

Fernandez Vargas, Cesar 2005

00580

UNAM  
POSGRADO



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN  
CATALIZADOR NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PREPARADO POR  
EL MÉTODO DE OSCILACIÓN DE pH

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

P R E S E N T A

I. Q. CÉSAR FERNÁNDEZ VARGAS



DIRECTOR DE TESIS: Dr. JORGE RAMÍREZ SOLÍS

MÉXICO, D.F.

2005

m345189



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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.  
NOMBRE: César Fernández Vargas  
FECHA: 07-JULIO-2005  
FIRMA: [Firma]

**JURADO ASIGNADO**

- Presidente: Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ)  
Vocal: Dr. Jorge Ancheyta Juárez (IMP)  
Secretario: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna (FQ)  
Primer suplente: Dra. Julia Aguilar Pliego (UAM A)  
Segundo suplente: Dr. Luis Cedeño Caero (FQ)

Sitio donde se desarrolló la tesis

Unidad de Investigación en Catálisis  
UNICAT  
Facultad de Química

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

Tutor Principal:

Dr. Jorge Ramírez Solís

\_\_\_\_\_

Sustentante:

I.Q. César Fernández Vargas

\_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

A **CONACyT** por la beca otorgada durante el periodo de 2001-2003 para la realización de los estudio de posgrado en la facultad de química de la **UNAM**.

Al *Instituto Mexicano del Petróleo IMP* por la beca otorgada en el periodo 2002-2003.

Agradezco a mi director de tesis *Dr. Jorge Ramírez Solís* quien me guió en la realización de este trabajo.

A la Unidad de Investigación en Catálisis, **UNICAT** de la Facultad de Química de la **UNAM** por los servicios otorgados durante la realización de la tesis.

Al *M en C. Tomás Beltrán Oviedo* por la asesoría en la realización de este trabajo en las instalaciones del **IMP**.

A la Jefa del departamento de control escolar *Sra. Patricia Vargas Valencia* por su valiosa ayuda.

A la *Dra. Aída Gutiérrez Alejandre* por su asesoría en la interpretación de espectros de infrarrojo y UV visible.

A *Perla Castillo* por la asesoría en el manejo de equipo de TPR.

A *Roberto Contreras* por su asesoría en el manejo de equipos de laboratorio.

*Que la Tierra arrebaté  
Lo que es suyo  
Porque yo, el Hombre, no tengo fin.*

*K. Gibran*

## DEDICATORIAS

*A Dios:*

*Dios siempre esta de buen humor. Por eso es el preferido de mis padres, el escogido de mis hijos, el más cercano de mis hermanos, la mujer más amada, el perrito y la pulga, la piedra más antigua, el pétalo más tierno, el aroma más dulce, la noche insondable, el borboteo de la luz, el manantial que soy.*

*A mí me gusta, a mí me encanta Dios. Que Dios bendiga a Dios*

*A mis padres:*

*Vosotros sois el arco desde el que vuestros hijos, como flechas vivientes, son impulsados hacia delante. El arquero ve el blanco en la senda del infinito y os doblega con su poder para que su flecha vaya veloz y lejana. Dejad, alegremente, que la mano del arquero os doblegue. Porque, así como él ama la flecha que vuela, así ama también el arco, que es estable.*

*Lucila Vargas Campos*

*Ascensión Fernández Torres*

*A mis hermanas:*

*Empieza a caminar. Todo es cuestión de que empieces a caminar. Levántate!*

*Jacqueline, Guadalupe, Raquel y Gabriela*

*A mis amigos del alma:*

*Porque, sin palabras, en amistad, todos los pensamientos, todos los deseos, todas las esperanzas nacen y se comparten en espontánea alegría.*

*Ana Alejandra, Argelia, Sandra Yedid, Ana María, Gabriela, Arleth Estiber, Arizbeth, Norma Angélica, Francisco Javier, Rodolfo, Roberto, Pablo, Felipe*

GRACIAS

2005

*Cuando una persona realmente desea algo, el Universo entero conspira para que realice sus sueños. Así sucede si aprendemos a escuchar la voz del corazón y comprendemos aquel lenguaje que trasciende las palabras, el que muestra aquello que los ojos no pueden ver.*

*A ti*

*Ana Laura Ortiz Cumpian*

*Por ser parte de mi vida*

## ÍNDICE

Página

Resumen.....	<i>i</i>
I. Introducción.....	1
II. Hipótesis.....	4
III. Objetivo Principal.....	4

### CAPÍTULO 1

#### Antecedentes

1.1 Antecedentes.....	6
1.2 Hidrodesintegración.....	8
1.3 Métodos de Síntesis de aluminosilicatos por oscilación de pH (pH-swing).....	11
1.4 Efecto del pH en la solubilidad de los compuestos de aluminio y silicio.....	14
1.5 Precursor de aluminio con carácter básico.....	15
1.6 Precursor de aluminio con carácter ácido.....	16
1.7 Efecto del pH en la solubilidad de la sílice.....	18

### CAPÍTULO 2

#### Desarrollo Experimental

2.1 Preparación de soportes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante el método de oscilación de pH .....	21
2.2 Preparación de catalizadores $\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con integración de la fase activa mediante una solución simultánea de NiMo.....	24
2.3 Preparación de catalizadores $\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con integración de la fase activa mediante soluciones separadas de Ni y Mo. ....	27
2.4 Fisisorción de nitrógeno .....	30
2.5 Difracción de rayos X.....	31
2.6 Análisis térmico diferencial y gravimétrico .....	32
2.7 Reducción a temperatura programada.....	33
2.8 Reflectancia difusa UV-vis .....	33
2.9 Resistencia mecánica.....	33
2.10 Microscopía electrónica de barrido.....	34

### CAPÍTULO 3

#### Resultados

3.1 Propiedades texturales de soportes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	36
3.2 Propiedades texturales de los catalizadores $\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	42

3.3	Difracción de rayos X.....	49
3.4	Reducción a temperatura programada TPR.....	55
3.5	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis.....	65

## **CAPÍTULO 4**

### **Discusión de Resultados y Conclusiones**

4.1	Discusión de resultados.....	75
4.2	Conclusiones.....	81
4.3	Bibliografía.....	83

## **APÉNDICE**

Apéndice A.....	88
-----------------	----

## RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis de catalizadores NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante el método de oscilación de pH “pH swing”. El uso de este método permite obtener catalizadores con distribución mesoporosa, con áreas superficiales entre 200-400 m<sup>2</sup>/g, volúmenes de poro entre 0.5-1.5 ml/g y resistencias mecánicas hasta de 3.1 kg/mm, con la finalidad de utilizar estos catalizadores en un estudio posterior para realizar la hidrogenación y apertura de anillos necesarios para la hidrodeseintegración de destilados intermedios con altos contenidos de aromáticos y azufre. Se analizaron los cambios que se producen en el catalizador debido a la manera en como se incorporan las fases metálicas, se propusieron dos métodos de integración de la fase activa NiMo durante la preparación del soporte. El primer método consiste en preparar una solución que contenga los precursores de los metales Ni y Mo, la cual será integrada durante la síntesis del soporte, el segundo método consiste en integrar los precursores de los metales Ni y Mo en forma separada, también dentro de la síntesis del soporte. Se analizaron también los efectos producidos por el uso de dos agentes peptizantes, ácido acético o ácido nítrico con el fin de obtener un material fácil de manejar en el momento de la extrusión y poder incrementar la resistencia mecánica.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de: medición de área específica por el método BET, difracción de rayos X, reflectancia difusa DRS-Uvis, análisis térmico diferencial DTA, análisis termogravimétrico TGA, Reducción a temperatura programada TPR.

## II. HIPÓTESIS

Mediante el método de oscilación de pH es posible sintetizar un catalizador NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con distribución de poro en el intervalo de mesoporosidad (20 a 500 Å) volumen de poro de mayores de 0.5 ml/g, áreas específicas por arriba de 200 m<sup>2</sup>/g, resistencia mecánica superior a 1.8 kgf/mm, potencialmente útiles para realizar la hidrogenación y apertura de anillos necesarios para la hidrodeseintegración de destilados intermedios con altos contenidos de aromáticos.

## II. OBJETIVO PRINCIPAL

Analizar el efecto de algunas variables del método de síntesis de Oscilación de pH<sup>[6,7]</sup>, “pH swing” (tiempos de oscilación, tiempo de añejado y orden de adición de precursores de la fase activa), para la obtención de catalizadores NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10%SiO<sub>2</sub>-90%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con una distribución de poro en el intervalo de mesoporosidad. Asimismo se analizarán los cambios que se producen en el catalizador debido a la manera en como se incorporan las fases metálicas, se proponen dos métodos de integración de la fase activa NiMo durante la preparación del soporte. El primer método consiste en preparar una solución que contengan los precursores de los metales Ni y Mo, la cual será integrada en el lado ácido de la oscilación durante la síntesis del soporte, el segundo método consiste en integrar los precursores de los metales Ni y Mo en forma separada, es decir en el lado ácido de la oscilación se integra una solución con el precursor Mo y en el lado básico la solución con el precursor de Ni. Se analizarán también los efectos producidos por el uso de dos agentes peptizantes, ácido acético o ácido nítrico.

## I. INTRODUCCIÓN.

Uno de los problemas más importantes que enfrentará la industria de refinación de petróleo en México en los próximos años del siglo XXI, será abastecer la demanda de combustibles de alta calidad, misma que será más difícil de cubrir conforme se vayan autorizando especificaciones más exigentes que busquen disminuir el deterioro de la salud y el medio ambiente. En los últimos años, las exigencias en la eliminación de contaminantes en los hidrocarburos combustibles provenientes del petróleo llevaron a un desarrollo importante de nuevas tecnologías para la obtención de combustibles cada vez más limpios<sup>[1]</sup>. Debido a que en México se debe producir gasolina y diesel de alta calidad a pesar de que los crudos del subsuelo mexicano presentan características que los hacen de los más difíciles de procesar, es necesario contar con unidades de procesamiento que permitan el mejor aprovechamiento de las corrientes de destilados intermedios con altos contenidos de azufre y compuestos aromáticos, incrementando así los rendimientos de productos ligeros, en conformidad con las demandas futuras de producción de combustibles de calidad ecológica<sup>[1]</sup>.

Un ejemplo se presenta en el proceso de desintegración catalítica (FCC) donde se genera una fracción denominada aceite cíclico ligero (ACL), la cual está comprendida entre las temperaturas de ebullición de 200-350°C. Esta fracción presenta limitantes para su utilización como combustible debido a su alto contenido de compuestos aromáticos (53.16%p), compuestos nafténicos (10.80%p), parafínicos (36.04%p), y contenidos de azufre del 2.91%p<sup>[2]</sup>. Una estrategia para el aprovechamiento de esta fracción es someterla a un proceso que incorpore en forma balanceada la hidrodesulfurización (HDS), la hidrogenación parcial (HID) y la hidrodesintegración (HCK) de los compuestos aromáticos a niveles que permitan su uso para la generación de combustibles<sup>[3,4]</sup>. Por ello, es importante explorar nuevas rutas para el desarrollo de catalizadores que permitan un mejor aprovechamiento de los destilados intermedios. Estos catalizadores están formulados a partir de elementos como Ni, Mo, Co, Pt, W ó combinaciones NiW, NiMo, CoMo, soportados en un óxido refractario del tipo de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que permite realizar la hidrogenación parcial de las moléculas saturadas<sup>[4,5]</sup>. Los óxidos SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, son empleados como soportes ácidos en la industria de la refinación del petróleo debido a que son portadores de centros ácidos los cuales permiten llevar a cabo la desintegración de

moléculas saturadas con alto peso molecular. Los catalizadores empleados para este tipo de proceso presentan características propias, tales como áreas superficiales entre 100 a 600 m<sup>2</sup>/g, volúmenes de poro mayores a 1.0 cm<sup>3</sup>/g, distribución de poros mesoporosa (100-200 Å) resistencia mecánica entre 1.5 a 4.0 kg/mm, las cuales permiten realizar las reacciones requeridas de hidrodésintegración<sup>[5]</sup>.

