la adsorción es física y en multicapas.

Este método fue desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller en 1938 y es el modelo más utilizado para determinar el volumen de una monocapa completa de adsorbato (V_m), y por consiguiente el área específica de sólidos (S_g) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$S_g = \frac{\sigma \cdot N_a \cdot V_m}{22414} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Donde N_a es el número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol) y σ es el área cubierta por una molécula de nitrógeno, la cual generalmente es aceptada como 0.1621 nm^2 .

El volumen de la monocapa se puede calcular por la ecuación de tres parámetros de BET asumiendo que:

- El calor de adsorción de la primera monocapa es constante
- La interacción lateral de las moléculas adsorbidas es insignificante
- Las moléculas adsorbidas pueden actuar como una nueva superficie de adsorción y el proceso puede repetirse por sí mismo
- El calor de adsorción de todas las monocapas excepto la primera es igual al calor de condensación

La ecuación de BET de tres parámetros tiene la siguiente forma:

$$V_{ads} = Vm \left(\frac{c \frac{P}{Po}}{1 - \frac{P}{Po}} \right) \left(\frac{1 - (n+1) \left(\frac{P}{Po} \right)^n + n \left(\frac{P}{Po} \right)^{n+1}}{1 + (c-1) \left(\frac{P}{Po} \right) - c \left(\frac{P}{Po} \right)^{n+1}} \right) \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Donde:

V_{ads} : Volumen adsorbido

P/Po : Presión relativa, siendo Po la presión de saturación del gas adsorbido;

n : Número de capas que se pueden formar en el sólido

c : Parámetro relacionado al calor de adsorción (E_1) y al calor de licuefacción (E_L) por la siguiente relación:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Valores altos de c reflejan una fuerte interacción adsorbato-adsorbente

R : Constante universal de los gases

T : Temperatura absoluta

Ahora bien, cuando $n \rightarrow \infty$, la ecuación, conocida como ecuación de BET de dos parámetros, toma la siguiente forma:

$$V_{ads} = Vm \left(\frac{c \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + (c-1) \frac{P}{P_0}\right)} \right) \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Prácticamente esta ecuación es apropiada para $n > 6$ (sólidos macroporosos y mesoporosos): en este rango de diferencias entre las dos formas de la ecuación de BET no se excede el error experimental. Para $n \leq 6$ la ecuación de dos parámetros puede arrojar valores de área superficial menores (hasta 20%) que la ecuación de los tres parámetros [23].

Para calcular el área específica utilizando el nitrógeno como adsorbato y el método de BET, se utiliza la forma lineal de la ecuación de BET para el intervalo de presiones relativas de 0.04 a 0.35 (ecuación 4.4a).

$$\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{C V_m P_0} \quad (\text{Ec. 4.4a})$$

Trazamos la isoterma de adsorción con los valores experimentales de $\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)}$ en función de la presión relativa P/P_0 , y de esta forma podemos obtener

los valores para la pendiente de la recta (m , ecuación 4.5) y para su ordenada al origen (b , ecuación 4.6).

$$m = \frac{C-1}{V_m C} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

$$b = \frac{1}{V_m C} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

De aquí se obtiene la siguiente expresión para calcular V_m :

$$V_m = \frac{1}{m+b} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

Con el valor del área transversal de una molécula de nitrógeno adsorbida en la superficie de la muestra, se calcula el área específica del adsorbente de acuerdo a la ecuación 4.1, en donde se sustituye el valor de σ para nitrógeno y el V_m de la ecuación 4.7.

$$S_g = \frac{4.35}{m+b} \quad (\text{Ec. 4.8})$$

Hoy en día el método de BET es el más utilizado para determinar el área específica de sólidos y puede ser considerado como un método estándar de referencia [23].

4.3.1.2 Volumen total de poros

Una característica importante de un catalizador sólido es la cantidad de espacios vacíos ya que nos permite conocer más acerca de las propiedades porosas del sólido catalítico que se esté empleando. El volumen de poros de un material se determina con base en la cantidad total de N_2 adsorbido sobre la muestra a una presión cercana a la presión de saturación, ($P/P_0 \approx 0.98$).

4.3.1.3 Distribución del volumen de poros

El área específica de un adsorbente se compone del área de las regiones planas que presenta el sólido catalítico y del área de las paredes de los poros. Es necesario conocer el tamaño de la abertura de los poros de un catalizador para tener una idea de los problemas de difusión que podrían presentarse. La distribución del tamaño de los poros resulta difícil de cuantificar debido a que, como se mencionó antes, los poros no son uniformes en cuanto a su forma, tamaño y/o longitud y, por lo general, se encuentran interconectados.

El método generalmente utilizado para determinar la distribución del volumen de poros es el conocido como BJH, el cual fue desarrollado en 1951 por Barret, Joyner y Halenda [46]. El modelo supone que todos los poros son cilíndricos, de una misma longitud y difieren en diámetro. El adsorbato en equilibrio con la fase gaseosa es retenido por el adsorbente mediante adsorción física sobre las paredes de los poros y condensación capilar en el interior de los mismos. Se considera que la presión a la cual el

adsorbato se evapora o se condensa está dada por la curvatura del menisco del líquido condensado en los poros.

Si un poro de radio r_c no está lleno completamente, entonces sus paredes están cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor t , siendo r el radio libre que está dado por la siguiente ecuación:

$$r = r_c - t \quad (\text{Ec. 4.9})$$

A su vez la ecuación de Kelvin nos indica la variación de la presión de vapor con respecto a la curvatura de la superficie en un tubo capilar con un extremo cerrado:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\tau\omega \cos \alpha}{RT\rho r} \quad (\text{Ec. 4.10})$$

Donde:

τ = Tensión superficial del adsorbato.

ω = Peso molecular del adsorbato.

α = Ángulo de contacto (para el caso de la desorción es igual a cero).

T = Temperatura (77.2 K).

R = Constante universal de los gases

r = radio libre, de curvatura o radio de Kelvin

Ahora bien relacionando las ecuaciones 4.9 y 4.10 y despejando el radio de Kelvin tenemos que:

$$r_c - t = \frac{2\tau\omega \cos a}{RT\rho \ln\left(\frac{P}{P_o}\right)} \quad (\text{Ec. 4.11})$$

Y para cuando utilizamos nitrógeno como adsorbato la ecuación anterior se reduce a:

$$r_c - t = - \frac{9.52}{\ln\left(\frac{P}{P_o}\right)} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

Para poder calcular el valor del espesor de la capa de gas adsorbido, se utiliza la relación empírica de Wheeler:

$$t = 3.54 \left[\frac{-5}{\ln \frac{P}{P_o}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Ec. 4.13})$$

De esta forma con la ecuación de Kelvin corregida por el espesor de las capas adsorbidas en las paredes de los poros, es posible relacionar el tamaño de poro con la presión relativa a la que el poro se llena o se vacía. La relación expresada como $dV/d\log D$ en función del diámetro de poro D , se conoce como la distribución de volumen de poros por tamaño.

4.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Las técnicas de rayos X nos permiten determinar muchos parámetros importantes dentro del campo de la catálisis heterogénea, tales como la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas, estado de agregación y el tamaño de las especies cristalinas [47]. En este trabajo se emplea la difracción de rayos X de polvos, para identificar las fases cristalinas de los óxidos de los metales depositados mediante impregnación en los soportes catalíticos y determinar su tamaño. Asimismo, aprovechando que los sólidos mesoporosos ordenados dan un patrón de difracción en la región de ángulos bajos (de $0.5\text{--}10^\circ 2\theta$), se puede determinar la periodicidad del arreglo de poros en los soportes sintetizados, así como sus espesores de pared. En el anexo II se muestran los cálculos realizados para obtener los espesores de pared de los materiales mesoporosos.

Las técnicas de difracción de rayos X utilizan rayos X de longitud de onda similar a la distancia entre los planos de la red cristalina. Los rayos X utilizados para la difracción son ondas electromagnéticas con longitudes de onda que oscilan entre 0.056 y 0.25 nm (0.5 y 2.5 Å). Para producir rayos X con propósitos de difracción es necesario un voltaje de unos 35 kV y se suministra entre un cátodo y un metal anódico, ambos mantenidos en vacío.

Puesto que las longitudes de onda de algunos rayos X son similares a la distancia entre los planos de átomos en sólidos cristalinos, los picos de difracción producto de la radiación de intensidades variables se pueden producir cuando un grupo de rayos X golpea un sólido cristalino.

En la figura 4.3 podemos ver las líneas punteadas que representan dos planos cristalinos paralelos con índices de Miller (hkl) y una distancia interplanar d . Cuando un haz incidente de rayos X monocromáticos de longitud de onda λ golpea este conjunto de planos con un ángulo tal que el diagrama de ondas del haz deja los diversos planos en una situación fuera de fase, no se producirá haz reforzado alguno, dando lugar a interferencias destructivas. Si por el contrario, los diagramas de ondas reflejados del haz dejan a los diversos planos en fase, entonces se producirá un reforzamiento del haz o interferencia constructiva.

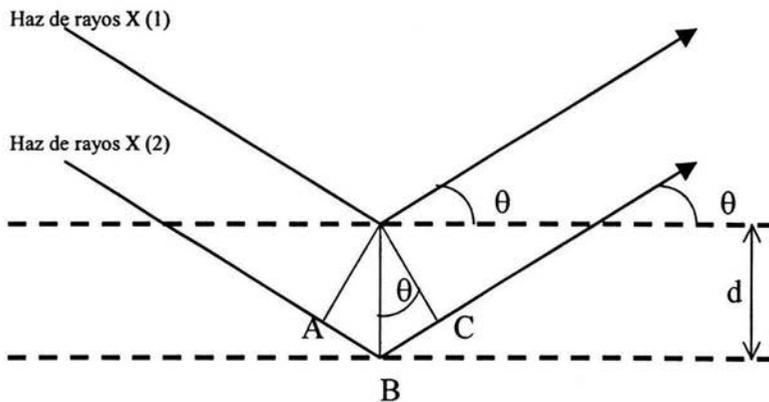


Figura 4.3 Demostración de la Ley de Bragg.

4.3.2.1 Ley de Bragg

Consideremos los haces de rayos X incidentes 1 y 2 como se indican en la figura 4.3. Para que estos rayos estén en fase, la distancia extra del recorrido del haz 2 es igual a $AB + BC$, que debe ser un número entero de longitudes de onda λ . De este modo

$$n\lambda = AB + BC \quad (\text{Ec. 4.14})$$

Donde $n = 1, 2, 3, \dots$, y se conoce como orden de la difracción. Puesto que ambos AB y BC son iguales a $d_{hkl} \sin \theta$, donde d_{hkl} es el espacio interplanar de los planos cristalinos de índices (hkl) y θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente, la condición para interferencia constructiva debe ser:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Ec. 4.15})$$

Esta ecuación conocida como ley de Bragg establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados reforzados en términos de longitud de onda λ de la radiación de rayos X incidente y de los espaciados interplanares d_{hkl} de los planos cristalinos [48].

El análisis de las muestras por medio de la difracción de rayos X se llevó a cabo en un equipo SIEMENS D 5000 de 35 kV y 30 mA. La radiación empleada para el análisis es radiación de $K\alpha\text{Cu}$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) con filtro de níquel. El barrido se realizó en un intervalo de $0.5\text{-}10^\circ$ para ángulos bajos y de $3\text{-}80^\circ$ para la difracción de polvos en una escala de 2θ .

4.3.3 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) UV- Visible

Este método resulta muy útil para la caracterización de la superficie y el seno de un catalizador, ya que proporciona información respecto a los enlaces químicos, la coordinación y el estado de oxidación de sólidos con iones de metales de transición; así como el ambiente local de los grupos superficiales.

El fundamento teórico [4, 12, 28, 49-50] dice que al irradiar un sólido de superficie rugosa, la radiación reflejada ocurre en una dirección especular (componente especular) así como en direcciones aleatorias (componente difuso). El componente especular va de acuerdo con las leyes de la geometría óptica; por otro lado, el componente difuso no actúa de la misma manera, puesto que existe una penetración del haz de luz en la sustancia, así como un fenómeno de absorción/reflejo múltiple.

La teoría de Kubelka Munk [51] está basada en un modelo donde el campo de radiación se aproxima a dos fluxes (I_- que viaja desde la superficie de la muestra, I_+ que viaja hacia la superficie iluminada). Cuando la radiación viaja desde la superficie, su intensidad disminuye por los procesos de dispersión y absorción. Se asume que ambos fenómenos son proporcionales al grosor del medio que atraviesa. Esto se cancela parcialmente por la dispersión del otro rayo. Los dos rayos se pueden plantear como sigue:

$$\frac{\partial R}{S \partial k} = R^2 - 2aR + 1 \quad (\text{Ec. 4.16})$$

Donde S y k son las constantes de dispersión y de absorción respectivamente, mientras que los valores de R y a están dados por:

$$R = \frac{I_-}{I_+} \quad (\text{Ec. 4.17})$$

$$a = \frac{S + k}{S} \quad (\text{Ec. 4.18})$$

Al integrar, resulta:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{S} \quad (\text{Ec. 4.19})$$

Que conocemos como la función de Kubelka Munk, donde:

$$R_{\infty} = \frac{\text{Intensidad de la luz reflejada de la muestra}}{\text{Intensidad de la luz reflejada de la referencia}} \quad (\text{Ec. 4.20})$$

Los espectros de reflectancia difusa UV-visible se utilizaron para identificar los tipos de coordinación (tetraédrica u octaédrica) que presentan los óxidos de molibdeno y níquel en los catalizadores preparados. Los espectros de reflectancia difusa UV-visible-NIR de los catalizadores de Mo y NiMo, fueron tomados en un rango de longitudes de onda de 200–800 nm en un espectrómetro Cary 5E UV-VIS-NIR.

4.4 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores NiMo/SBA-11(B), NiMo/SBA-12(B) y NiMo/SBA-12(D) se evaluó en un equipo de reacción tipo batch a condiciones iniciales de temperatura y presión de 300°C y 700 psig respectivamente, utilizando dibenzotiofeno (DBT) como compuesto de prueba. El esquema de reacción se presenta en la figura 4.4. La hidrodesulfuración del DBT por lo general ocurre mediante dos rutas de reacción. En la primera (ruta HYD) se lleva a cabo la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos del DBT, seguida por una rápida hidrodesulfuración produciendo ciclohexilbenceno

(CHB). En la segunda ruta de reacción, conocida como desulfuración directa (DSD), ocurre la conversión del DBT a difenilo (DF) en un solo paso, seguido de una lenta hidrogenación de la molécula de difenilo que se transforma en CHB. Los principales productos para la reacción de hidrodesulfuración por la vía de desulfuración directa DSD e hidrogenación HYD son el difenilo (DF) y el ciclohexilbenceno (CHB) respectivamente.

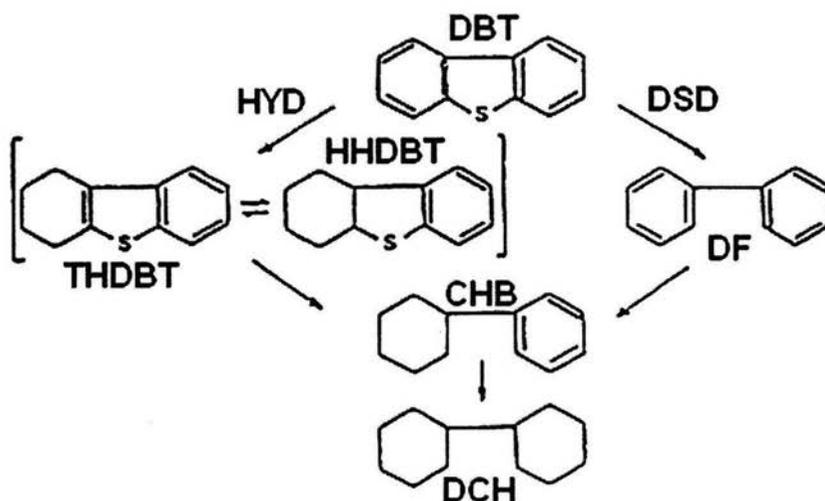
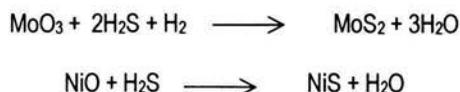


Figura 4.4 Mecanismo de reacción de HDS de dibenzotiofeno.

4.4.1 Activación de los catalizadores

Previo a la reacción de HDS, es necesario sulfurar los catalizadores para formar la fase activa, en este caso formada por Mo y Ni en su estado sulfurado. Durante la activación el MoO_3 se sulfura y se reduce de Mo(VI) a Mo(IV) [12].

A continuación se presentan las reacciones que ocurren en esta etapa:



La activación de los catalizadores se llevó a cabo *ex situ* en un reactor de vidrio en forma de U. El catalizador (0.15 g) se pesó y se depositó en el lecho poroso del reactor. El reactor se conectó a un sistema continuo por el cual se hizo pasar un flujo constante de 20 mL/min de nitrógeno. Posteriormente el sistema se colocó en un horno de cerámica donde se inició el calentamiento. Al llegar a 150°C, se sustituyó la corriente de N₂ por una mezcla de gases al 15% en volumen de H₂S en H₂ y con un flujo de 15 mL/min. La temperatura del horno se llevó hasta 400°C y se mantuvo constante durante 4 h. Finalmente se dejó enfriar y al alcanzar los 150°C, se volvió a pasar la corriente de nitrógeno para eliminar las trazas de H₂S hasta llegar a la temperatura ambiente.

4.4.2 Reacción de HDS de dibenzotiofeno

4.4.2.1 Descripción del equipo de reacción

El equipo utilizado en las pruebas de actividad catalítica consistió de:

- Reactor marca Parr serie 4561 con un medidor de presión marca Ashcroft de 0 a 3000 psi.
- Recirculador de agua fijado a una temperatura de 25°C, para el enfriamiento del motor del reactor.

- Mantilla de calentamiento con un controlador de temperatura automático.
- Válvula de muestreo manual.
- Cromatógrafo Hewlett-Packard 6890 Series Plus.

4.4.2.2 Descripción experimental de la reacción de HDS de dibenzotiofeno

Primero se colocaron dentro del reactor 40 mL de la solución de dibenzotiofeno en n-hexadecano (99.0% de pureza, Aldrich), con una concentración de azufre de 0.26% en peso y después se agregaron 0.15 g de catalizador ya sulfurado. El reactor se llenó con hidrógeno a 700 psi. Posteriormente se calentó la mezcla de reacción hasta alcanzar las condiciones de reacción de 300°C y 1100 psi, con agitación continua. Las muestras se tomaron cada 60 min y se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890 Series Plus equipado con una columna capilar HP1 ultra.

5. RESULTADOS

5.1 Soportes

Se utilizó el método de fisiorción de nitrógeno para evaluar las propiedades texturales de los soportes catalíticos del tipo SBA-11 y SBA-12. Mediante la técnica de difracción de rayos X fue evaluada la periodicidad del arreglo de poros en los soportes sintetizados, así como sus espesores de pared. Debido a que las señales de difracción características de los materiales del tipo SBA-11 y SBA-12 se observan en el intervalo de 1 a 8° en la escala 2θ , se utilizó la técnica de DRX de ángulos bajos.

5.1.1 Soportes del tipo SBA-11 sintetizados a temperatura ambiente

5.1.1.1 DRX de ángulos bajos

La figura 5.1 muestra los difractogramas de ángulos bajos para los soportes de la primera serie preparada a temperatura ambiente. Se puede observar que los patrones de

difracción tienen la forma del arreglo cúbico de poros perteneciente al grupo espacial Pm3m (SBA-11) [26].

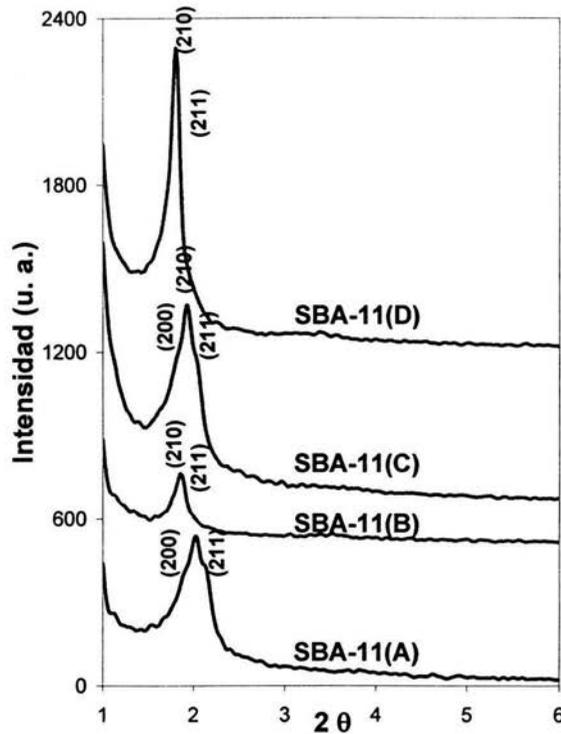


Figura 5.1 DRX de ángulos bajos para los soportes del tipo SBA-11 sintetizados a temperatura ambiente

Los difractogramas de los materiales del tipo SBA-11 muestran la evidencia de tres reflexiones a valores de 2θ entre 1 y 2°, uno fuerte y dos picos de menor intensidad alrededor del pico más intenso. El pico más intenso corresponde a la distancia entre los planos con los índices de Miller $(hkl) = (210)$ y se encuentra entre 1.8 y 2° de la escala 2θ . Los picos de menor intensidad se atribuyen a las reflexiones (200) y (211).

Se observa que el material que presenta mayor intensidad del pico (210) es el material SBA-11(D); por otro lado, el que muestra una menor intensidad es el soporte SBA-11(B).

Chi-Feng Cheng et al. [52], encontraron que es posible calcular el espesor de la pared de los poros de un material con estructura mesoporosa cúbica ordenada, a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{\sqrt{3}a_0}{2} - Dp_{ads} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde a_0 es el parámetro de celda unitaria a_{hd} y Dp_{ads} es el valor del diámetro de poro determinado a partir del máximo de la curva de distribución del volumen de poros obtenido de la curva de adsorción de N_2 .

Soporte	Tensoactivo	Tiempo de síntesis (h)	Dp_{ads} (Å)	$d_{(210)}$ (Å)	a_0 (Å)	Espesor (Å)
SBA-11(A)	Brij 56	20	19	43.7	97.6	66
SBA-11(B)	Brij 76	20	26	47.5	106.2	66
SBA-11(C)	Brij 56	72	23	45.9	102.6	66
SBA-11(D)	Brij 76	72	27	48.9	109.5	68

Tabla 5.1 Espesor de pared calculado para los materiales del tipo SBA-11

La tabla 5.1 muestra los valores del parámetro de celda unitaria a_0 para cada uno de los materiales. Asimismo se reporta el valor del espesor de pared calculado para cada material. Cabe destacar que el material con el mayor espesor de pared es el SBA-11(D),

mientras que para los demás materiales es prácticamente el mismo y la diferencia entre el espesor de estos y el SBA-11(D) es de apenas 2 Å .

5.1.1.2 Fisisorción de nitrógeno

Los resultados de la caracterización textural de los soportes sintetizados a temperatura ambiente se presentan en la tabla 5.2. Se puede observar que todos los materiales del tipo SBA-11 que fueron sintetizados a temperatura ambiente, tienen la porosidad combinada por micro- y mesoporos.

Soporte	Tensoactivo	Tiempo (h)	Sg ¹ (m ² /g)	S _μ ² (m ² /g)	Dp ads ³ (Å)	Vp ⁴ (cm ³ /g)	V _μ ⁵ (cm ³ /g)
SBA-11(A)	Brij 56	20	775	35	19	0.368	0.006
SBA-11(B)	Brij 76	20	767	183	26	0.431	0.084
SBA-11(C)	Brij 56	72	829	47	23	0.438	0.018
SBA-11(D)	Brij 76	72	806	218	27	0.452	0.099

Tabla 5.2 Propiedades texturales de los soportes sintetizados a temperatura ambiente.