Uno de los métodos de síntesis que permite obtener este tipo de materiales es el método de pH-Swing<sup>[6,7]</sup> el cual consiste en una serie de etapas en donde los precursores de aluminio y silicio se integran en dos diferentes valores de escala pH (pH=10 a pH= 4), es decir se parte de una solución con un precursor de aluminio con carácter básico (aluminato de sodio Na<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O) que junto con el precursor de silicio (ortosilicato de sodio Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>\*H<sub>2</sub>O) se llevan hasta un valor de pH ácido mediante la adición de una solución que contenga un precursor de aluminio con carácter ácido (sulfato de aluminio Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*18H<sub>2</sub>O) y viceversa cuando se requiera pasar a un valor básico se adicionaran los precursores de aluminio y silicio, toda esta etapa de cambio de pH se considera una oscilación. Este procedimiento permite modificar la estructura porosa del soporte, al variar los tiempos de adición, reacción y adición de reactivos.

Una de las ventajas del método es que los precursores de la fase activa pueden agregarse en diferentes etapas de la oscilación, sea en el lado ácido o básico del pH. En términos generales esto puede causar cambios en la dispersión y acidez del sistema.

En el presente trabajo se analizará el efecto de algunas variables del método de síntesis de "Oscilación de pH", pH swing (tiempos de oscilación, tiempo de añejado y orden de adición de precursores de la fase), teniendo como objeto la búsqueda de catalizadores NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10%SiO<sub>2</sub>-90%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con una distribución de poro en el intervalo de mesoporosidad, volumen de poro de 0.5 a 1.5 ml/g, áreas superficiales de 300 – 400 m<sup>2</sup>/g resistencia mecánica de 1.8 a 3.5 kg/mm. Estos catalizadores se utilizarán en un estudio posterior para realizar la hidrogenación y apertura de anillos necesarios para la hidrodésintegración de destilados intermedios con altos contenidos de aromáticos.

Con objeto de averiguar sobre los cambios que se producen en el catalizador debido a la manera como se incorporan las fases metálicas se proponen dos métodos de integración de la fase activa NiMo durante la preparación del soporte. El primer método consiste en preparar una solución que contenga los precursores de los metales Ni y Mo, la cual será integrada del lado ácido durante la síntesis del soporte, el segundo método consiste en integrar los precursores de los metales Ni y

Mo en forma separada, es decir en el lado ácido se integra una solución con el precursor Mo y en el lado básico la solución con el precursor de Ni. Una vez producido el precipitado con los hidróxidos del soporte y las fases de Mo y Ni impregnadas, se emplearán dos agentes hidrolizantes (ácido acético o ácido nítrico), para realizar la peptización y extrusión de los catalizadores en forma de pastillas (cilíndrica).



# **CAPÍTULO 1**

## **ANTECEDENTES**

## 1.1 ANTECEDENTES.

Son miles los compuestos químicos que constituyen los diferentes tipos de petróleo, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiente de la temperatura de ebullición). Al fraccionarse el petróleo, se volatilizan preferentemente los compuestos ligeros de estructura química sencilla y bajo peso molecular, de tal manera que conforme se aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose a la fase gaseosa.

Con las curvas de destilación TBP (del inglés "true boiling point", temperatura de ebullición real) se pueden distinguir las diferentes fracciones de petróleo y saber las temperaturas a las cuales se pueden obtener mediante una separación directa<sup>[4]</sup>.

Como se puede apreciar en la Figura 1 dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran los crudos, se tienen diferentes fracciones de acuerdo a su punto de ebullición. En la primera curva de izquierda a derecha se tienen las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno las cuales constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas y así sucesivamente se tienen olefinas las cuales presentan dobles enlaces entre los átomos de carbono. Estas fracciones constituyen a los componentes o fracciones de ligeros. Las moléculas que forman compuestos cíclicos de carbono son los naftenos y cuando éstos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos. Al incrementarse el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente. Hay que considerar además existe la presencia de hidrocarburos enlazados con azufre, nitrógeno, oxígeno y vanadio.

En la Figura 1 también se muestra la distribución de las fracciones del petróleo de acuerdo a su punto de ebullición como son la nafta cuyas temperaturas se encuentran en el intervalo de 90 a 200°C, destilados intermedios (diesel, ACL, etc) con intervalos de temperatura entre 200 y 350°C, esta fracción es el caso de estudio de este trabajo, gasóleo ligero 350 a 450°C, gasóleo pesado y residuo de vacío por arriba de 450°C.

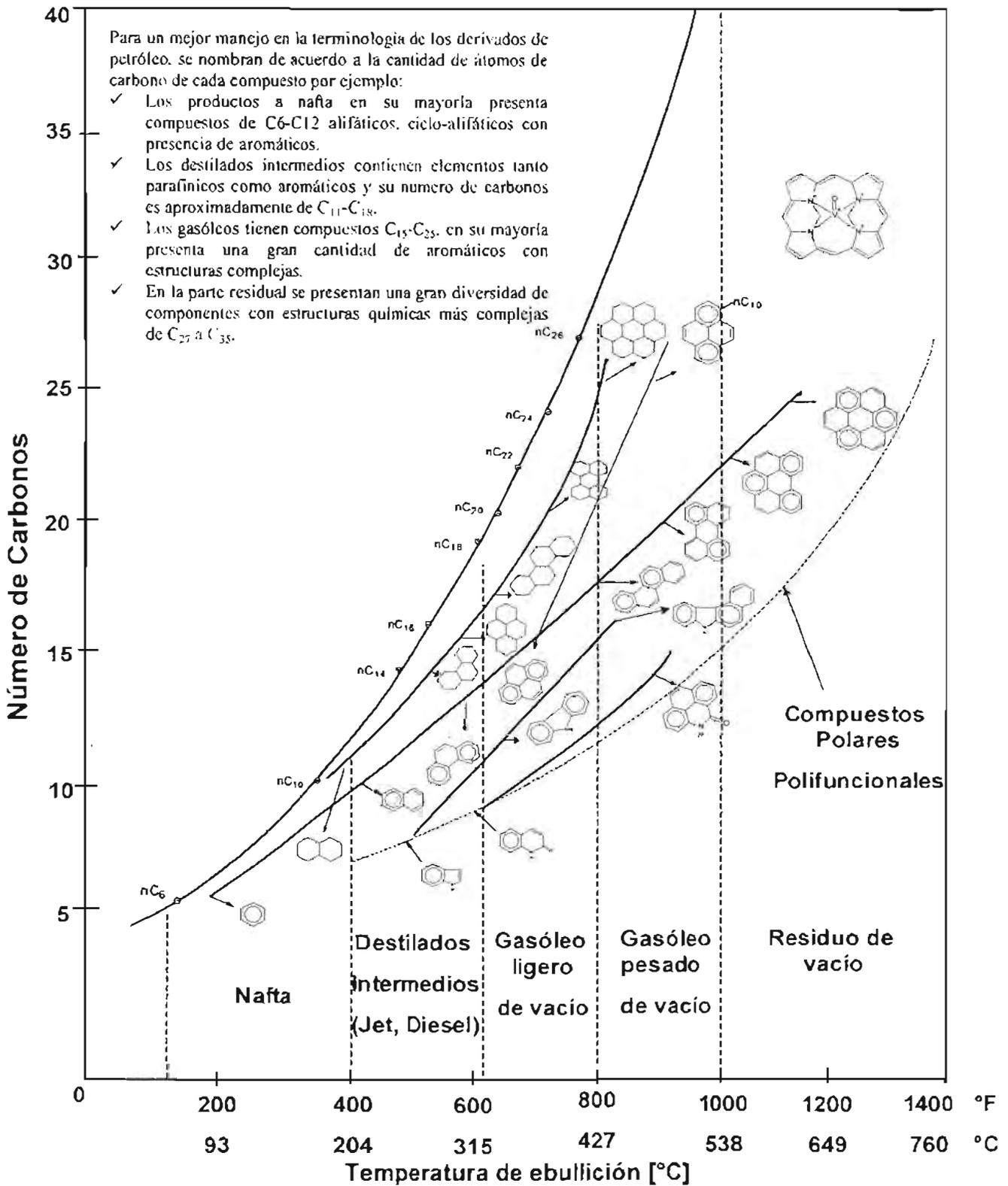


Figura 1. Composición química de diferentes cortes para crudo pesado de acuerdo a su punto de ebullición<sup>[4]</sup>

## 1.2 HIDRODESINTEGRACIÓN.

El tratamiento de destilados de petróleo con hidrógeno en presencia de un catalizador es un proceso de gran flexibilidad en cuanto a la conversión de diferentes tipos de carga como pueden ser desde naftas hasta residuos de petróleo, favoreciendo el incremento de productos de valor agregado como son gasolinas, turbosina, diesel, querosina, gasóleos, GLP, aceites lubricantes, etc., el término de hidrodeseintegración se aplica a la hidrogenación y desintegración catalítica de hidrocarburos, compuestos de azufre, nitrógeno, metales como Ni o V<sup>[9,10,11]</sup>. La presencia de hidrogeno evita asimismo la desactivación del catalizador por depósito de carbón. A pesar de estas ventajas el número de unidades instaladas para llevar a cabo este proceso es menor del que cabe esperar. Posiblemente el mayor problema para la implantación de estos sistemas recae en la cantidad de hidrogeno que consume, en la Tabla 1 se muestran los tipos de cargas y los productos generados empleando la hidrodeseintegración asimismo se puede ver que la utilidad de este proceso es también la eliminación de heteroátomos presentes<sup>[10]</sup>.

- La hidrodeseintegración catalítica<sup>[9,10,12]</sup> implica generar productos de menor peso molecular y mayor contenido de hidrógeno. el mecanismo implica la ruptura de las cadenas carbono-carbono de los hidrocarburos en presencia de hidrógeno.
- Conversión de moléculas con carácter aromático que se encuentran en los diferentes tipos de cargas como son los destilados intermedios, a moléculas de fácil hidrogenación, generando así, productos de mayor valor comercial. Este proceso involucra el rompimiento de enlaces C-C, C-S y C-N de los hidrocarburos que sean tratados.
- Eliminación de heteroátomos principalmente azufre S, nitrógeno N<sub>2</sub>, níquel Ni y vanadio V.
- Disminuir la relación C/H de las cargas a tratar y de los productos destilables. Para los productos destilables una baja relación C/H es deseable debido a las características de ignición de combustibles. Si está relación C/H es baja, se puede generar un mejor rendimiento y una producción baja de coque<sup>[13,14]</sup>.

La ubicación estratégica de estas unidades dentro de la refinería es de gran importancia<sup>[9,10]</sup>, en la Figura 2 se muestra un esquema en el cual se tiene las ubicaciones relativas de la unidades de hidrodeseintegración, aquí se puede apreciar la versatilidad dentro de la refinación debido a que este tipo de sistema puede ser integrado junto con otras unidades de procesamiento, la disponibilidad de hidrodeseintegrar moléculas aromáticas con alto punto de ebullición lo hacen atractivo en su uso comercial.