Los resultados indican que para una misma temperatura y tiempo de síntesis, el área superficial disminuye si se utiliza un tensoactivo con una cadena hidrofóbica más larga como es el caso del Brij 76. El cambio de tensoactivo de Brij 56 a Brij 76 resulta también en un aumento del diámetro de poro determinado a partir de la curva de distribución de volumen de poros, obtenida mediante la adsorción de nitrógeno. En este

¹ Área Específica, ² Área de microporos, ³ Diámetro de poros de adsorción, ⁴ Volumen total de poros, ⁵ Volumen de microporos

caso, la apertura del poro se incrementa en 7 Å cuando el tiempo de síntesis es de 20 h y en 4 Å para un tiempo de 72 h. También se puede apreciar que cuando se incrementa el tiempo de síntesis, el área específica aumenta 6.5% y 4.8% utilizando como tensoactivo Brij 56 y Brij 76, respectivamente.

El soporte SBA-11(C) presentó la mayor área específica entre los materiales de esta serie. Sin embargo, en las demás propiedades tales como el área de microporos, el diámetro de poro, así como el volumen total de poros y microporos, es superado por el material SBA-11(D). A pesar de esto, la diferencia entre la mayor y menor área específica presentada por este tipo de materiales, es apenas del 8%.

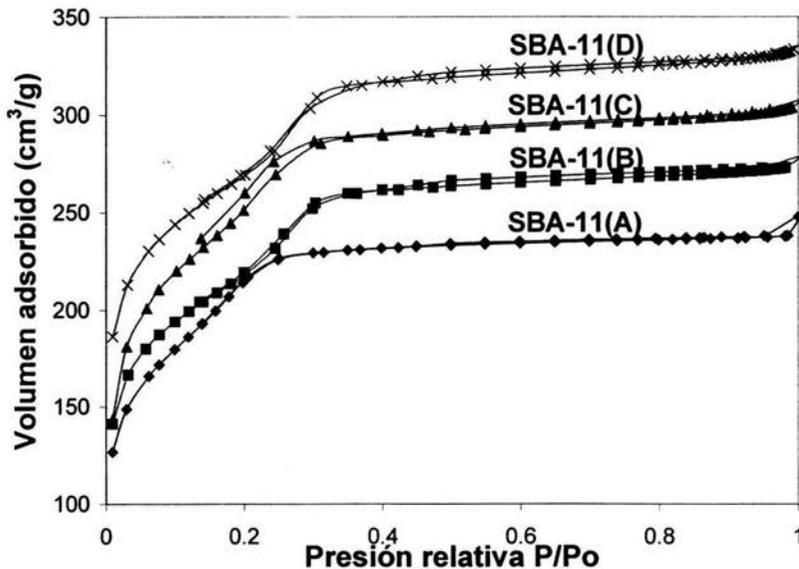


Figura 5.2 Isotermas de adsorción y desorción de los soportes del tipo SBA-11

En la figura 5.2 se aprecia que todas las isotermas son del tipo IV y tienen la forma característica de los materiales SBA-11 [26]. Se observa además un escalón bien definido a valores de P/P_0 entre 0.2 y 0.4 que se debe al llenado de los mesoporos del material. También podemos notar que el SBA-11(D) presenta un mayor volumen de nitrógeno adsorbido, seguido por SBA-11(C), SBA-11(B) y SBA-11(A).

En la figura 5.3 observamos la distribución del volumen de poros de los materiales mesoporosos ordenados SBA-11, en la que podemos notar que la intensidad en los picos es muy semejante, pero la posición del máximo indica que el sólido SBA-11(A) presenta el menor diámetro de poro (19 Å), mientras que los materiales SBA-11(B) y SBA-11(D) tienen el diámetro de poro mayor (26 y 27 Å, respectivamente).

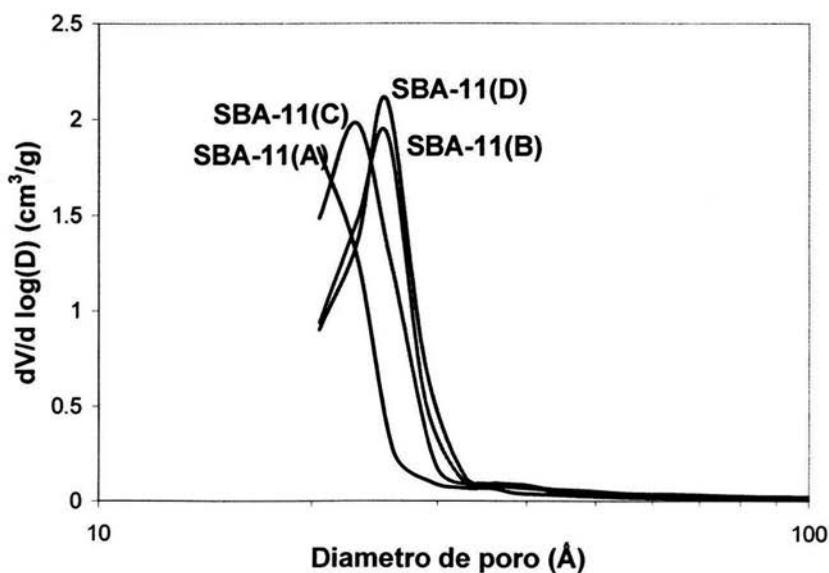


Figura 5.3 Distribución del volumen de poros en los soportes del tipo SBA-11

5.1.2 Soportes del tipo SBA-12 sintetizados a 100°C

5.1.2.1 DRX de ángulos bajos

Los difractogramas de rayos X de ángulos bajos de los soportes de la segunda serie se muestran en la figura 5.4.

El difractograma de ángulos bajos de las muestras de ésta serie presenta un pico de gran intensidad alrededor de valores de $1.6-1.7^\circ$ de 2θ , así como dos picos de menor intensidad en el intervalo de valores de 2θ de $2-3.5^\circ$. Esto indica que los materiales tienen el arreglo poroso característico de la estructura 3-d hexagonal $P6_3/mmc$.

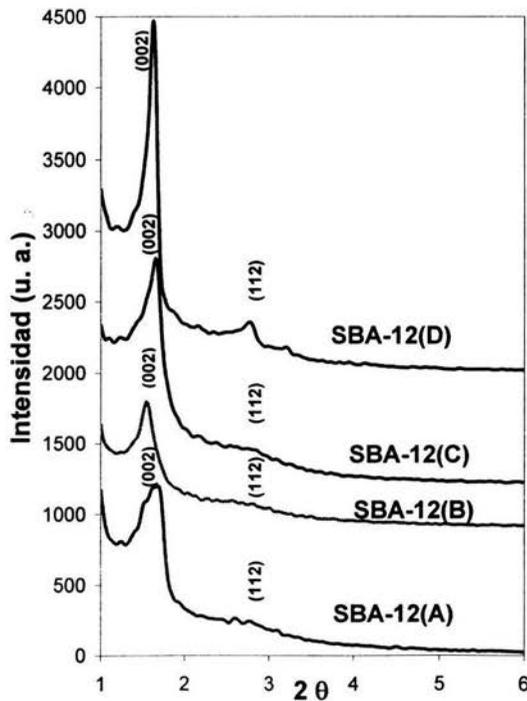


Figura 5.4 DRX de ángulos bajos para los soportes sintetizados a 100°C

En la tabla 5.3 se muestran los valores de la distancia entre planos (002), los parámetros de celda a_0 y c , así como del espesor de pared, calculados como se muestra en el anexo II.

Soporte	Tensoactivo	Tiempo de síntesis (h)	Dp ads (Å)	$d_{(002)}$ (Å)	c (Å)	a_0 (Å)	Espesor (Å)
SBA-12(A)	Brij 56	20	32	52.6	105.2	65.3	33
SBA-12(B)	Brij 76	20	39	54.0	108.0	67.1	28
SBA-12(C)	Brij 56	72	46	53.5	106.9	66.4	20
SBA-12(D)	Brij 76	72	48	54.4	108.8	67.6	19

Tabla 5.3 Propiedades estructurales de los materiales del tipo SBA-12

Se observa que los materiales SBA-12 presentan un espesor de pared mucho menor que los soportes tipo SBA-11. También se aprecia la relación inversa que existe entre el diámetro de poro y su espesor de pared pues el soporte SBA-12(A) que presenta el espesor más grande en sus paredes, tiene el menor diámetro de poro.

5.1.2.2 Fisorción de nitrógeno

La caracterización de los materiales sintetizados a 100°C mostrada en la tabla 5.4 indica que los materiales de esta serie tienen los valores de área específica, diámetro y volumen de mesoporos mayores que SBA-11. Además no se observa la presencia de microporos.

Muestra	Tensoactivo	Tiempo (h)	Sg (m ² /g)	Dp ads (Å)	Vp (cm ³ /g)
SBA-12(A)	Brij 56	20	801	32	0.413
SBA-12(B)	Brij 76	20	783	39	0.730
SBA-12(C)	Brij 56	72	876	46	1.244
SBA-12(D)	Brij 76	72	834	48	1.207

Tabla 5.4 Propiedades texturales de los soportes sintetizados a 100°C

El soporte con mayor área específica fue el SBA-12(C) con un área de 11% mayor que el material SBA-12(B) que fue el que presentó el menor valor. Al igual que los soportes sintetizados a temperatura ambiente, los soportes tipo SBA-12 aumentaron su tamaño de poro cuando se aumentó el tamaño de la cadena hidrofóbica (Brij 76).

En el caso del tensoactivo Brij 56, el cambio del tiempo de la síntesis de 20 a 72 h produjo un aumento del área específica en un 9% mientras que el diámetro de poro se incrementó en un 30%. Para el caso de síntesis con el Brij 76, el incremento del tiempo de síntesis propició en el material SBA-12(D) una extensión de área 6% mayor y un diámetro de poro con una apertura del 19% mayor que el material SBA-12(B).

Las isotermas de adsorción y desorción para los soportes del tipo SBA-12 se ilustran en la figura 5.5 (las isotermas en esta figura están movidas en la dirección vertical). Podemos observar que la forma de la isoterma es característica para este tipo de materiales [23], así como la histéresis que se presenta indica la presencia de algunos

poros irregulares [28]. Se aprecia también que el volumen adsorbido decrece en el siguiente orden: SBA-12(C) > SBA-12(D) > SBA-12(B) > SBA-12(A).

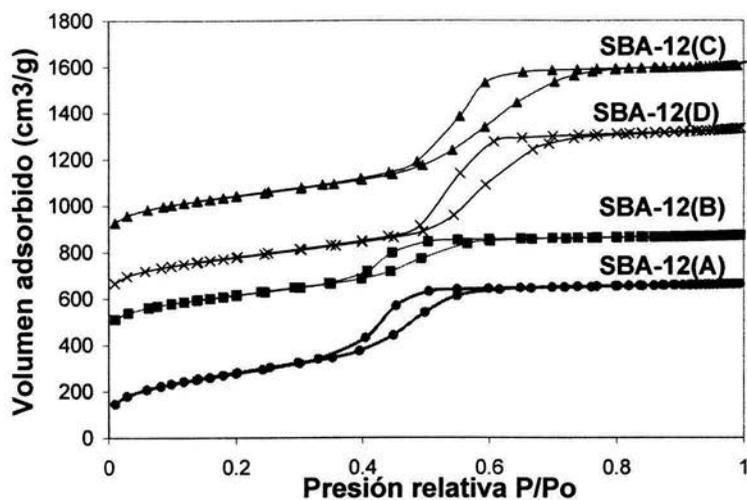


Figura 5.5 Isotermas de adsorción y desorción de los soportes del tipo SBA-12

En la figura 5.6 se presenta la distribución del volumen de poros de los sólidos SBA-12. Se observa que el volumen adsorbido crece en la dirección SBA-12(A) a SBA-12(D). También se puede apreciar que las muestras de SBA-12(C) y SBA-12(D) presentan un diámetro de poro muy similar y mayor que las muestras SBA-12(A) y SBA-12(B).

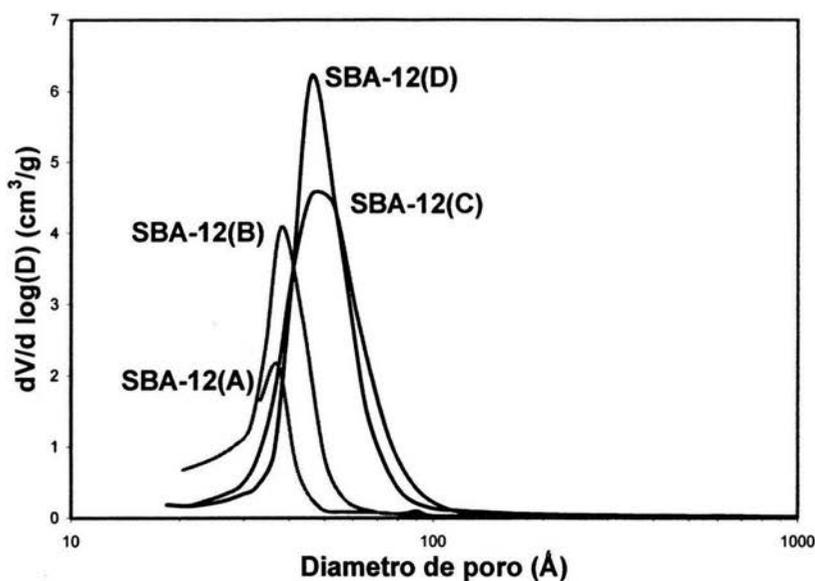


Figura 5.6 Distribución del volumen de poros de los soportes del tipo SBA-12

A partir de los resultados anteriores, solamente tres materiales fueron seleccionados para utilizarlos como soportes en la preparación de catalizadores de molibdeno y de níquel-molibdeno, siendo estos últimos los utilizados para las pruebas de actividad catalítica. Los materiales seleccionados fueron SBA-11(B), SBA-12(D) y SBA-12(B) debido a que los dos primeros presentaron gran diferencia en su arreglo poroso, tensoactivo precursor y tamaño de poro y el tercer material tiene un arreglo similar al SBA-12(D) pero presenta características texturales diferentes.

5.2 Catalizadores

Para determinar las características de las especies de molibdeno y níquel en la superficie del soporte y cómo modifican las propiedades de cada soporte, se prepararon

y se caracterizaron tres materiales impregnados únicamente con molibdeno y tres materiales impregnados con molibdeno y níquel.

5.2.1 DRX de ángulos bajos

La figura 5.7(a) muestra los difractogramas de ángulos bajos obtenidos para los materiales seleccionados como soportes catalíticos, en donde se pueden observar los picos característicos de los materiales mesoporosos SBA del arreglo cúbico (SBA-11) y hexagonal (SBA-12).

La incorporación de molibdeno en los soportes catalíticos trajo como consecuencia una disminución significativa en la intensidad del pico de difracción en los tres materiales como se ilustra en la Figura 5.7(b).

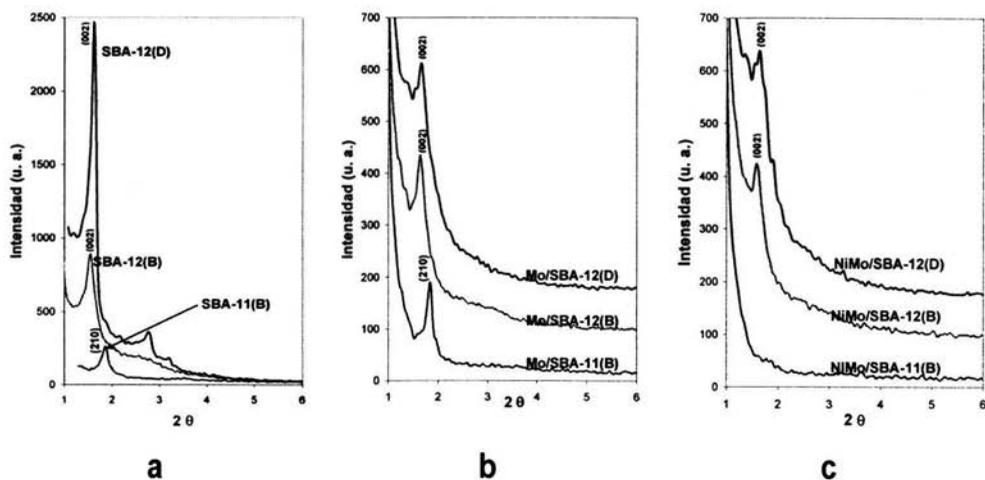


Figura 5.7 DRX de ángulos bajos de los soportes catalíticos (a) de sílice pura e impregnados con (b) Mo, y (c) NiMo

Los difractogramas de ángulos bajos de los catalizadores de NiMo (figura 5.7(c)) muestran que la impregnación de níquel tiene como resultado prácticamente la desaparición del pico del material NiMo/SBA-11(B). Los materiales NiMo/SBA-12(B) y NiMo/SBA-12(D) presentan también una pérdida de intensidad del pico característico de los materiales SBA-12, ocasionada probablemente por la obstrucción de algunos poros debida a la presencia de las especies metálicas aglomeradas.

En la tabla 5.5 observamos que el espesor de pared del material SBA-11(B) prácticamente no cambia cuando se depositan las especies de molibdeno, mientras que el espesor de la pared de los poros de los materiales Mo/SBA-12(B) y Mo/SBA-12(D) se incrementa como consecuencia de la depositación de molibdeno adentro de los poros.

Catalizador	d (Å)	a_0 (Å)	Dp ads (Å)	Espesor de pared (Å)
Mo/SBA-11(B)	48.09	107.53	27	66
Mo/SBA-12(B)	53.99	67.07	35	32
Mo/SBA-12(D)	53.42	66.36	35	31

Tabla 5.5 Características estructurales de los catalizadores de molibdeno

El espesor de las paredes de los materiales NiMo/SBA-12(B) y NiMo/SBA-12(D) sufre una variación muy pequeña (1 Å) con respecto a los materiales Mo/SBA-12 (B) y (D), como se indica en la tabla 5.6. Esto indica que se sigue depositando molibdeno en las paredes, aunque una parte podría estar en forma de aglomerados sobre la superficie del catalizador.

Catalizador	d (Å)	a ₀ (Å)	Dp ads (Å)	Espesor de pared (Å)
NiMo/SBA-11(B)	---	---	26	---
NiMo/SBA-12(B)	53.51	66.47	35	31
NiMo/SBA-12(D)	53.78	66.81	37	30

Tabla 5.6 Espesor de pared calculado para los catalizadores de níquel-molibdeno

5.2.2 DRX de polvos

Mediante esta técnica podemos determinar la formación de cristales de MoO_3 en la superficie de los catalizadores. De acuerdo a la clasificación del International Center of Diffraction Data (ICDD), las señales en 12.8° , 23.3° , 27.4° , 34° y 39° de la escala 2θ son características del MoO_3 (tarjeta 05-0508, anexo III).

Los difractogramas de los catalizadores de Mo/SBA-11(B), Mo/SBA-12(B) y Mo/SBA-12(D) se muestran en la figura 5.8(a). Los tres catalizadores muestran las señales características del MoO_3 , por lo tanto, es muy probable que exista obstrucción de poros por parte de los cristales de MoO_3 . El difractograma correspondiente a Mo/SBA-12(D), muestra una mayor intensidad en las señales de difracción. Esto significa que dicho catalizador presenta la formación de cristales más grandes en su superficie.

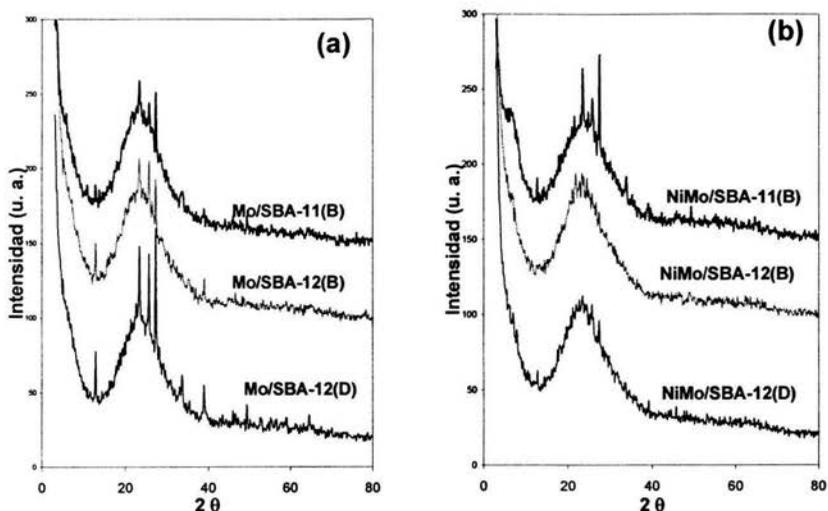


Figura 5.8 DRX de polvos de los catalizadores preparados con (a) molibdeno y (b) con NiMo.

En la figura 5.8(b) se pueden observar los resultados de la difracción de polvos de los catalizadores de NiMo. Las señales de MoO_3 que se presentaban en los soportes impregnados únicamente con molibdeno, prácticamente desaparecieron en los catalizadores NiMo/SBA-12(B) y NiMo/SBA-12(D) como consecuencia de la impregnación de níquel. Esto indica que la presencia de níquel favoreció una mejor dispersión de molibdeno. Sin embargo, en el catalizador NiMo/SBA-11(B), se puede observar un incremento en la intensidad de los picos de MoO_3 demostrando que los cristales de MoO_3 incrementaron su tamaño con la impregnación de níquel en el material. De acuerdo a la tarjeta 44-1159 correspondiente al NiO, según la ICDD (anexo III), en ninguno de los catalizadores impregnados con níquel y molibdeno se observó la presencia de NiO cristalino.

Con los datos obtenidos de la técnica de DRX de polvos y utilizando la ecuación de Scherrer (anexo IV), se calculó el tamaño de los cristales de MoO_3 presentes en los catalizadores de Mo y NiMo.

Catalizador	Tamaño de cristal (Å)
Mo/SBA-11(B)	569
Mo/SBA-12(B)	589
Mo/SBA-12(D)	692
NiMo/SBA-11(B)	681

Tabla 5.7 Tamaño de los cristales de MoO_3 presentes en los catalizadores.

Los resultados de la tabla 5.7 indican que, en el catalizador NiMo/SBA-11(B), el tamaño de cristal aumentó un 16.4% respecto al material Mo/SBA-11(B). Asimismo, se determinó que el material que presentó cristales de MoO_3 más grandes fue el Mo/SBA-12(D). En todos los casos el tamaño de cristales de MoO_3 es mayor que el diámetro de los poros del soporte mesoporoso SBA, por lo que éstos cristales pueden estar localizados solamente en la superficie externa de las partículas.

5.2.3 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los soportes seleccionados y de los catalizadores de molibdeno, se presentan en la tabla 5.8.

Material	Sg (m ² /g)	S _μ (m ² /g)	Dp ads (Å)	Vp (cm ³ /g)	V _μ (cm ³ /g)
SBA-11(B)	767	184	26	0.431	0.084
SBA-12(B)	783	0	39	0.730	0
SBA-12(D)	834	0	48	1.207	0
Mo/SBA-11(B)	502	37	27	0.287	0.016
Mo/SBA-12(B)	659	0	35	0.528	0
Mo/SBA-12(D)	677	0	35	0.576	0

Tabla 5.8 Propiedades texturales de los soportes catalíticos y catalizadores impregnados con molibdeno

La tabla 5.8 permite hacer una comparación entre las propiedades texturales de los soportes antes y después de la impregnación del molibdeno. En el caso del sólido SBA-11(B), la impregnación de molibdeno resultó en una disminución tanto del área específica como del volumen de poros cercana al 35% y 34%, respectivamente, mientras que el área de los microporos se redujo en un 80%. Por otro lado, el diámetro de los mesoporos se mantuvo prácticamente constante, sugiriendo la obstrucción de algunos poros. En el material Mo/SBA-12(B) el área específica disminuyó de tamaño casi en un 15% y el volumen de poro se redujo en un 16% cuando se le impregnó molibdeno. En este material el diámetro de poro sufrió una disminución en su apertura del 10% lo que indica que el molibdeno se depositó sobre las paredes en el interior de los poros. De forma similar, el material Mo/SBA-12(D) presenta pérdidas de área específica, volumen y diámetro de poros. Esto sugiere que este catalizador puede tener un comportamiento similar al catalizador Mo/SBA-12(B) debido a que el diámetro de poro en ambos

disminuyó a un valor de 35 Å y su área superficial también es muy similar (659 y 677 m²/g, respectivamente).