*Tabla 1. Procesos de refinación que pueden emplearen el proceso de Hidrodesintegración<sup>[10]</sup>*

Procesos Característicos							
Alimentación	Hidro-desintegración	Remoción					Productos
		Aromáticos	Azufre	Nitrógeno	Metales	Olefinas	
<i>Nafta</i>			✓	✓			<i>Alimentación a reformación</i>
	✓					✓	<i>GLP (LPG)</i>
<i>Gasóleo Atmosférico</i>	✓		✓	✓	✓		<i>Nafta Alimentación a Desintegración catalítico</i>
<i>Vacio</i>	✓	✓	✓				<i>Diesel</i>
	✓	✓	✓				<i>Querosina</i>
	✓	✓	✓				<i>Turbosina</i>
	✓						<i>Nafta</i>
	✓						<i>LPG</i>
	✓	✓					<i>Aceite lubricante</i>
<i>Residuo</i>	✓						<i>Diesel (otros)</i>



### 1.3 MÉTODO DE SÍNTESIS DE ALUMINOSILICATOS POR OSCILACION DE pH (pH-Swing).

El método de oscilación de pH (pH-Swing) fue diseñado T. Ono, Y Ohguchi y O. Togari <sup>[6]</sup> para modificar la estructura porosa de la alúmina, este método permite obtener alúminas con tamaños promedios de poro (entre 100-200Å) y volúmenes de poro de 0.5 a 1.5 cm<sup>3</sup>/g. La preparación de un soporte de alúmina involucra el control de su estructura de poro durante la gelación, secado y calcinación, para proveer un soporte adecuado para la reacción a la que está destinado. Se han sugerido otros parámetros para modificar la estructura porosa como la selección de la materia prima y las condiciones de gelación para controlar el tamaño de partícula de la pseudo-boehmita la cual es posteriormente calcinada para obtener  $\gamma$ -alúmina, otros métodos incluyen la sustitución de agua entre las partículas con un solvente orgánico que tiene una tensión superficial más baja, tal como el alcohol, para controlar la forma de agregación de las partículas <sup>[19,20,21,22]</sup>.

El proceso de pH-Swing consiste en una serie de etapas en donde los precursores de aluminio se integran en dos diferentes valores de escala pH (con el fin de modificar la estructura porosa), el método parte de una solución con un precursor de aluminio con carácter básico como puede ser aluminato de sodio,  $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y se lleva hasta un valor de pH ácido mediante la adición de una solución que contenga un precursor de aluminio con carácter ácido (sulfato de aluminio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) y viceversa cuando se requiera pasar a un valor básico se adicionará el precursor de aluminio con carácter básico, esto se realiza las veces que se requiera a fin de modificar la distribución porosa del soporte. T. Ono<sup>[6]</sup> encontró que a medida que se aumenta el número de oscilaciones tanto el volumen de poro y el diámetro de poro aumenta pero el área superficial disminuye. En la Figura 3 se muestra el esquema del método de síntesis en forma general así como algunas de sus características principales.

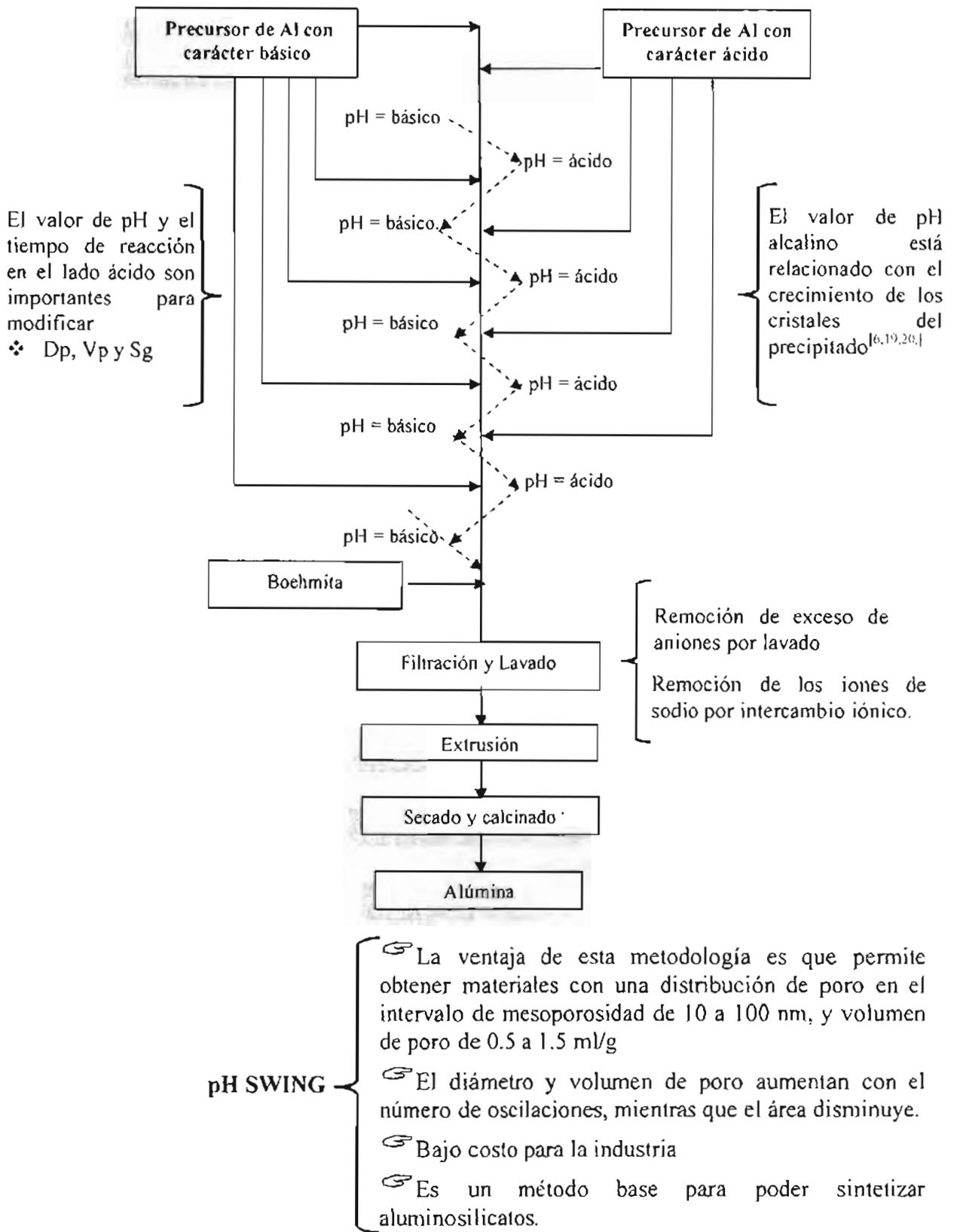


Figura 3. Método de oscilación de pH (pH-Swing)

Con el fin de obtener soportes catalíticos de utilidad en los procesos de hidrodeseintegración, en el presente trabajo se sintetizan aluminosilicatos mediante el método de síntesis pH-Swing (con este método en principio se pueden generar soportes con propiedades morfológicas descritas anteriormente). En este método de pH-swing se integra un precursor de silicio dentro de las etapas de oscilación<sup>[23]</sup>, es decir, se adicionan al mismo tiempo el precursor de aluminio con carácter básico (aluminato de sodio  $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y el precursor de silicio (ortosilicato de sodio  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y se llevan hasta un valor de pH ácido mediante la adición de una solución que contenga un precursor de aluminio con carácter ácido (sulfato de aluminio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) y viceversa cuando se requiera pasar a un valor básico se adicionara el precursor de aluminio y silicio con carácter básico, como se demuestra en la Figura 4.

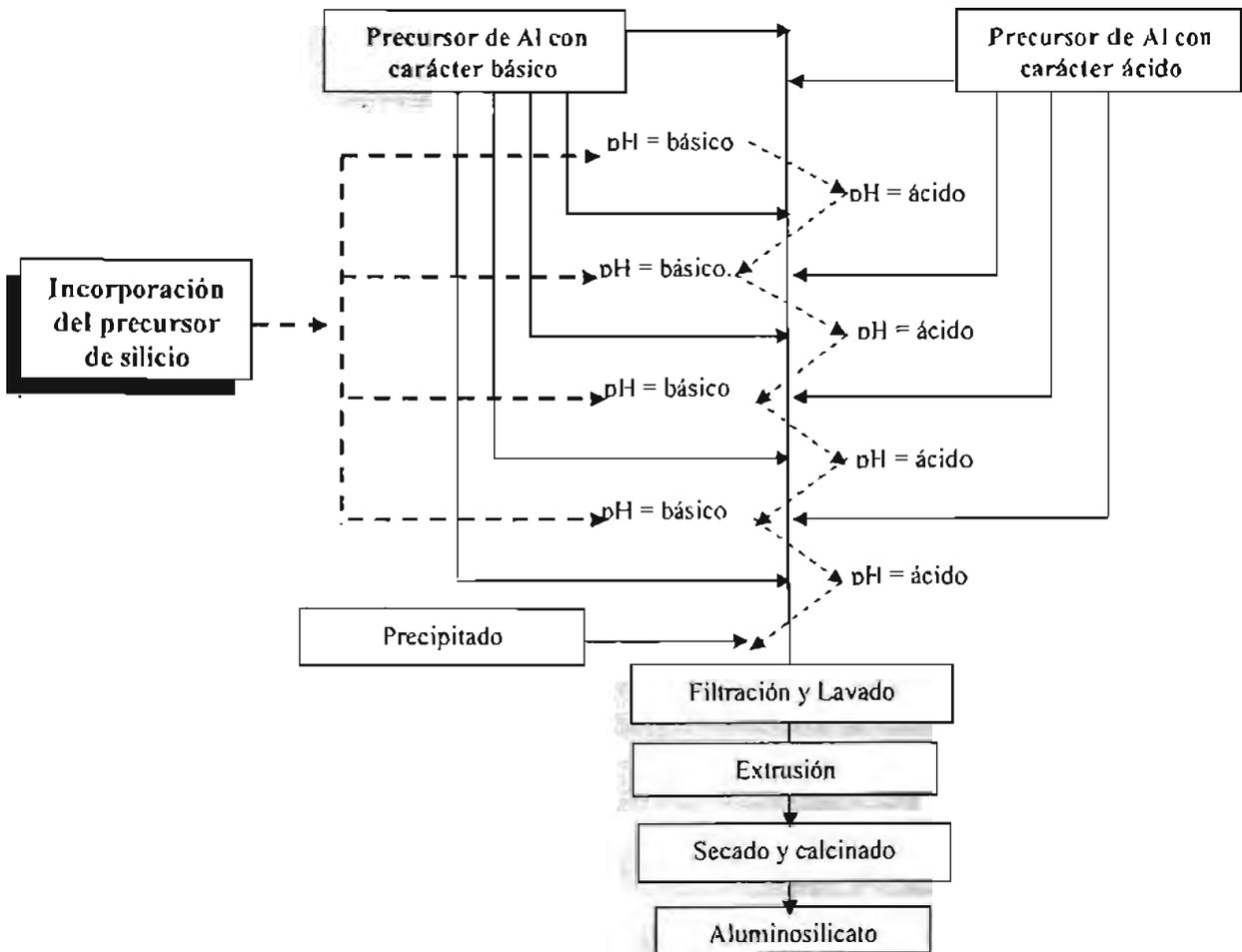
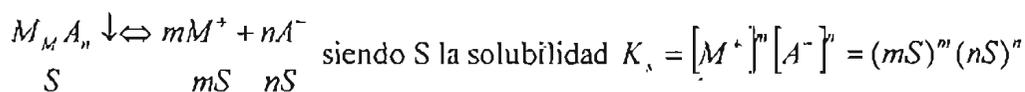


Figura 4. Método de pH para la obtención de aluminosilicatos

## 1.4 EFECTO DEL pH EN LA SOLUBILIDAD DE LOS COMPUESTOS DE ALUMINIO Y SILICIO.

Para conocer la cantidad de reactivos y los diferentes pH que se deben manejar para generar el soporte de aluminosilicato se deben analizar las curvas de solubilidad de los precursores de aluminio y sílice. Un precipitado es una sustancia que se separa como una fase sólida del seno de la solución. El precipitado puede ser cristalino o coloidal y se puede separar de la solución por filtración o por algún método físico. Se forma un precipitado si la solución se vuelve sobresaturada con una sustancia en particular. Una aplicación de este proceso es la preparación de soportes y catalizadores, esta técnica es muy importante y es usualmente la más empleada, debido a la necesidad de separar el producto después de la precipitación y retirar el gran volumen de solución que contienen sales no deseadas generadas durante el proceso. Las principales ventajas de la precipitación en la preparación de soportes y catalizadores es la posibilidad de generar materiales con mayor pureza<sup>[24,25,26]</sup>. Ya que la preparación de los aluminosilicatos mediante la oscilación de pH implica una serie de reacciones químicas en un intervalo definido, es necesario tener en consideración un manejo apropiado de los intervalos de pH para la adición de los diferentes precursores de aluminio y silicio, esto se logra mediante el análisis de las curvas de solubilidad. Cuando se tiene un sólido en presencia de una disolución en equilibrio con las especies disueltas, la cantidad o concentración del sólido contenido en la disolución determina su solubilidad expresando normalmente en g/l o mol/l. La solubilidad y el producto de solubilidad son magnitudes que miden la disolución de un precipitado. Cuando la parte soluble no disociada es pequeña y los iones no están sometido a reacciones secundarias la relación entre solubilidad y producto de solubilidad es sencilla<sup>[24,26]</sup>

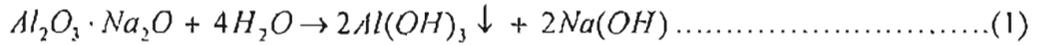


$$\text{Por tanto } S = \left( \frac{K_s}{m^m n^n} \right)^{\frac{1}{m+n}}$$

Los precursores empleados en el presente trabajo fueron: por el lado del precursor de Aluminio, Sulfato de aluminio y Aluminato de sodio, para el precursor de silicio se empleó solución de silicato de sodio. A continuación se muestra el análisis de las curvas de solubilidad para los diferentes precursores.

**1.5 PRECURSOR DE ALUMINIO CON CARÁCTER BÁSICO.**

En la reacción 1 el precursor de aluminio con carácter básico en este caso aluminato de sodio es disociado en un medio acuoso, la reacción de esta disociación se lleva mediante la generación de hidróxido de aluminio (precipitado) e hidróxido de sodio [25,26].



el hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$  se disocia y genera aniones  $AlO_2^-$



este precipitado de hidróxido de aluminio esta en equilibrio con su solución saturada, ya que el hidróxido de aluminio está en la fase sólida mientras que los iones  $AlO_2^-$  y  $H_3O^+$  están el fase disuelta, se puede escribir la constante de equilibrio como:

$$K = \frac{AlO_2^- \cdot H_3O^+}{Al(OH)_3} \dots\dots\dots(3)$$

como la actividad del sólido bajo determinadas condiciones (temperatura y concentración) es constante, también deberán ser constantes la actividad de la parte soluble no disociada y el producto de las actividades iónicas  $Al(OH)_3 = cte$  y  $AlO_2^- \cdot H_3O^+ = cte$ , por lo tanto se puede incluir una nueva constante  $K_s$  llamada producto de solubilidad y se tiene las siguientes expresiones:

$$K_{s1} = AlO_2^- \cdot H_3O^+ \dots\dots\dots(4)$$

despejando  $AlO_2^-$  de la ecuación (4) se obtiene la siguiente expresión en términos del producto de solubilidad  $AlO_2^- = \frac{K_{s1}}{H_3O^+} \dots\dots\dots(5)$

de acuerdo a la definición de pH:  $pH = -\log H_3O^+$ , y despejando  $H_3O^+$

$$H_3O^+ = 10^{-pH}$$
 Esta expresión se sustituye en la ecuación (5)

generando la siguiente expresión  $AlO_2^- = \frac{K_{s1}}{10^{-pH}}$ , en términos de solubilidad se tiene

$$S_1 = \frac{K_{s1}}{10^{-pH}} \dots\dots\dots(6)$$

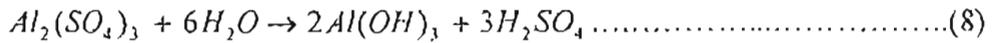
esta ecuación se representa en la Gráfica 1 (a).

Expresado en forma logarítmica se tiene la siguiente expresión:

$$\log S = \log K_{s1} + pH \dots\dots\dots(7)$$

**1.6 PRECURSOR DE ALUMINIO CON CARÁCTER ÁCIDO.**

En este caso se tiene un precursor de aluminio con carácter ácido sulfato de aluminio, la disociación se lleva mediante la separación de hidróxido de aluminio (precipitado) como se muestra en la reacción<sup>[24,26]</sup> (8)



el hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$  se disocia y genera cationes  $Al^{+3}$



de acuerdo con la constante de equilibrio se tiene:

$$K = \frac{Al^{+3} \cdot OH^{-3}}{Al(OH)_3} \dots\dots\dots(10)$$

de forma similar la actividad del sólido es constante, también deberán ser constantes la actividad de la parte soluble no disociada y el producto de las actividades iónicas por lo tanto tenemos la siguiente expresión del productos de solubilidad  $K_{s2}$ :

$$K_{s2} = Al^{+3} \cdot OH^{-3} \dots\dots\dots(11)$$

despejando  $Al^{+3}$  de la ecuación (11) se obtiene la siguiente ecuación:

$$Al^{+3} = \frac{K_{s2}}{OH^{-3}} \dots\dots\dots(12)$$

de acuerdo a la definición de pOH:  $pOH = -\log OH^-$ , despejando  $OH^-$

$$OH^- = 10^{-pOH} \text{ Ahora bien el } pOH = 14 - pH \text{ por tanto;}$$

$$OH^- = 10^{14-pH} \text{ Esta expresión se sustituye en la ecuación (12)}$$

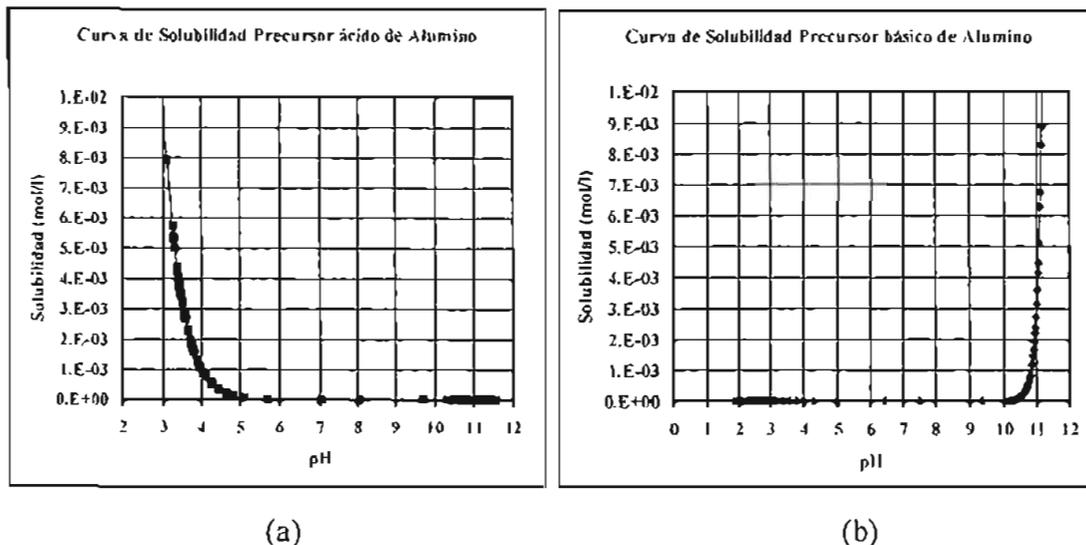
$$Al^{+3} = \frac{K_{s2}}{10^{14-pH,3}} \dots\dots\dots(13)$$

En términos de solubilidad se tiene:  $S_2 = \frac{K_{s2}}{10^{14-pH,3}} \dots\dots\dots(14)$

esta ecuación se representa en la Gráfica 1 (b).

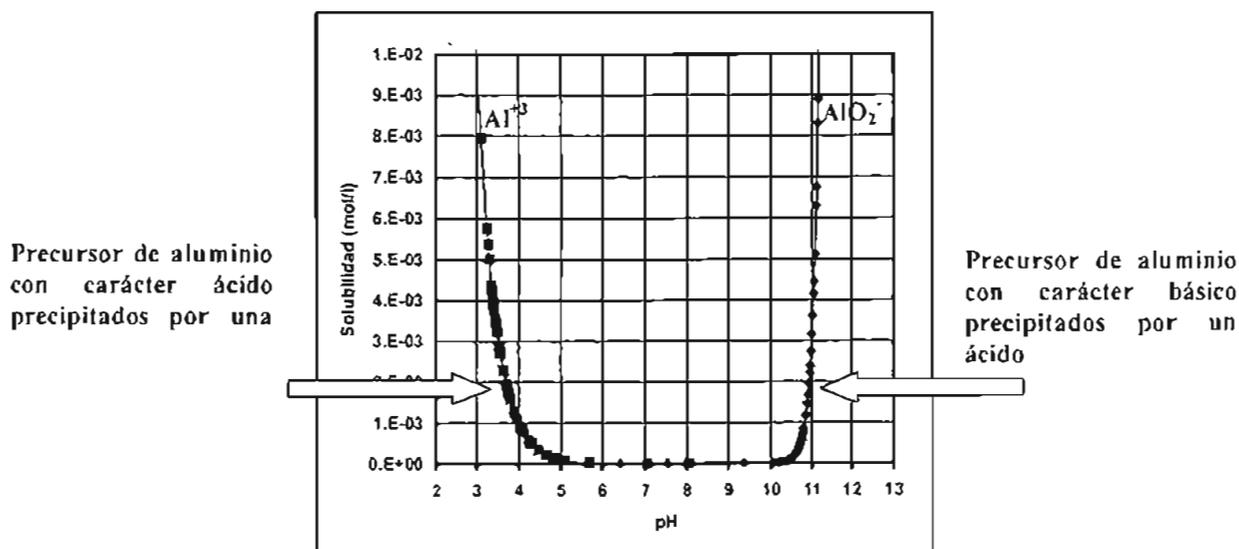
Expresado en forma logarítmica se tiene la siguiente expresión:

$$\log S_2 = \log K_{s2} - 42 + 3pH \dots\dots\dots(15)$$



Gráfica 1. Curvas de solubilidad para precursores de aluminio con carácter ácido(a) y básico(b).

El hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$  puede disociarse en aniones  $AlO_2^-$  y cationes  $Al^{3+}$  y estos llegan a precipitar en ciertos valores de pH. A fin de observar la solubilidad de los hidróxidos de aluminio resulta práctico obtener el pH de precipitación de las soluciones de aluminio que contienen las especies aniónicas con carácter básico y las especies catiónicas con carácter ácido. Como se muestra en la gráfica 2 la solución de aluminio comienza a precipitar de pH 4.5 a 5, observando este lado ácido la concentración de los iones  $Al^{3+}$  tiende a disminuir formando diferentes precipitados (Bohemita pH 8.5; Bayerita pH 10.5; Hidrargilita pH 11.5.<sup>[25,26]</sup>). Por el lado básico la disolución de aluminio comienza a precipitar a pH 10.5 obteniéndose también dichos precipitados.

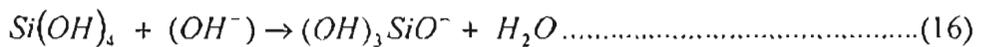


Gráfica 2. Precipitación de alúmina

**1.7 EFECTO DEL pH EN LA SOLUBILIDAD DE LA SÍLICE.**

En análisis realizados por Snell<sup>[20]</sup> para la preparación de aluminosilicatos muestra que la solubilidad de la sílice juega un papel importante en la estructura porosa del soporte. Como se ilustra en la Figura 3 la solubilidad de la sílice aumenta con valores de pH mayores de 9. Estos valores altos de pH provocan cambios en la estructura porosa. Por ejemplo Snell observó que con valores de pH de 10 a 11 la porosidad en los soporte incrementa de 0.58 a 0.73 cm<sup>3</sup>/g, y aumenta en el diámetro de poro de 80 a 300 Å. Una de las posibles causas son los efectos de solubilidad de la sílice ya que se conoce que tanto la sílice como la alúmina son altamente solubles con valores de pH mayores de 9.