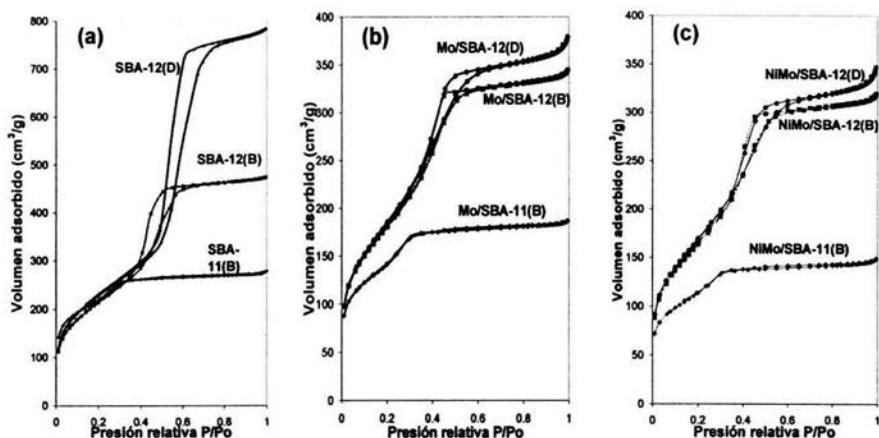


Figura 5.9 Isothermas de adsorción y desorción de (a) los soportes de sílice pura y los catalizadores de (b) molibdeno y de (c) níquel-molibdeno

La figura 5.9 nos muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los soportes, antes y después de la impregnación de los metales. Se aprecia que se redujo notablemente la diferencia en volumen adsorbido entre el SBA-12(B) y el SBA-12(D) cuando se impregnó el molibdeno.

En la figura 5.9(c) podemos observar que las isothermas de adsorción y desorción de N₂ sobre los catalizadores de NiMo, presentan la misma forma que los soportes y catalizadores de molibdeno correspondientes. Sin embargo, el volumen adsorbido disminuye. Lo anterior indica que la impregnación de los metales no propicia la destrucción de la estructura mesoporosa de los soportes catalíticos y; que las pérdidas

de área superficial y volumen de poros se deben principalmente a la obstrucción de algunos poros como consecuencia de la formación de aglomerados en la superficie de los catalizadores.

Catalizador	Sg (m ² /g)	S _μ (m ² /g)	Dp ads(Å)	Vp (cm ³ /g)	V _μ (cm ³ /g)
NiMo/SBA-11(B)	403	47	26	0.228	0.021
NiMo/SBA-12(B)	597	0	35	0.489	0
NiMo/SBA-12(D)	616	0	37	0.525	0

Tabla 5.9 Propiedades texturales de los catalizadores impregnados con NiMo.

Al realizar la impregnación de níquel sobre los catalizadores de molibdeno, se puede observar que el área específica del material NiMo/SBA-11(B) disminuyó en un 17% con respecto al catalizador de molibdeno Mo/SBA-11(B), mientras que su volumen de poro se redujo en un 20% (tabla 5.9). El diámetro de poro se mantiene prácticamente constante, por lo cual podemos considerar que la disminución en el área y volumen de poros se debe al taponamiento de los poros del material debido a la formación de aglomerados en la superficie del sólido. El catalizador NiMo/SBA-12(B) sufrió una pérdida del 9.4% de área superficial y de 7.3% en el volumen de poros con la incorporación de níquel. Sin embargo, el tamaño de poro no se modificó. Por su parte el catalizador NiMo/SBA-12(D) presentó un comportamiento muy similar al del catalizador soportado sobre SBA-12(B), puesto que su disminución en área y volumen de poros fue de 9% y 8.9% respectivamente, mientras que su diámetro de poro creció 2 Å. Esto puede deberse a que la incorporación de níquel favoreció la dispersión de cristales de MoO₃ en la

superficie de dicho catalizador, provocando que los aglomerados formados disminuyeran y algunos poros del soporte se destaparan.

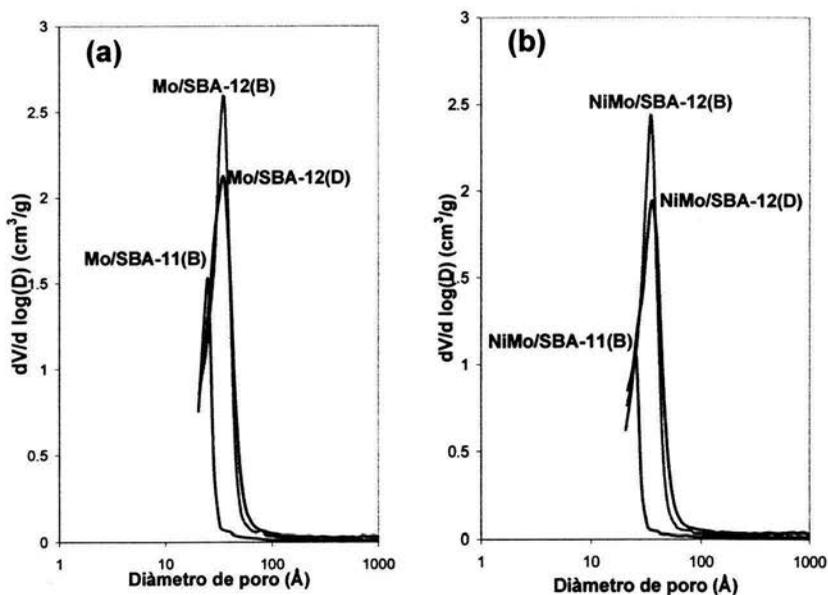


Figura 5.10 Distribución del volumen de poros de los catalizadores de (a) Mo y de (b) NiMo soportados sobre los materiales del tipo SBA-11 y SBA-12.

Cabe destacar que los cambios que se presentan en los catalizadores cuando se impregna el níquel son realmente pequeños en comparación con los cambios de propiedades texturales que se presentan en los soportes con la impregnación incipiente de molibdeno. La figura 5.10(a) muestra la distribución del volumen de poros para los catalizadores de molibdeno. Al compararla con la figura 5.10(b), observamos que la disminución de la población de poros que se presenta como resultado de la impregnación de níquel es apenas perceptible a excepción del catalizador NiMo/SBA-11(B).

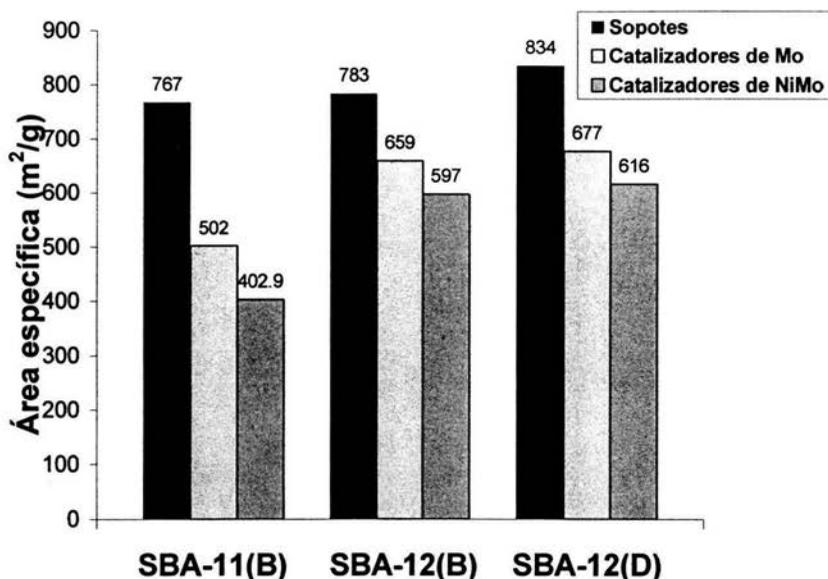


Figura 5.11 Comparación del área específica de los soportes y catalizadores

En la figura 5.11 podemos apreciar las diferencias de áreas específicas que se presentan entre los soportes y los catalizadores, como consecuencia de la impregnación de níquel y molibdeno. Al analizar esta figura se demuestra que el material con mayor pérdida de área específica es el SBA-11(B), lo cual podría indicar que un diámetro de poro pequeño o la menor extensión de área específica no propician una buena dispersión de molibdeno y níquel en este soporte. Asimismo, en la figura 5.12 se puede observar que el volumen de poros disminuye en mayor medida en los materiales SBA-12 debido a que, al tener un tamaño de poro mayor, permiten que los metales se depositen adentro de los poros. Esta propiedad disminuye drásticamente en el material SBA-12(D).

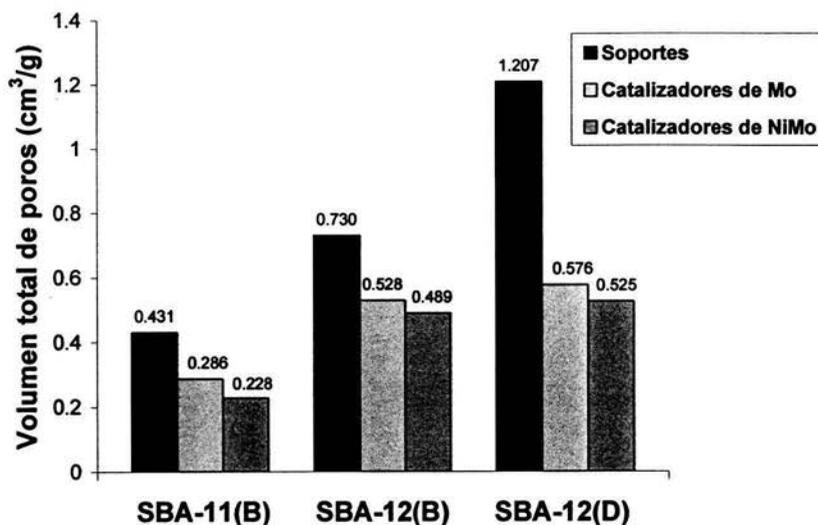


Figura 5.12 Comparación del volumen total de poros de los soportes y catalizadores

La impregnación de molibdeno y posteriormente de níquel en los soportes SBA, ocasiona una disminución de la intensidad en los picos de las curvas de distribución del volumen de poros. Sin embargo, para el soporte SBA-11(B) no existe un desplazamiento en la ubicación del máximo hacia valores de diámetros de poros mayores o menores como se ilustra en la figura 5.13(a). Esto quiere decir que la incorporación de los metales en este soporte no tiene influencia sobre el tamaño de los poros y la disminución del máximo sin variación en el tamaño de los poros indica el taponamiento de algunos poros o la pérdida de porosidad del material. En los materiales SBA-12(B) y SBA-12(D), el diámetro de poro se reduce (figuras 5.13(b) y 5.13(c)) como consecuencia de la depositación de especies de Mo y Ni en las paredes de los poros.

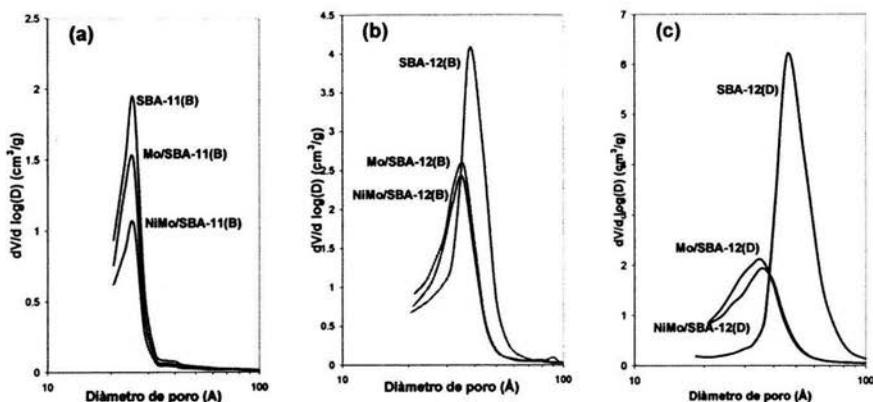


Figura 5.13 Distribución de volumen de poro de (a) material SBA-11(B), (b) material SBA-12(B) y (c) material SBA-12(D)

5.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible (DRS)

El Mo (VI) se puede encontrar coordinado de dos formas distintas. Comúnmente las bandas de absorción que corresponden al molibdeno tetraédrico se encuentran en el intervalo de 250 a 280 nm y las bandas localizadas entre 300 y 330 nm se asignan al molibdeno octaédrico [53].

En la figura 5.14 se muestran los espectros de reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores de molibdeno. En los tres catalizadores se pueden apreciar bandas que se extienden entre 200 y 250 nm con el máximo alrededor de los 220 nm, lo cual sugiere la presencia de molibdeno tetraédrico o molibdeno octaédrico disperso. De igual forma se observa una banda que se extiende de 280 a 360 nm, con el máximo en 320 nm, por lo tanto hay presencia de molibdeno en coordinación octaédrica, aglomerado como MoO_3 cristalino, en los tres catalizadores de molibdeno.

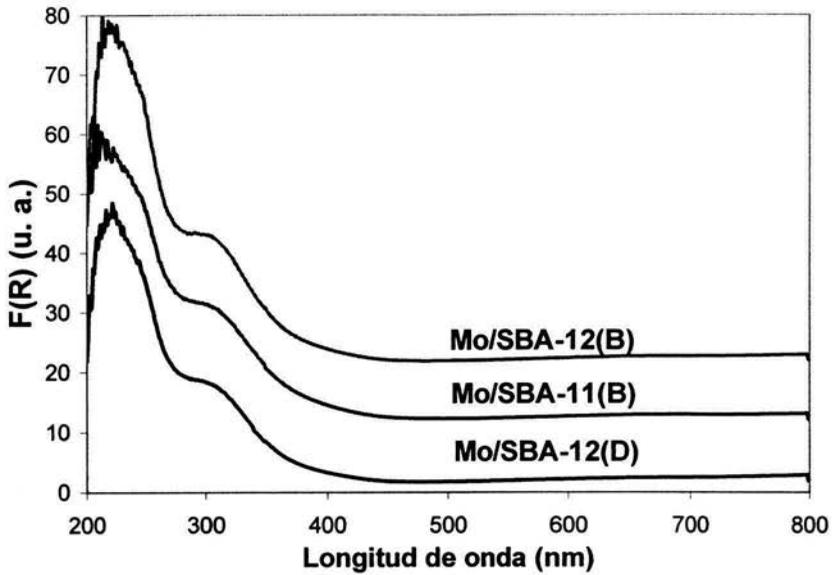


Figura 5.14 Espectros de reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores de molibdeno.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores de NiMo se muestran en la figura 5.15. En el espectro del catalizador NiMo/SBA-11(B) se observa un incremento importante en la absorbancia; además la banda presenta un máximo cerca de 250 nm, el cual sugiere la existencia de molibdeno tetraédrico u octaédrico disperso, aunque no se descarta la existencia de molibdeno octaédrico aglomerado debido a que la curva comienza a crecer a partir de los 400 nm.

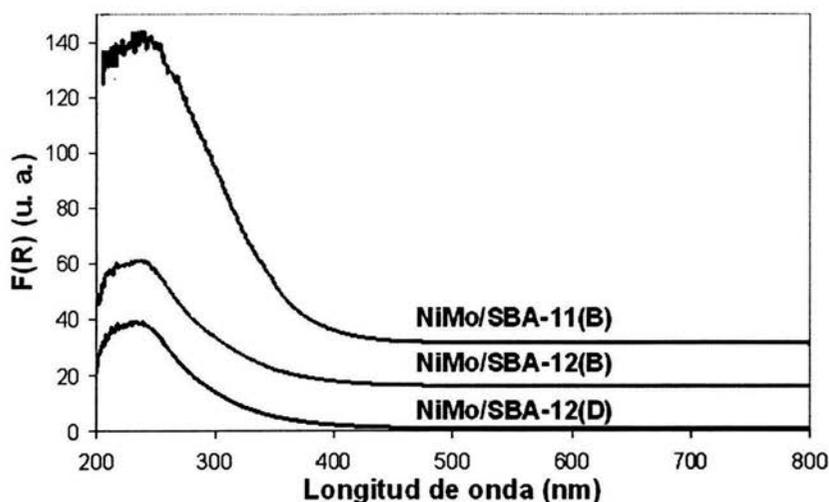


Figura 5.15 Espectros de reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores de NiMo.

En los espectros de los catalizadores NiMo soportados sobre materiales SBA-12, se observan bandas con máximos alrededor de los 230 nm. La intensidad de absorbancia en el intervalo de 300-330 nm en los catalizadores de NiMo es menor que en los catalizadores de Mo sin promover, lo que indica que la adición de níquel en los catalizadores de molibdeno resulta en una disminución de la proporción de especies de molibdeno octaédrico aglomeradas.

5.3 Evaluación de la actividad catalítica en HDS de DBT

Se llevaron a cabo las reacciones de HDS de dibenzotiofeno, utilizando los catalizadores NiMo/SBA-11(B), NiMo/SBA-12(B) y NiMo/SBA-12(D) para evaluar la actividad catalítica que presentan cada uno de ellos. Las conversiones alcanzadas a lo largo de la reacción se presentan en la tabla 5.10.

Tiempo(h) Catalizador	Conversión de DBT (%)					
	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
NiMo/SBA-11(B)	7.9	17.1	26.2	36.6	47.8	56.7
NiMo/SBA-12(B)	11.5	19.3	28.6	39.1	47.5	57.3
NiMo/SBA-12(D)	9.6	17.0	26.2	38.2	48.0	57.7

Tabla 5.10 Conversión de DBT en la reacción de HDS con catalizadores de NiMo soportados sobre materiales SBA-11 y SBA-12

Los resultados de la tabla 5.10 nos muestran que después de seis horas, en todas las reacciones se obtiene una conversión entre 56.7 y 57.7%. El catalizador ligeramente más activo fue NiMo/SBA-12(D).

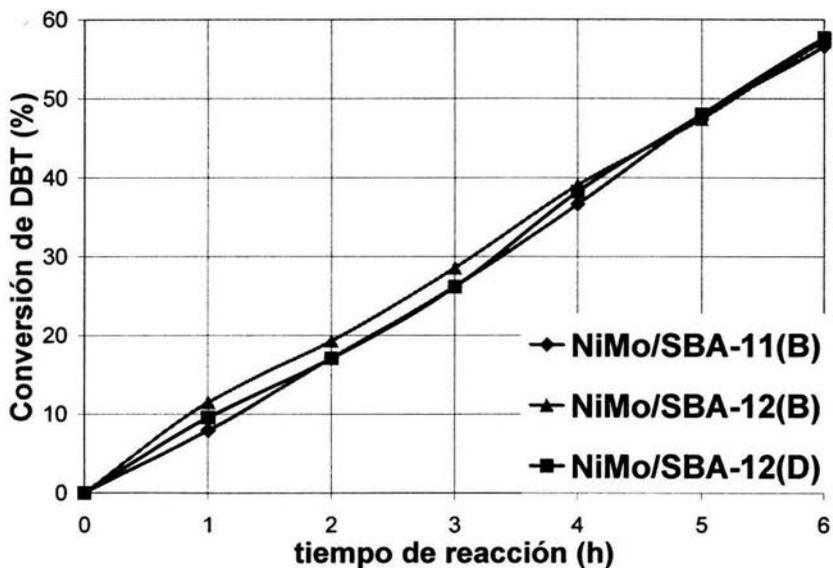


Figura 5.16 Conversión de DBT a diferentes tiempos de reacción obtenida con catalizadores de NiMo soportados sobre materiales SBA-11 y SBA-12

La figura 5.16 nos permite observar la similitud de conversión de DBT que presentaron los tres catalizadores utilizados en las pruebas de actividad catalítica.

Otro aspecto que fue evaluado para comparar los catalizadores, es la selectividad que se determinó calculando la relación de productos Ciclohexilbenceno/difenilo (CHB/DF) a una misma conversión de DBT.

En la figura 5.17 se presentan las curvas que representan la relación CHB/DF en función de la conversión de DBT, de donde se obtienen los valores de selectividad de los tres catalizadores utilizados en las pruebas de actividad catalítica, al 50% de la conversión de productos.

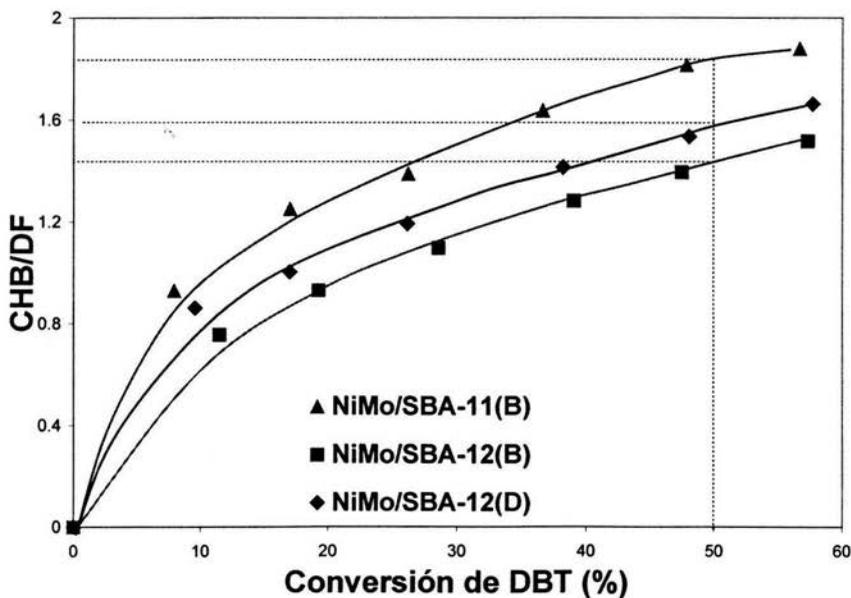


Figura 5.17 Selectividad de los catalizadores utilizados en la reacción de HDS de dibenzotiofeno.

En esta figura es posible apreciar que el catalizador NiMo/SBA-11(B) presenta la mayor relación de CHB/DF, mientras que el catalizador con la relación CHB/DF más baja y, por lo tanto, el más selectivo a la desulfuración directa (DSD) es el catalizador NiMo/SBA-12(B).

En la tabla 5.11 se especifica la distribución de productos obtenidos con los diferentes catalizadores cuando se alcanza el 50% de conversión de DBT. Con esto se evidencia que el ciclohexilbenceno representa la mayor cantidad de productos obtenidos.

CATALIZADOR	PORCENTAJE DE PRODUCTOS AL 50% DE CONVERSIÓN DE DBT				
	DF ⁶	THDBT ⁷	DCH ⁸	CHB ⁹	Selectividad (CHB/DF)
NiMo/SBA-11(B)	32.3	7.8	0.8	59.1	1.84
NiMo/SBA-12(B)	38.6	5.6	0.7	55.1	1.41
NiMo/SBA-12(D)	37.1	4.2	0.8	57.9	1.58

Tabla 5.11 Distribución de productos de reacción de la HDS del DBT al 50% de conversión.

⁶ Difenilo

⁷ Tetrahidrodibenzotiofeno

⁸ Diciclohexilo

⁹ Ciclohexilbenceno

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La primera serie de materiales del tipo SBA se sintetizó a partir de los tensoactivos no iónicos Brij 56 y Brij 76 a temperatura ambiente. Las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno sobre estos materiales pertenecen al tipo IV conforme a la clasificación de la IUPAC y tienen la forma característica para los materiales SBA-11 con el arreglo de los poros cúbico Pm3m, con poros bien definidos. En general los materiales del tipo SBA-11 presentaron un comportamiento similar cuando se modificaron los parámetros de síntesis. Se destaca que cuando se aumenta la longitud de la cadena hidrofóbica de la molécula del tensoactivo empleado para la síntesis de estos materiales, se presenta una disminución del área específica, acompañada por un incremento del tamaño de poro. Esto se debe a que, al ser mayor la cadena de átomos de carbono, se favorece el crecimiento de la parte hidrofóbica de la micela durante la síntesis de los materiales.

Los resultados de difracción de rayos X confirman el arreglo cúbico de los materiales de la primera serie al presentar el pico característico de la distancia entre planos (210), en el intervalo de 1.8 a $2^\circ 2\theta$ y dos picos de menor intensidad de reflexiones (200) y (211).