Ahora bien para la solubilidad de la sílice puede ser explicado mediante el siguiente equilibrio establecido por Roller y Ervin<sup>[27]</sup>, asumiendo que la concentración de Si(OH)<sub>4</sub> no cambia con el pH y un valor de la constante de equilibrio de 10<sup>-9.8</sup>:



Se plantea el siguiente equilibrio propuesto por Alexander<sup>[27]</sup>:

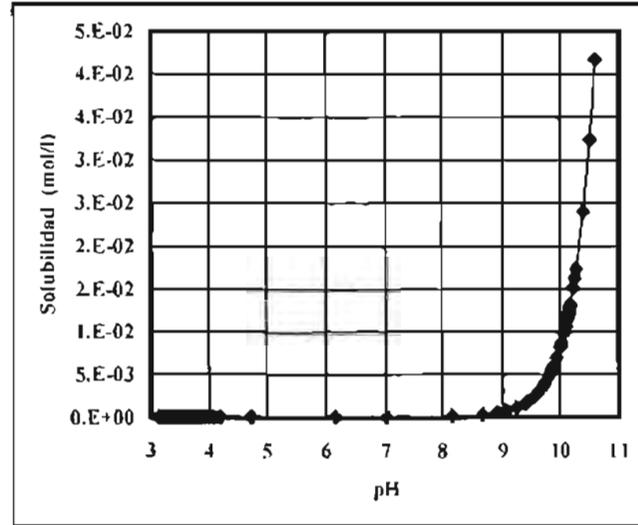
$$\frac{(H^+)[(HO)_3SiO^-]}{(Si(OH)_4)} = 10^{-9.8} \quad \text{ó} \quad \frac{(H^+)[(S_t - S_m)]}{(S_m)} = 10^{-9.8} \dots\dots\dots(17)$$

En donde S<sub>t</sub> es la Solubilidad total de la sílice incluyendo ácido silícico (monomérico) y los iones silicato en g de SiO<sub>2</sub> por 100 ml, S<sub>m</sub> es la concentración de ácido monosilícico en g de SiO<sub>2</sub> por 100 ml

$$pH - \log \left[ \frac{(S_t - S_m)}{S_m} \right] = 9.8 \dots\dots\dots(18)$$

$$S_t = S_m (1 + 10^{pH-9.8}) \dots\dots\dots(19)$$

S<sub>m</sub> fue encontrado por ser pH-independiente con un valor de 0.012%. El valor de S<sub>t</sub> se calcula con varios valores de pH. Usando la ecuación de Roller-Ervin<sup>[20]</sup>, el valor de S<sub>t</sub> fue calculado.



*Gráfica 3. Curva de solubilidad para la sílice.*

Debido a que en el método de síntesis pH-swing se manejan variaciones de pH, es importante definir los intervalos de pH en los cuales se realizará la oscilación. De acuerdo con la curvas de solubilidad de los precursores empleados con valores de pH menores a 4 existe una mayor disociación de las especies precursoras y del precipitado generado durante la oscilación, por lo que se ve afectada la estructura porosa. Estudios realizados por Snell<sup>[20]</sup> muestran que valores de pH menores a 4, promueven un incremento en el diámetro promedio de poro de 80 a 400 Å, y una disminución de área, en forma similar para valores de pH mayores de 10 la solubilidad del material sintetizado afecta las propiedades texturales incrementando un mayor contenido de macroporos y disminución de área. Los valores de pH que se emplearan en la síntesis de los soportes y catalizadores serán: para el lado ácido de la oscilación será un pH de 4 y el lado básico un pH de 10.

El número de oscilaciones fue establecida de acuerdo con los estudios realizados por Tono<sup>[7]</sup>, él observó que al incrementar el número de oscilaciones hay una disminución de área y un incremento en el tamaño de poro lo que ocasiona una baja resistencia mecánica del material, por ejemplo para una sola oscilación reportó un área de 318 m<sup>2</sup>/g con diámetros de poro de 59 Å y volúmenes de poro de 0.54 cm<sup>3</sup>/g, para un número de cinco oscilaciones encontró una disminución del área a 285 m<sup>2</sup>/g, diámetros de poro de 130 Å y volúmenes de poro de 0.80 cm<sup>3</sup>/g.

En nuestro caso de estudio se realizó en 4 oscilaciones con el fin de obtener áreas y distribución de por en los intervalos deseados.



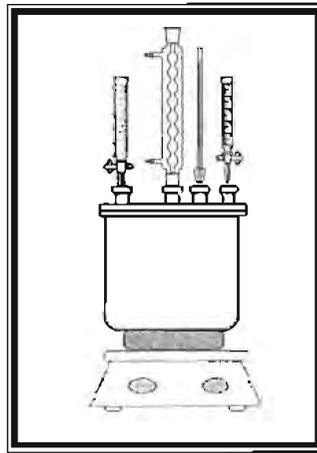
# **CAPÍTULO 2**

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## 2.1 PREPARACIÓN DE SOPORTES $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ MEDIANTE EL MÉTODO DE OSCILACIÓN DE pH.

Se prepararon soportes con un contenido del 10% $\text{SiO}_2$  y 90% $\text{Al}_2\text{O}_3$  de acuerdo con las siguientes condiciones de síntesis.

- Los precursores de aluminio empleados para las síntesis de los soportes fueron: aluminato de sodio  $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , sulfato de aluminio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . El precursor de silicio es: ortosilicato de sodio  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ .
- El sistema de reacción consta de un recipiente de vidrio con capacidad para 1000ml y está provisto con una chaqueta de calentamiento, un sistema de condensación y entradas para la adición de los reactivos mediante buretas, la agitación se realiza mediante parrillas de agitación



*Figura 5. Sistema de reacción de vidrio para la síntesis de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$*

- En la Figura 6 se muestra el diagrama de flujo para la síntesis del soporte empleando el método pH-swing. Los precursores de aluminio con carácter básico (aluminato de sodio  $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) y el precursor de silicio (ortosilicato de sodio  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) son llevados hasta un valor de  $\text{pH}=4$  mediante la adición de una solución que contenga un precursor de aluminio con carácter ácido ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), para pasar al valor básico se adicionará el precursor de aluminio y silicio hasta un valor de  $\text{pH}$  de 10, el número de oscilaciones fue de 4
- En la primera etapa de este trabajo se analiza el efecto de los tiempos de añejamiento en cada oscilación (10, 20 y 30 minutos) después de realizar esta etapa, se procede a la selección del mejor tiempo y se procede a realizar la síntesis pero ahora variando los tiempos de añejamiento del producto final (1, 12 y 24 horas). La temperatura de síntesis fue de  $70^\circ\text{C}$ .

- e) Después de realizar las oscilaciones el precipitado generado es separado mediante filtración el material retenido es lavado con una solución de carbonato de amonio y agua, esto sirve para reducir el contenido de sodio y aniones presentes, el material es secado a 120°C con una rapidez de calentamiento de 1°C/min hasta reducir la cantidad de agua en un 80%p.
- f) En este estudio se realiza la extrusión de los catalizadores empleando dos agentes peptizantes ácido acético y ácido nítrico permitiendo así generar un material con características fáciles de extruir. El material es calcinado a 550°C durante 2 hrs.

La nomenclatura empleada para cada soporte queda de la siguiente manera:

*ASA* = Aluminosilicato amorfo

*[Ac ó N]* = Agente peptizante para la extrusión: Ac (ácido acético) ó N (ácido nítrico)

Así se tiene la combinación *ASA-Ac* que equivale a aluminosilicato amorfo peptizado con ácido acético ó *ASA-N* aluminosilicato amorfo peptizado con ácido nítrico.

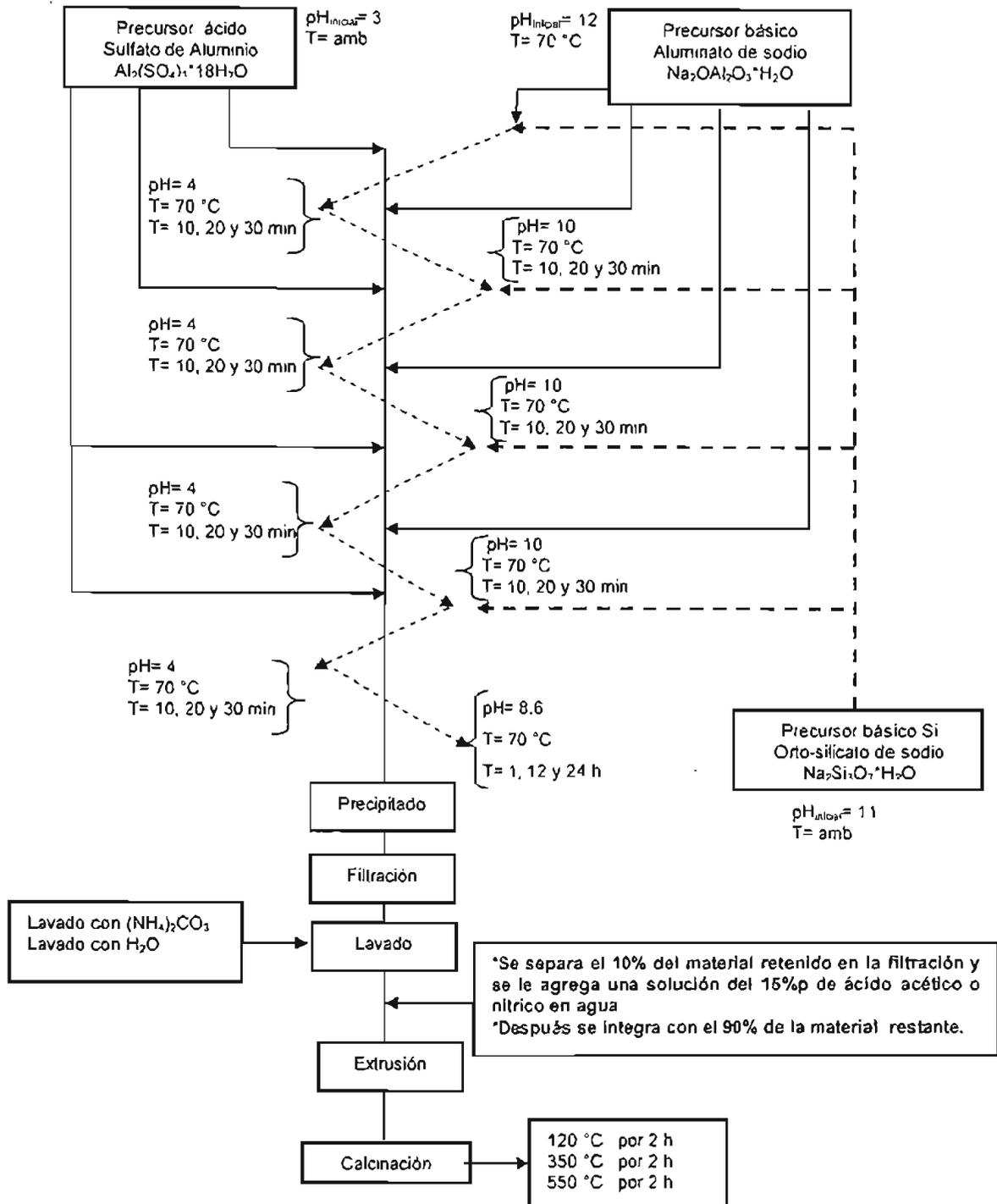


Figura 6. Síntesis de aluminosilicatos amorfos mediante el método de pH Swing

Dentro de este estudio se explora la alternativa de integrar los precursores de la fase activa Ni y Mo durante la síntesis del soporte. La integración se realizó mediante dos métodos. El primero consistió en preparar una solución que contengan los precursores de los metales Ni y Mo, la cual será integrada del lado ácido durante la síntesis del soporte, el segundo método consistió en integrar los precursores de los metales Ni y Mo en forma separada, es decir en el lado ácido se integra una solución con el precursor Mo y en el lado básico la solución con el precursor de Ni.