Las caracterizaciones por DRX de ángulos bajos y fisiorción de N_2 de los cuatro materiales mesoporosos sintetizados a $100^\circ C$ mostraron un arreglo 3-d hexagonal $P6_3/mmc$ y la forma de poros característica para materiales del tipo SBA-12, respectivamente. El cambio del arreglo poroso de cúbico a hexagonal se ve favorecido con el incremento de la temperatura de síntesis. El aumento de la temperatura de síntesis también favorece el aumento en el área específica de los materiales debido al adelgazamiento de las paredes de los poros. Los materiales del tipo SBA-12, los cuales están formados por un arreglo tridimensional de poros, que se encuentran interconectados; en general tienen áreas específicas y volumen total de poros mayores que los materiales SBA-11. Ambos tipos de materiales mesoporosos, SBA-11 y SBA-12, presentan una disminución en el área específica cuando se utiliza un tensoactivo con una cadena hidrofóbica más grande (Brij 76), mientras que el diámetro de poro se incrementa. Un mayor tiempo en la síntesis de los materiales igualmente genera el aumento del área y de tamaño de poro, así como en el volumen total de poros. Esto se debe a que al tener un tiempo de síntesis mayor, se permite que el material desarrolle una estructura más resistente al colapsamiento que ocurre durante la calcinación.

Mediante la técnica de difracción de rayos X de ángulos bajos se confirma que el arreglo de los poros de los materiales de la segunda serie (sintetizados a 100°C) presenta las señales de difracción características de los materiales del tipo 3-d hexagonal $P6_3/mmc$ SBA-12. Se calculó también el espesor de la pared de sílice del material, el cual como se esperaba, se redujo con respecto a los materiales SBA-11. Esto se demuestra estableciendo una relación entre el diámetro de los poros y el espesor de las paredes, ya que los materiales con mayor diámetro son los que presentan paredes con menores espesores debido a que, al utilizar la misma cantidad de TEOS para la síntesis de SBA-11 y SBA-12, y al tener un diámetro de poro mayor en éstos últimos, la sílice se tiene que repartir alrededor de la cadena hidrofóbica de modo que cubra todo el perímetro de la cadena, lo que se refleja en un adelgazamiento de la pared de sílice.

En la preparación de los catalizadores, las propiedades texturales de los soportes disminuyen cuando se impregnan los óxidos de níquel y de molibdeno.

En los catalizadores impregnados con molibdeno, la disminución del área específica y del volumen de poros con respecto a los soportes se debe a que la mayoría de las moléculas de MoO_3 se depositan en la superficie formando aglomerados, taponando algunos poros. Por otro lado, aquellos que se dispersan de buen modo en la superficie, se depositan en las paredes de los poros reduciendo el tamaño de estos, al ocupar espacios que antes estaban vacíos como se corroboró al calcular su espesor de pared.

En el caso del sólido SBA-11(B), la impregnación de Mo, representó una disminución del área de los microporos en un 80% así como pérdidas de volumen total de poros y área específica en un 33 y 34%, respectivamente. Probablemente se debió a que por tener un diámetro de poro tan pequeño, no permite que los metales se depositen dentro de los poros, provocando la aglomeración de cristales en la superficie del material.

La disminución en la intensidad de los picos de difracción de ángulos bajos debida a la incorporación de molibdeno en los soportes catalíticos, se debe a la pérdida de periodicidad del arreglo poroso, ocasionada más por la obstrucción de algunos de los poros, que por la destrucción de la estructura porosa puesto que las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los catalizadores de Mo y NiMo, mantienen la forma característica de los materiales SBA-11 y SBA-12.

La técnica de DRX de polvos nos permitió observar que en los tres catalizadores de molibdeno sin níquel, existen aglomerados de MoO_3 con tamaños entre 550 y 700 Å. Esto indica que el molibdeno se encuentra en la superficie del soporte obstruyendo la entrada de algunos poros. El catalizador Mo/SBA-12(D), muestra una mayor intensidad en las señales de difracción características del MoO_3 , demostrando que en su superficie se presenta la formación de cristales más grandes. Esto fue posible confirmarlo calculando el tamaño de cristal con la ecuación de Scherrer. Con la DRS se observó la existencia de molibdeno en coordinación tetraédrica y octaédrica en los tres catalizadores.

Las propiedades texturales también se reducen con la incorporación de níquel a los catalizadores, pero el diámetro de poro se mantuvo constante en el SBA-11(B) y el SBA-12(B).

Cabe recordar que el material SBA-11(B) presenta la mayor pérdida de área específica, así como la desaparición del pico característico de la estructura cúbica de DRX. Esto indica que desapareció el arreglo de poros de este soporte como resultado de la impregnación de las fases metálicas de Mo y Ni. Sin embargo, la forma de las isothermas de adsorción y desorción, así como la distribución de volumen de poros permiten demostrar que el soporte SBA-11(B) aun conserva su estructura mesoporosa. Por lo tanto, se puede afirmar que la desaparición de la señal de DRX de ángulos bajos se debe a la pérdida del ordenamiento de poros producida por el taponamiento de poros que provocan las especies metálicas depositadas.

La DRX de polvos muestra que el níquel ayudó a dispersar mejor el molibdeno en los soportes del tipo SBA-12, puesto que las señales características del MoO_3 prácticamente desaparecieron, mientras que para el SBA-11 se intensificaron. De lo anterior se puede concluir que el material SBA-11(B) no es capaz de proveer una buena dispersión a las fases oxidadas de Mo y Ni.

Las conversiones alcanzadas a lo largo de la reacción de HDS de DBT son bastante parecidas, lo cual era esperado para los catalizadores NiMo/SBA-12(B) y NiMo/SBA-12(D),

puesto que ambos presentaron características muy similares de área específica y diámetro de poros. Sin embargo, para el NiMo/SBA-11(B) se esperaba un comportamiento diferente porque fue el único catalizador donde todavía se podían observar los picos característicos de MoO_3 (DRX de polvos) aún después de depositar el níquel. La diferencia entre los tres catalizadores de NiMo evaluados no se presentó en cuanto a la conversión total de DBT, pero sí se vio claramente en la distribución de productos de reacción.

Se observó que la reacción de HDS tiende a llevarse principalmente mediante la ruta de hidrogenación en los tres casos. Pero el catalizador NiMo/SBA-11(B) presenta mayor selectividad hacia la formación de CHB, mientras que el catalizador más selectivo hacia la desulfuración directa (DSD) es el catalizador NiMo/SBA-12(B).

7. CONCLUSIONES

Como parte del estudio de las opciones existentes para el mejoramiento de la actividad catalítica de los catalizadores de hidrodesulfuración de los compuestos más refractarios de azufre, en el presente trabajo se propuso realizar la síntesis de nuevos materiales mesoporosos ordenados del tipo SBA-11 y SBA-12 para poder evaluarlos como soportes para catalizadores de HDS con base en molibdeno y níquel. Tomando como base los resultados experimentales presentados en éste trabajo, se pueden hacer las siguientes conclusiones.

- Se encontró que utilizando TEOS como el precursor de SiO_2 y los tensoactivos no iónicos Brij en medio ácido se pueden obtener sílicas mesoporosas ordenadas con diferentes tipos de arreglos de poros (fisisorción de N_2 y DRX). A temperatura

ambiente se obtienen materiales del tipo SBA-11 con ordenamiento cúbico de poros y a 100°C se forman materiales con el arreglo hexagonal tridimensional SBA-12.

- El cambio de tensoactivo (de Brij 56 a Brij 76) y de las condiciones de la síntesis (temperatura, tiempo) afecta no solamente el tipo de ordenamiento de poros, sino también las características texturales del material obtenido (área específica, área de microporos, volumen y diámetro de poros).
- El uso de tensoactivo con una cadena hidrofóbica más larga (Brij 76), en general resulta en materiales con un mayor diámetro de poros y menor área superficial. Sin embargo, el aumento en el diámetro de poro tiene por consecuencia la disminución del espesor de pared.
- El aumento del tiempo de síntesis de materiales SBA produce materiales mejor estructurados que son más resistentes al colapsamiento durante la calcinación. Como resultado, los materiales sintetizados a mayor tiempo (72 h) tienen áreas (específicas y de microporos) mayores que los análogos preparados durante 20 h.
- Una mayor temperatura de síntesis favorece el aumento del diámetro del núcleo hidrofóbico de la micela de tensoactivo, lo que resulta en el incremento del diámetro y volumen de poros y disminución de la formación de microporos en los materiales SBA.
- Al impregnar las especies de níquel y molibdeno en los tres soportes seleccionados (SBA-11 y SBA-12) se observó una reducción significativa de sus propiedades texturales, siendo éste efecto mayor para el soporte del tipo SBA-11(B). Las caracterizaciones por DRX de polvos y ángulos bajos y por fisisorción de nitrógeno

indican que esto se debe a la formación de cristales de gran tamaño que producen el taponamiento de los poros de los materiales evaluados.

- No se observó la destrucción del material mesoporoso inducida por la deposición de las especies metálicas (Mo y Ni).
- Las conversiones en la reacción de HDS de DBT obtenidas con los tres catalizadores evaluados, fueron similares a pesar de las diferencias en sus características texturales. Sin embargo, se observaron diferencias en la distribución de productos obtenidos.
- En todos los casos el producto principal de la reacción de HDS de DBT fue el CHB, pero la relación CHB/DF crecía con el incremento en la aglomeración de las especies metálicas depositadas. Así, la mayor proporción de CHB en los productos fue obtenida con el catalizador NiMo/SBA-11(B), que mostró la presencia de MoO_3 cristalino aún después de la adición de níquel.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Norma Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-1993 "Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al bióxido de azufre (SO₂) valor normado para la concentración de bióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población".
- [2] Y. Okamoto, M. Breyse, G. Murali Dhar, C. Song, *Catalysis Today* 86 (2003) 1-3.
- [3] C. Song, X. Ma, *Applied Catalysis B: Environmental* 41 (2003) 207-238.
- [4] M. A. Calderón de Anda, Desarrollo de catalizadores de HDS soportados sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41. Tesis de licenciatura. UNAM, México, 2001.
- [5] R. Shafi, G. J. Hutchings, *Catalysis Today*, 59 (2000) 423.
- [6] T. Chiranjeevi, P. Kumar, S. K. Maity, M. S. Rana, G. Murali Dhar, T. S. R. Prasada Rao, *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45 (2001) 547-556.
- [7] G. Murali Dhar, B. N. Srinivas, M. S. Rana, M. Kumar, S. K. Maity, *Catalysis Today* 86 (2003) 45-60.

- [8] R. Prins, V. J. H. de Beer, G. A. Somerjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31 (1989) 1.
- [9] M. Breyse, J. L. Portefaix, M. Vrinat, *Catalysis Today* 10 (1991) 489.
- [10] T. Chiranjeevi, P. Kumar. M. S. Rana, G. Murali Dhar, T. S. R. Prasada Rao, *Journal of Molecular Catalysis American Chemical* 181 (2002) 109-117.
- [11] J. Grimblot, *Catalysis Today* 41 (1998) 11-128.
- [12] D. A. Solís Casados, *Síntesis y caracterización de catalizadores Ni-Mo-HNaY-Al₂O₃*. Tesis de Doctorado, Facultad de Química, UNAM, 2003.
- [13] R. J. Angelici, *Polyhedron* 16 (1997) 3077-3088.
- [14] C. Song, *Catalysis Today* 86 (2003) 211-263.
- [15] K. Segawa, K. Takahashi, S. Satoh, *Catalysis Today* 63 (2000) 123-131.
- [16] P. W. Atkins, M. J. Clugton, *Principles of Physical Chemistry*. Addison Wesley, 1986, Delaware, U. S. A., pp. 253-257.
- [17] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catalysis Today* 86 (2003) 5-16.
- [18] W. B. Innes en P. H. Emmett (Ed.). *Catalysis*. Vol. 1 Cap. 7 Reinhold Publishing Corporation.
- [19] L. P. Torres Mancera, *Síntesis y caracterización de óxidos mixtos ZrO₂Al₂O₃ como soportes de catalizadores de HDS*. Tesis de maestría. UNAM, 2001.
- [20] M. Breyse, J. L. Portefaix, M. Vrinat, *Catalysis Today* 10 (1991) 485-505.
- [21] U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* 27 (1999) 131-149.
- [22] J. Reyes Cabrera, *Desarrollo de catalizadores de HDS NiMo soportado en TiO₂-MCM-41 incorporado en la matriz de alúmina*. Tesis de licenciatura, UNAM, 2002.
- [23] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.