## 2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CON INTEGRACIÓN DE LA FASE ACTIVA MEDIANTE UNA SOLUCIÓN SIMULTÁNEA DE NiMo.

Para este método de integración las condiciones de síntesis fueron las siguientes:

- Los precursores de aluminio empleados para las síntesis de los catalizadores fueron: aluminato de sodio Na<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O, sulfato de aluminio Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*18H<sub>2</sub>O. El precursor de silicio es: ortosilicato de sodio Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>\*H<sub>2</sub>O.
- Los precursores de Ni y Mo utilizados son: nitrato de níquel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\* 6H<sub>2</sub>O y heptamolibdato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>\*4H<sub>2</sub>O.
- Se manejaron diferentes cantidades de los precursores de Mo y Ni con el fin de obtener contenidos de 30%p, 15 %p y 10 %p de MoO<sub>3</sub>
- Los compuestos de aluminato de sodio (Na<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O) y ortosilicato de sodio (Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>\*H<sub>2</sub>O) son llevados hasta un valor de pH=4 mediante la adición del sulfato de aluminio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*18H<sub>2</sub>O) pero en esta ocasión se adiciona la solución con los precursores de NiMo (ver Figura 7), se decidió realizar la integración en este lado del swing por que el precursor del soporte al encontrarse en un medio ácido tiende a cargarse positivamente y los aniones Mo se depositan, para pasar al valor básico se adicionara el precursor de aluminio y silicio hasta un valor de pH de 10, los tiempos de permanencia en cada valor de pH y tiempo de añejamiento fueron establecidos de acuerdo al análisis realizado en la síntesis del soporte, para saber la cantidad de la solución impregnante es necesario determinar el volumen de poro experimental esto se realiza agregando una cierta cantidad de agua por gramo de soporte de referencia en este caso serán los generados en la síntesis del soporte. La temperatura de síntesis fue de 70°C.

- e) Después de realizar las oscilaciones el óxido generado es separado mediante filtración, el material retenido es lavado con una solución de carbonato de amonio y agua, posteriormente es secado a 120°C (1°/min) hasta tener una eliminación de agua del 80%p. Se realiza la extrusión de los catalizadores empleando los dos agentes peptizante ácido acético y ácido nítrico.
- f) La temperatura de calcinación (550°C) se asignó de acuerdo al análisis de DTA y TGA para saber si se forma la fase  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y las fases oxidadas de la parte activa ver apéndice A

La nomenclatura empleada para cada catalizador queda de la siguiente manera:

“ASA-*x*-SI-*Ac* ó *N*” donde:

ASA = Aluminosilicato amorfo

*x* = Contenido de Mo (10, 15 y 30%p  $\text{MoO}_3$ )

SI = Solución simultánea que contiene las especies Mo y Ni

*Ac* ó *N* = Agente peptizante para la extrusión: Ac (Ácido acético) ó N (Ácido nítrico)

Por ejemplo se tiene la combinación “ASA-10-SI-Ac” que equivale a aluminosilicato amorfo con 10 % de  $\text{MoO}_3$ , con la integración de la parte activa mediante una solución simultánea NiMo, peptizado con ácido acético.

En la Tabla 2 se muestran los diferentes catalizadores a sintetizar con el método de oscilación de pH haciendo la integración de los metales NiMo mediante una solución de ambas especies.

*Tabla 2 Composición química teórica para los catalizadores que serán sintetizados con el método de oscilación de pH y la integración de la fase activa mediante la solución NiMo.*

catalizador	$\text{MoO}_3$ [%p]	NiO [%p]	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [%p]	$\text{SiO}_2$ [%p]
<b>Peptización con Ácido Acético</b>				
ASA-Ac			90.0	10.0
ASA-10-SI-Ac	10	2.1	80.0	7.9
ASA-15-SI-Ac	15	3.1	74.5	7.4
ASA-30-SI-Ac	30	6.2	58.0	5.7
<b>Peptización con Ácido Nítrico</b>				
ASA-N			90.0	10.0
ASA-10-SI-N	10	2.1	80.0	7.9
ASA-15-SI-N	15	3.1	74.5	7.4
ASA-30-SI-N	30	6.2	58	5.7

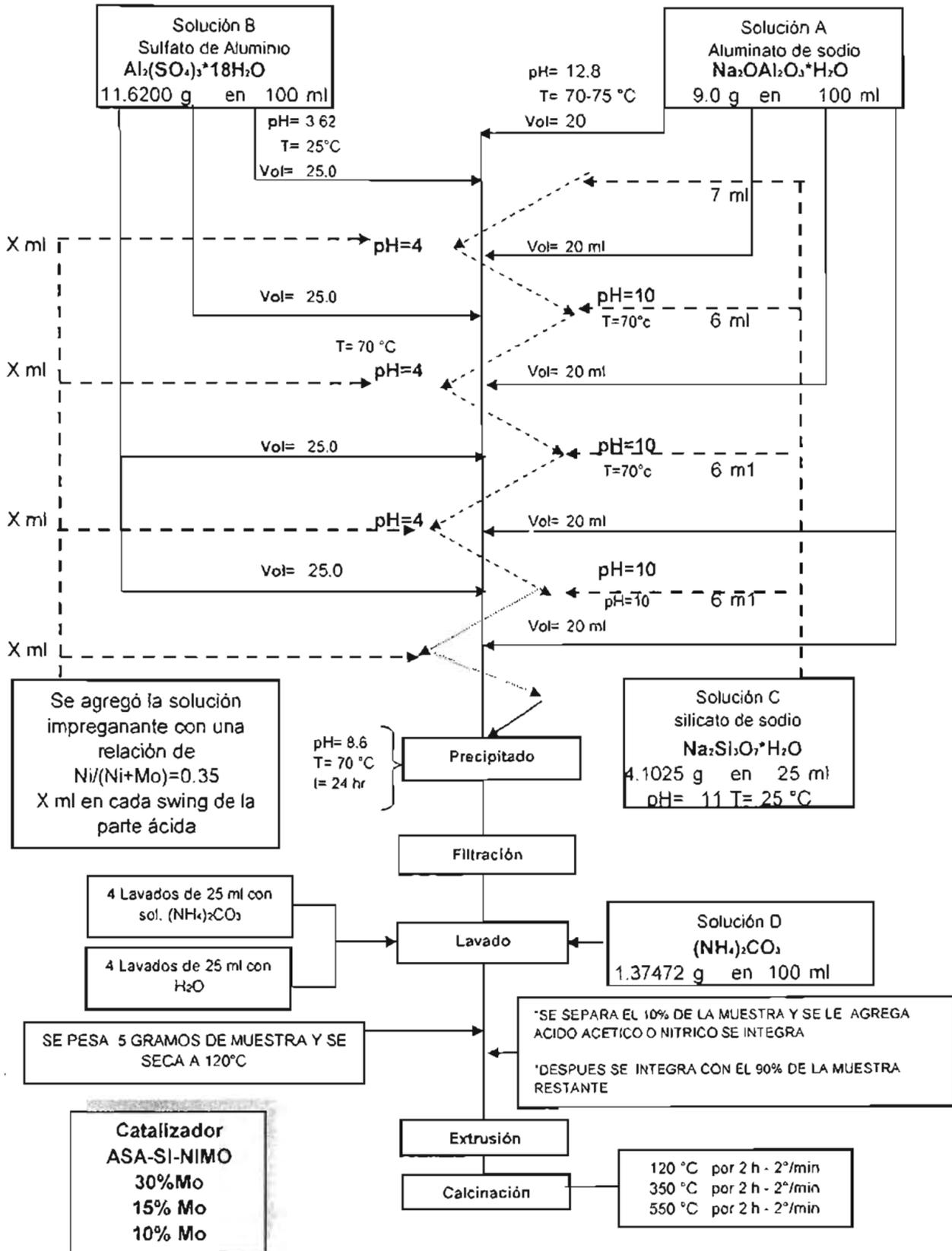


Figura 7. Método de preparación por pH-Swing con integración de la fase activa mediante una solución NiMo

### 2.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CON INTEGRACIÓN DE LA FASE ACTIVA MEDIANTE SOLUCIONES SEPARADAS DE Ni y Mo.

La segunda forma de integración de la parte activa se realizó por soluciones separadas de los precursores de la fase metálica Ni y Mo es decir se prepararon dos soluciones una que contenía la sal precursora de molibdeno y otra solución que contenía el precursor Ni, la relación molar entre Ni/(Ni+Mo) fue de 0.35 y al igual que el sistema anterior se manejaron diferentes cantidades de los precursores de Mo y Ni con el fin de obtener contenidos del 30%p, 15 %p y 10 %p de MoO<sub>3</sub>, esta forma de agregar la fase activa se puede apreciar en la Figura 8.

- a) Los reactivos empleados fueron:
  - a. Los precursores de aluminio: aluminato de sodio Na<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O, sulfato de aluminio Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*18H<sub>2</sub>O.
  - b. El precursor de silicio: ortosilicato de sodio Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>\*H<sub>2</sub>O.
  - c. Los precursores de Ni y Mo: Nitrato de Níquel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\* 6H<sub>2</sub>O y heptamolibdato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>\*4H<sub>2</sub>O.
- b) Los compuestos de aluminato de sodio (Na<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O) y ortosilicato de sodio (Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>\*H<sub>2</sub>O) son llevados hasta un valor de pH=4 mediante la adición del sulfato de aluminio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*18H<sub>2</sub>O) la integración del precursor de Mo se realiza en esta etapa y de igual manera para pasar al valor básico se adicionará el precursor de aluminio y silicio hasta un valor de pH de 10 en esta oscilación es adicionada la solución de Ni debido a que la superficie del soporte en un medio básico se carga negativamente y los cationes de Ni son depositados favorablemente en el soporte, los tiempos de permanencia en cada valor de pH y tiempo de añejamiento estarán establecidos de acuerdo al análisis realizado en la síntesis del soporte, la temperatura de la síntesis es de 70°C.
- c) Después de realizar las oscilaciones el material generado es separado mediante filtración, el material retenido es lavado con una solución de carbonato de amonio y agua, esto sirve para reducir el contenido de sodio y aniones presentes, el material es secado a 120°C con una rapidez de calentamiento de un 1°C/min hasta tener un mínimo de agua del 20%p. Se realiza la extrusión de los catalizadores empleando los dos agentes peptizante para la extrusión (ácido acético y ácido nítrico). Para seleccionar la temperatura de calcinación se realizó el análisis de TGA y DTA para saber si se forma la fase SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las fases oxidadas de la parte activa (apéndice A)

La nomenclatura empleada para cada catalizador queda de la siguiente manera:

“ASA-[x]-SI-[Ac ó N]” donde:

ASA = Aluminosilicato amorfo

[x] = Contenido de MoO<sub>3</sub>

SS = Solución separadas que contiene las especies Mo y Ni

[Ac ó N] = Agente peptizante para la extrusión: Ac (Ácido acético) ó N (Ácido nítrico)

Así por ejemplo se tiene la combinación “ASA-10-SS-Ac” que equivale a aluminosilicato amorfo con 10 % de MoO<sub>3</sub>, con la integración de la parte activa mediante soluciones separadas de Ni y Mo, peptizado con ácido acético.

En la Tabla 2 se muestran los diferentes catalizadores sintetizados con el método de oscilación de pH haciendo la integración de los metales NiMo mediante soluciones separadas de Ni y Mo.