-
- [24] P. Schneider, *Applied Catalysis* 129 (1995) 157-165.
- [25] T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E. F. Vansant, *Advances in Colloid and Interface Science*. 103 (2003) 121-147.
- [26] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Journal American Chemical Society* 120 (1998) 6024.
- [27] J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schlenker, *Journal American Chemical Society* 114 (1992) 10834.
- [28] L. Y. Lizama Hoth, *Síntesis y caracterización de nuevos materiales Al-SBA para catalizadores de hidrot ratamiento*. Tesis de licenciatura. UNAM, 2003.
- [29] A. Corma, V. Fomes, M. T. Navarro and J. Pérez-Pariente. *J. Catal.*, 148 (1994) 569.
- [30] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J.C. Vartulli & J. S. Beck, *Letters to Nature* 359 (1992) 710-712.
- [31] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian and P. Yao, *Journal of Catalysis* 210 (2002) 319-327.
- [32] U. T. Turaga, C. Song, *Catalysis Today* 86 (2003) 129-140.
- [33] P. Van Der Voort, M. Benjelloun, E. F. Vansant. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9027-9032.
- [34] G. Huo, D. I. Margólese, U. Cielsa, et al., *Nature* 368 (1994) 317.
- [35] K. Miyazawa, S. Inagaki, *Chem. Commun* (2000) 2121.
- [36] T. Yamada, H. Zhou, K. Asai, I. Honma, *Materials Letters* 56 (1-2) (2002) 93-96.
- [37] S. A. El-Safty and T. Hanaoka. *Chem. Matter*. 15 (2003) 2892-2902.

- [38] Y. Sakamoto, I. Díaz, O. Terasaki, D. Zhao, J. Perez-Pariente, J. M. Kim and G. D. Stucky, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 3118-3123.
- [39] S. H. Maron, J. B. Lando, *Fisicoquímica Fundamental*. Editorial Limusa, México, 1990.
- [40] J. M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, 3ª Ed. McGraw-Hill Inc, 1986, pp. 364-368.
- [41] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [42] K. Unger, J. Roquerol, K. S. W. Sing, H. Kral, *Characterization of Porous Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [43] F. Rodriguez-Reinoso, J. Roquerol, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Characterization of Porous Solids II*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [44] J. Roquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Characterization of Porous Solids III*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [45] Brunauer S., Emmett P. H. and Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [46] Barrett E. P., Joyner L. G. and Halenda P. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373.
- [47] Series científicas. Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores., V. 2. IMP, 1986.
- [48] W. F. Smith, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 2ª Edición, McGraw-Hill Interamericana de España, 1994, pp. 105-115
- [49] J. M. Herrera, *Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/MCM-41 modificados con fósforo*. Tesis de licenciatura, UNAM, 2003.

- [50] E. D. Olsen. Métodos ópticos de análisis. Editorial Reverté S. A. España, 1986, pp. 87-105.
- [51] E. Wachs, L. E. Fitzpatrick (editors), Characterization of catalytic materials, Materials Characterization Series, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [52] C. Cheng, Y. Lin, H. Cheng, Y. Chen, Chemical Physics Letters, 382 (2003) 496-501.
- [53] J. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin and D. Masure, J. Catal., 119 (1989) 400.

ANEXO I

Preparación de los catalizadores

A continuación se presenta el ejemplo del cálculo para preparar los catalizadores de Mo y de NiMo soportados sobre el material SBA-12(D).

- Para obtener MoO_3 al 12% en peso

$$0.1412 \text{ g de } \text{MoO}_3 * \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{MoO}_3}{143.94 \text{ g de } \text{MoO}_3} \right) = 9.8096 \times 10^{-4} \text{ moles de } \text{MoO}_3$$

$$9.8096 \times 10^{-4} \text{ moles de } \text{MoO}_3 * \left(\frac{1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{7 \text{ moles de } \text{MoO}_3} \right) =$$

$$1.4014 \times 10^{-4} \text{ moles de } (\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

$$1.4014 \times 10^{-4} \text{ moles de } (\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} * \left(\frac{1235.86 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \right) =$$

$$0.1732 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Solución con 99% de pureza

$$\frac{0.1732 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{0.99} = 0.1749 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Tomando en cuenta que el volumen de impregnación para 1 g de soporte del tipo SBA-12 es de 4.0 mL y que se impregnó MoO_3 en 1 g de soporte, se tiene el siguiente cálculo:

$$\frac{4.0\text{mL de } H_2O}{1\text{g de SBA-12(D)}} * 1\text{g de SBA-12(D)} = 4.0\text{mL de } H_2O$$

$$10\text{mL de } H_2O * \left(\frac{0.1749\text{g de } (NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O}{4.0\text{mL de } H_2O} \right) =$$

$$0.4373\text{g de } (NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O$$

- Para obtener NiO al 3% en peso

$$0.0198 \text{ g de NiO} * \left[\frac{1 \text{ mol de NiO}}{74.7 \text{ g de NiO}} \right] = 2.6506 \times 10^{-4} \text{ mol de NiO}$$

$$2.6506 \times 10^{-4} \text{ mol de NiO} * \left[\frac{1 \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol de NiO}} \right] =$$

$$2.6506 \times 10^{-4} \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O$$

$$2.6506 \times 10^{-4} \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O * \left[\frac{290.81 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O} \right] =$$

$$0.0771 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Solución con 99% de pureza

$$\frac{0.0771 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{0.99} = 0.0778 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Para 1 g de material Mo/SBA/12(D)

$$\frac{2.2 \text{ mL de H}_2\text{O}}{1 \text{ g de SBA-12(D)}} * 1 \text{ g de SBA-12(D)} = 2.2 \text{ mL de H}_2\text{O}$$

$$10 \text{ mL de H}_2\text{O} * \left(\frac{0.0778 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{2.2 \text{ mL de H}_2\text{O}} \right) = 0.3475 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

ANEXO II

Cálculo de los espesores de pared de los materiales sintetizados.

Para calcular el espesor de pared de un material con estructura cúbica como el SBA-11, primero se debe obtener el valor del parámetro de celda unitaria " a_0 " utilizando la distancia entre planos (210), y utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right)$$

Para el material SBA-11(B), $d=47.6 \text{ \AA}$. Despejando a_0 tenemos:

$$a_0 = \sqrt{d^2(h^2 + k^2 + l^2)} = d\sqrt{5}$$

$$a_0 = 47.6\sqrt{5} = 106 \text{ \AA}$$

Posteriormente, se calcula el espesor de pared con la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{\sqrt{3}}{2} * a_0 - Dp$$

Donde δ es el espesor de pared y Dp es el diámetro de poro.

Para el caso de los materiales con estructura hexagonal como los SBA-12, se utiliza la distancia entre los planos (002) para calcular el parámetro de celda "c", utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk^2 + h^2}{a_0^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Pero como los valores de h y k son iguales a cero, la ecuación anterior se reduce a:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{l^2}{c^2}$$

Para una $d_{002}=55.2 \text{ \AA}$, sustituyendo valores y despejando "c" tenemos:

$$\frac{1}{(55.2)^2} = \frac{l^2}{c^2};$$

$$c = \sqrt{4(55.2)^2} = 110.4 \text{ \AA}$$

Posteriormente, con la distancia interplanar (112) y con el valor de "c", se calcula el parámetro de celda "a₀".

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_0^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

$$d_{112} = 26.8 \text{ \AA}$$

$$\frac{1}{(26.8)^2} = \frac{4}{3} * \frac{3}{a_0^2} + \frac{4}{(110.4)^2}$$

Despejando a_0 :

$$a_0 = \sqrt{\frac{4}{0.00106}} = 61.4 \text{ \AA}$$

Finalmente, se calculó el espesor de pared de los poros utilizando la siguiente ecuación para materiales con estructura hexagonal:

$$\delta = a_0 - Dp$$

ANEXO III

Tarjetas Joint Committee of Powder Diffraction Standards para MoO_3 y NiO

05-0508		Wavelength = 1.5406									
MoO ₃		d(Å)	Int	h	k	l	d(Å)	Int	h	k	l
Molybdenum Guide		6.93	34	0	2	0	1.504	5	2	0	0
		3.81	22	1	1	0	1.477	10	2	5	1
		3.443	61	0	4	0	1.443	12	0	0	2
Molybdenum, <i>syn</i>		3.200	100	0	2	1	1.435	12	1	0	0
Rad.: CuKα ₁ λ: 1.5406 Filter: Ni Beta δ-mp:		3.008	13	1	3	0	1.400	5	2	7	0
Cut off: Int.: Diffract. 1/layer.: 3.00		2.702	19	1	0	1	1.388	5	0	10	0
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, III, 30 (1954)		2.607	6	1	4	0	1.352	6	2	0	2
		2.527	12	0	4	1					
		2.332	12	1	3	1					
		2.309	31	0	0	0					
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pbnm (62)		2.271	16	1	5	0					
a: 3.982 b: 12.858 c: 3.897 A: 0.2850 C: 0.2668		2.131	9	1	4	1					
α: β: γ: Z: 4 $\bar{m}2_1$ 110		1.998	4	1	0	0					
Ref: <i>ibid.</i>		1.982	13	2	0	0					
		1.960	17	2	1	0					
		1.849	21	0	0	2					
		1.821	11	2	3	0					
D ₁ : 4.710 D ₂ : SS/POH: F ₃₀ = 50(.0114 . 45)		1.771	5	1	7	0					
		1.758	5	1	6	1					
		1.733	17	2	1	1					
Color: Pink gray metallic		1.693	8	2	2	1					
Pattern taken at 28 °C. Sample from Merck Chemical Company.		1.663	13	1	2						
Spectroscopic analysis: <0.1% Al. Co. Mn. Si: <0.01% Fe: <0.001% Cu. Mg: <0.0001% Ca. Merck Index, 8th Ed., p. 689. Color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1329, Mo O3 type, PSC: 018. To replace 1-705 and 5-508, Nwt: 143.94. Volume(CD): 202.99.		1.631	13	0	4	2					
		1.597	15	1	7	1					
		1.587	8	1	0	0					
		1.569	10	0	0	1					

© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

44-1159

Wavelength = 1.5405081 *

	d(A)	Int	h	k	l
NiO					
Nickel Oxide	2.4119	60	1	0	1
	2.0684	100	0	1	2
	1.4773	30	1	1	0
	1.4760	25	1	0	4
	1.2595	14	1	1	3
	1.2032	9	2	0	2
	1.2046	4	0	0	6
	1.0443	6	0	2	4
	.9585	4	2	1	1
	.9582	2	2	0	5
	.9576	2	1	0	7
	.9344	7	1	2	2
	.8336	7	1	1	6
	.8528	7	2	1	4
	.8519	3	0	1	8

Rad.: CuK α 1 λ : 1.540508 Filter: Co None d -sp: Diff.

Cut off: Int.: Diffract. I/teor.: 2.1

Ref: Wies. S., Eysel W., Mineral.-Petrograph. Institut der Universität Heidelberg, Germany. ICDD Grant-In-Aid. (1992)

Sys.: Rhombohedral

S.G.: R $\bar{3}m$ (166)

a: 2.9663(1) b: c: 7.2276(2) A: C: 3.4457

c: k: r: Z: 3 mp:

Ref: Ibid.

D_x: 6.908D_m:SI/POI: F₁₅ = {30(0061, 18)}

Color: Pale green

Peak height intensity. Pattern taken at 22 C. CAS #: 1373-99-1. Sample obtained from Merck (puriss.). For better crystallization, annealed at 1300 C for 5 hours and quenched. Second cubic polymorph known (see 4-826). Si O type. Silicon used as an internal stand. PSC: hRZ. To replace 22-1169. Nwt: 74.70. Volume[CD]: 54.66.

© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

ANEXO IV**Tamaño de los cristales de MoO₃**

Para calcular el tamaño de cristal se utiliza la ecuación de Scherrer:

$$dp = \frac{k\lambda}{(B \cos \theta)}$$

Donde dp es el diámetro de la partícula, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0.9 y B es la anchura del pico a altura media expresada en radianes.