**Tabla 3** Composición química teórica para los catalizadores que serán sintetizados con el método de oscilación de pH y la integración de la fase activa mediante soluciones separadas de Ni y Mo

Catalizador	MoO <sub>3</sub> [%p]	NiO [%p]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%p]	SiO <sub>2</sub> [%p]
<b>Peptización con Ácido Acético</b>				
ASA-Ac			90.0	10.0
ASA-10-SS-Ac	10	2.1	80.0	7.9
ASA-15-SS-Ac	15	3.1	74.5	7.4
ASA-30-SS-Ac	30	6.2	58.0	5.7
<b>Peptización con Ácido Nítrico</b>				
ASA-N			90.0	10
ASA-10-SS-N	10	2.1	80.0	7.9
ASA-15-SS-N	15	3.1	74.5	7.4
ASA-30-SS-N	30	6.2	58.0	5.7

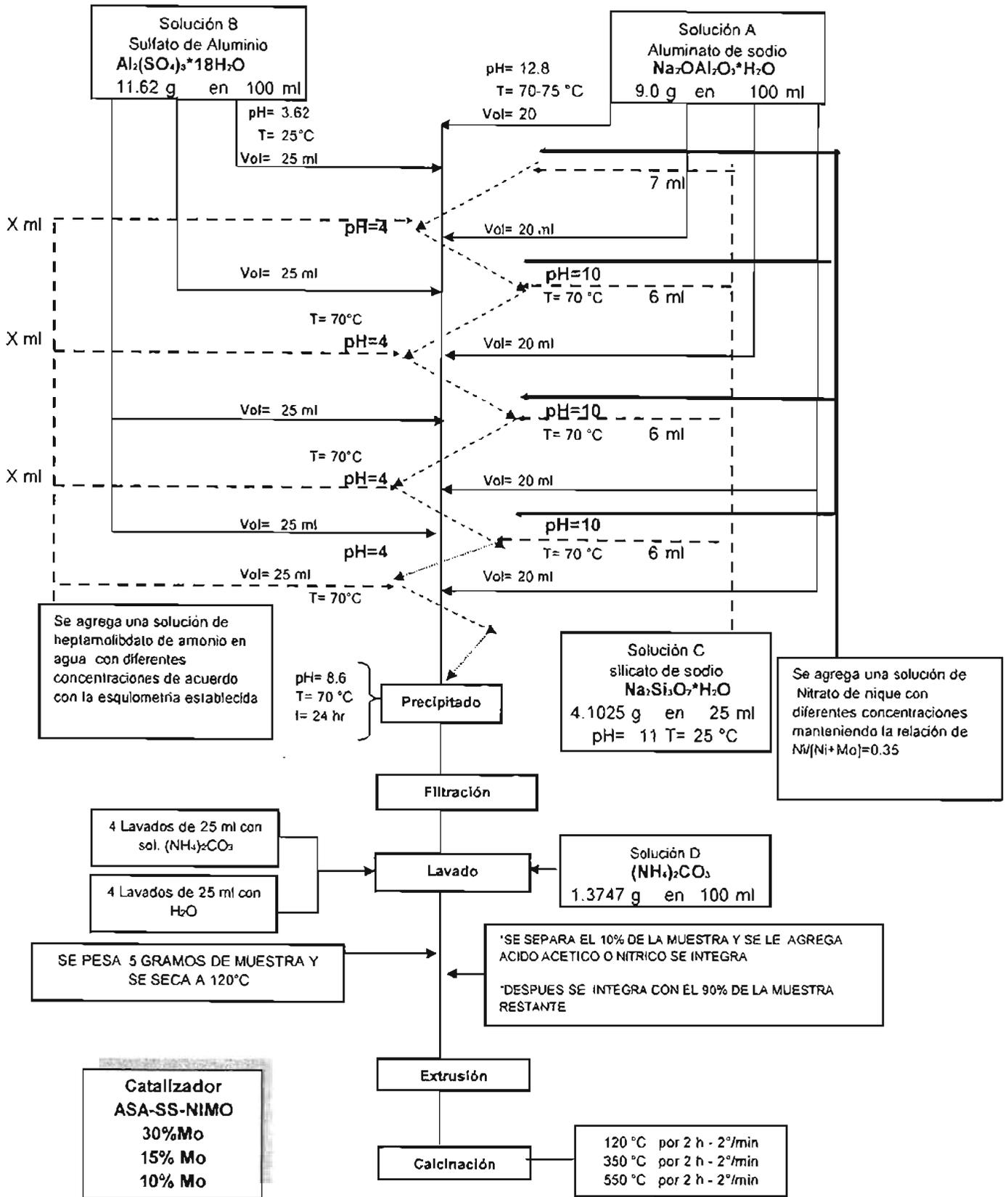


Figura 8 . Método de preparación por pH-Swing con integración de la fase activa mediante soluciones separadas de Ni y Mo.

## 2.4 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.

Este método se lleva a cabo adsorbiendo una molécula sonda como el N<sub>2</sub> sobre el sólido recién activado (desgasificado) con el fin de lograr la saturación de la superficie y el llenado de todos los poros, de manera tal que se llegue a la construcción de la isoterma de adsorción (generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera). El estudio detallado de la isoterma es una tarea fundamental para comprender las propiedades texturales del catalizador. No todos los sólidos tienen la misma textura y comportamiento, y es por ello que reflejan diferentes formas de isotermas de adsorción. Los sólidos se clasifican en microsporos ( $d < 20 \text{ \AA}$ ), mesoporos ( $20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$ ) y macroporos ( $d > 500 \text{ \AA}$ ) según la IUPAC<sup>[29]</sup>

Una característica textural de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico es el área superficial. Cuando esta área se da entre la masa del catalizador, se le nombra área específica. El cálculo del área específica para materiales sólidos se realiza con base en el volumen del gas adsorbido que corresponde a una capa monomolecular. El punto de partida del método es una isoterma de adsorción física de un gas sobre el sólido. La interpretación de los resultados experimentales en el trazo de la isoterma se realiza generalmente a través del procedimiento ideado por Brunauer, Emmet y Teller, conocido como método de BET, en el cual se supone que la adsorción es física en multicapas y que las fuerzas de interacción entre moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables por la condensación de vapores. El método BET está basado en las propiedades que tienen las moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de las moléculas del gas en las cercanías de la superficie del sólido, sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interfase entre el gas y el sólido, dicho fenómeno ha recibido el nombre de adsorción<sup>[30,31,32]</sup>. La ecuación para la isoterma de BET es la siguiente:

Donde:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{C V_m P_0} \dots\dots\dots(20)$$

P = Presión del gas adsorbido (adsorbato) [mmHg]

P<sub>0</sub> = Presión de saturación del gas adsorbato [mmHg]

V<sub>n</sub> = Volumen del gas adsorbido a condiciones SPT

V<sub>m</sub> = Volumen del N<sub>2</sub> que corresponde a la formación de una monocapa completa.

C = Constante K<sub>1</sub>/K

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

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

El área superficial del sólido se determina graficando el primer término de la ecuación BET en función del inverso de la presión relativa, obteniéndose así una línea recta de cuya pendiente e intersección se determina tanto el valor de la monocapa ( $V_m$ ) como la constante  $C$ .

$$I = \frac{1}{V_m C} \dots\dots\dots(21)$$

$$m = \frac{C-1}{V_m C} \dots\dots\dots(22)$$

De donde se puede calcular el valor  $V_m$ :  $V_m = \frac{1}{1+m}$

Este valor se utiliza para calcular el área específica del sólido por medio de la siguiente ecuación:

$$S[m^2/g] = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \dots\dots\dots(23)$$

Donde

$\sigma$  = Área transversal de la molécula de nitrógeno ( $16.2 \cdot 10^{-20}$  m<sup>2</sup>/molécula)

$N_a$  = Número de Avogrado ( $6.023 \cdot 10^{23}$  moléculas/mol)

$V_m$  = Volumen de una monocapa completa de N<sub>2</sub> (ml/g)

$V$  = Volumen molar de gas adsorbido a STP (22414 ml/mol)

Sustituyendo el valor de  $\sigma$  para el nitrógeno,  $N_a$ ,  $V$  y el volumen de la monocapa  $V_m$  calculando por

la ecuación (4), la ecuación anterior se reduce a:<sup>[12]</sup>  $S[m^2/g] = \frac{4.36}{1+m}$

El volumen total de poros también es determinado a partir del volumen adsorbido a la máxima presión. Vol. Total de poros = Vol. Adsorbido (P/Po max). La determinación de área específica (área superficial), calculado por el método BET usado la adsorción de nitrógeno se realizó en un equipo Digisorb ASAP 2405 de Micrometrics Instruments.

## 2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Puesto que aun los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfieran constructivamente sería más pequeña, sino existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal está dada por la expresión de Bragg.  $2d \sin \theta = n\lambda$  esta ecuación

permite conocer el ángulo de difracción  $\theta_{hkl}$  en términos de la longitud de onda y la distancia interplanar  $d_{hkl}$  de la familia de planos hkl.

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado; los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren constructiva o destructivamente, dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo. Además, el poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos x depende de su número de electrones. Por tanto, la posición de los haces difractados por un cristal sólo depende también del tamaño y de la forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de éstos en la unidad repetitiva o celdilla unitaria. Por consiguiente, no existen dos sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción, si se toma en cuenta tanto la dirección como la intensidad de todos los rayos difractados<sup>[33,34]</sup>.

Todos los difractogramas de rayos-X se registraron con un aparato Siemens D 500 adaptado con monocromador de haz secundario para radiación  $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$  (K se elimina por medio del software diffrac 3.0). Al realizarse la identificación de las distancias interplanares obtenidas experimentalmente, se efectúa una comparación con estándares establecidos (Joint Comité of Powder Diffraction Estándar (JCPDS)), al encontrarse una similitud completa de los valores obtenidos con la base de datos, se realiza una identificación completa del compuesto o compuestos que constituyen la muestra.

## 2.6 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y GRAVIMETRICO.

El análisis termogravimétrico es una técnica en la cual se registra la variación de peso de la muestra al incrementar la temperatura de la misma. El cambio de peso puede ser registrado en forma continua y ser graficado en función de la temperatura. Las variaciones de peso son resultado de la ruptura y/o formación de diversos enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas.<sup>[34,35,36]</sup>

El intervalo de temperatura utilizado en este análisis, se hizo desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, realizado el estudio en atmósfera de aire. La pérdida de pesos depende de diversos factores como tamaño de la muestra, la atmósfera del experimento y velocidad de calentamiento, entre otros.

El comportamiento de pérdida en peso de la muestra se analizó en un aparato termogravimétrico TGA-DTA 7/Dx Perkin Elmer a una velocidad de calentamiento constante ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) en flujo de nitrógeno o aire ( $10\text{ cm}^3/\text{min}$ ).

## 2.7 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

La reducción a temperatura programada es una técnica desarrollada para caracterizar químicamente a catalizadores con cierto contenido metálico permitiendo conocer el grado y dificultad de reducción de los sitios metálicos en cuestión. El análisis TPR fue realizado en un sistema automatizado ISRI RIG-100. La cantidad de muestra empleada fue de 0.05 g para cada medición se agregó en un reactor de cuarzo y se paso una mezcla de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (48%vol  $\text{H}_2$ ) con un flujo de 25 ml/min. Posteriormente se incrementó la temperatura con una rapidez de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $1000^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo por 60 min. El efluente gaseoso fue pasado a través de una "zeocell" a  $100^{\circ}\text{C}$  para remover el agua producida durante la reducción. La señal fue registrada mediante un detector de conductividad térmica durante toda la etapa de reducción.

## 2.8. REFLECTANCIA DIFUSA UV-vis

Cuando la radiación electromagnética de las regiones ultravioleta y visible atraviesa un compuesto que posee enlaces múltiples, parte de la misma absorbe usualmente la sustancia o el material. La cantidad de radiación absorbida depende de la longitud de onda de la estructura del compuesto. La absorción la ocasiona la sustracción de energía del haz lumínico cuando los electrones de los orbitales de baja energía son excitados para ascender a orbitales de mayor energía. Las mediciones se realizaron en un Espectrofotómetro Cary 500 scan, con una esfera integrante los espectros fueron a analizados de 200 2500 nm.

## 2.9 RESISTENCIA MECÁNICA.

Este método determina el promedio de resistencia a la compresión que tiene el soporte o catalizador antes de sufrir alguna fractura. Lo que se mide en estas pruebas es la resistencia de los soportes a una fuerza de compresión, la cual se realizó con un método que es aplicable a formas regulares de catalizadores, como tabletas y esferas; la materia granular y otras formas irregulares son excluidas. La resistencia a la fractura se determina en los catalizadores a lo largo de su eje y también en el sentido del diámetro. El intervalo de medición al que se somete esta entre 0 y 50 lbf (0 a 220N).

El objetivo primordial de este método es proporcionar información acerca de la consistencia del catalizador para retener su integridad física durante su uso. El cálculo de la resistencia mecánica promedio del catalizador se realiza después de haber medido la longitud y su resistencia a la compresión. Para determinar esta propiedad se usó un equipo Precise Theorobot modelo KA300PB de KYOWA SEIKO Co.Ltd.

## 2.10 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La microscopia electrónica de barrido es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable. El equipo está capacitado para obtener buenas imágenes a bajo potencial, lo que permite en algunos casos (ciertas muestras biológicas, polímeros, materiales cerámicos, etc.) no tener que realizar pretratamiento de las muestras. Se trata de un equipo que es útil para el estudio de muestras típicas en ingeniería (materiales, circuitos, etc.) y de muestras de origen biológico o mineral.

El microscopio electrónico de barrido ambiental utilizado en la caracterización de los catalizadores fue un Philips modelo XL30 ESEM equipo utilizado para coleccionar la microestructura con su composición química elemental hasta en regiones a 0.5 micrometros.

Este tipo de equipo permite realizar observaciones en 3 modos distintos:

- Alto vacío, como un scanning convencional.
- Bajo vacío, soportando una presión de máximo 2 Torr.
- Presión ambiental, resistiendo una presión máxima de 50 Torr.

El microscopio se denomina «ambiental» debido a que la muestra se encuentra dentro de la cámara a temperatura ambiental.



# **CAPÍTULO 3**

## **RESULTADOS**

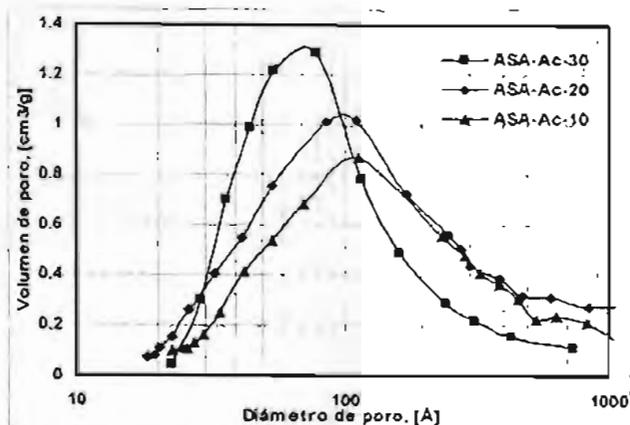
### 3.1 PROPIEDADES TEXTURALES DE SOPORTES $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la Tabla 4 se muestran las propiedades texturales los soportes sintetizados con diferentes tiempos de maduración en la etapa de oscilación, las propiedades fueron determinadas mediante la adsorción de nitrógeno (método BET). Se observa que los soportes ASA-Ac (aluminosilicato peptizados con ácido acético) sintetizados con tiempos de maduración en la etapa de oscilación de 10, 20 y 30 minutos presentan un incremento en la resistencia mecánica del soporte del 72%, al variar este parámetro se generan tamaños de poros entre 20 a 100 Å. Otra propiedad textural que se ve modificada al variar estos tiempos es el área específica del soporte la cual se incrementa en un 11% (267  $\text{m}^2/\text{g}$  hasta 303  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

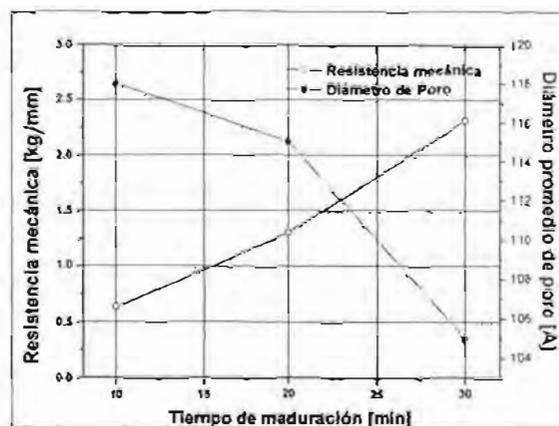
*Tabla 4. Propiedades texturales y mecánicas de los soportes ASA-Ac preparados con diferentes tiempos de maduración en la etapa de oscilación.*

Soporte	ASA-Ac-10	ASA-Ac-20	ASA-Ac-30
Forma	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica
Método de preparación	pH-Swing	pH-Swing	pH-Swing
Área específica [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	267	293	303
Volumen de poro [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	0.793	0.9718	1.16
Diámetro promedio de poro, [Å]	118	115	105
Distribución del volumen de poro [% vol]			
<20 Å	3.0	2.5	1.0
20-100 Å	17.5	28.3	43.1
100-200 Å	48.2	36.8	25.7
200-500 Å	15.0	17.5	16.9
>500 Å	16.3	14.9	13.3
Resistencia mecánica [ $\text{kg}/\text{mm}$ ]	0.637	1.303	2.310
Tiempo de maduración en la oscilación [min]	10	20	30
Tiempo de maduración del soporte final [h]	1	1	1

En la Figura 9(a) se muestran las distribuciones de poro con diferentes tiempo de maduración en la etapa de la oscilación, en la Figura 9(b) se presenta el comportamiento de la resistencia mecánica con respecto al tiempo de maduración.



9(a)



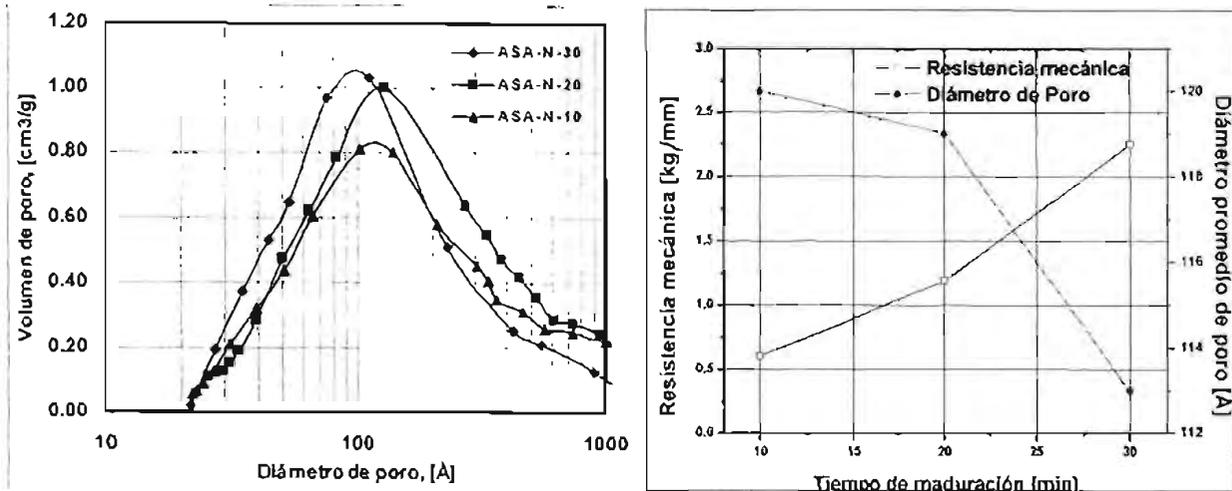
9(b)

Figura 9(a) Gráfica de distribución de poro para los soportes ASA-Ac preparados con diferentes tiempos de maduración en la oscilación. 9(b) Resistencia mecánica con diferentes tiempos de maduración en la oscilación ASA-Ac.

Para el caso de los soportes ASA-N peptizados con ácido nítrico se encuentran resultados similares con respecto a los soporte ASA-Ac. La determinación de las propiedades texturales muestra que al incrementar los tiempos de maduración en la etapa de oscilación la resistencia mecánica se incrementa en un 80% (2.251 kg/mm). En la Tabla 5 y Figura 10 se observan las comparaciones de los soportes peptizados con ácido nítrico con diferentes tiempos de maduración.

Tabla 5. Propiedades texturales y mecánicas de los soportes ASA-N preparados con diferentes tiempos de maduración en la etapa de oscilación.

Soporte	ASA-N-10	ASA-N-20	ASA-N-30
Forma	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica
Método de preparación	pH-Swing	pH-Swing	pH-Swing
Área específica [m <sup>2</sup> /g]	237	293	300
Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]	0.70	0.922	0.996
Diámetro promedio de poro, [Å]	120	119	113
Distribución del volumen de poro [% vol]			
<20 Å	0.25	0.93	1.3
20-100 Å	20.67	36.82	40.68
100-200 Å	46.1	35.21	37.04
200-500 Å	16.94	14.32	12.51
>500 Å	16.03	12.72	8.46
Resistencia mecánica [kg/mm]	0.605	1.189	2.251
Tiempo de añejamiento en la oscilación [min]	10	20	30
Tiempo de maduración del soporte final [h]	1	1	1



10(a)

10(b)

*Figura 10(a) Gráfica de distribución de poro para los soportes ASA-N preparados con diferentes tiempo de maduración en la oscilación. 10(b) Resistencia mecánica con diferentes tiempos de maduración en la oscilación ASA-Ac*

Para ambos casos se observa que el tiempo de maduración de 30 minutos en cada etapa de oscilación genera un incremento en la resistencia mecánica del soporte pero se presenta una disminución en el diámetro de poro promedio y el área específica se incrementa. La resistencia mecánica requerida en los soportes se logro con tiempos de 30 min, se incremento en un 60% este valor con respecto a valores de soporte comercial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  que para el proceso de hidrodesintegración presenta valores de 1.35 a 1.8  $\text{kg/mm}$ , por lo cual ya no se realizo tiempos mayores de 30 min aunque no hay que descartar este punto para futuros análisis.

Una vez establecido el tiempo de maduración en las etapas de oscilación (30 minutos) se procedió a realizar al análisis de los tiempos de maduración de los soportes después de la oscilación.

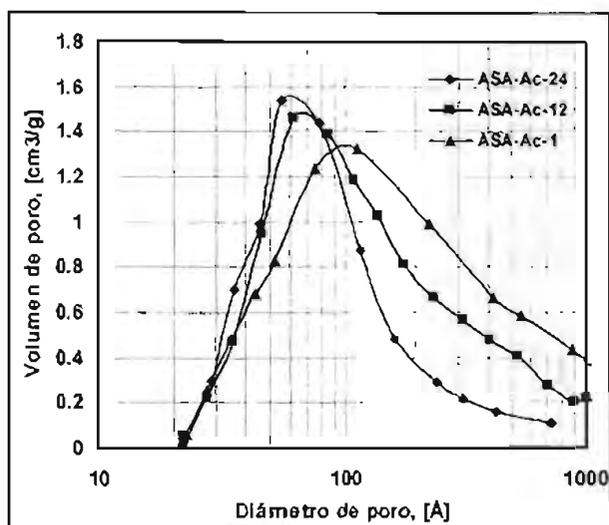
Se realizó el análisis con diferentes tiempos de maduración de 1, 12 y 24 horas en la etapa final del soporte, esta variación se efectuó manteniendo fijo el tiempo de maduración en la etapa de oscilación de 30 minutos, de igual forma que en el análisis anterior se realizaron las petizaciones con ácido acético y ácido nítrico.

Los resultados obtenidos para los soportes ASA-Ac y ASA-N se muestran en las Tablas 6 y 7 el efecto que se observa al variar los tiempos de maduración en la etapa final del soporte fue un incremento en la resistencia mecánica del 25 y 20% (3.1 y 2.81  $\text{kg/mm}$ ) para ambas peptizaciones con ácido acético y ácido nítrico. También se observa un incremento en el área

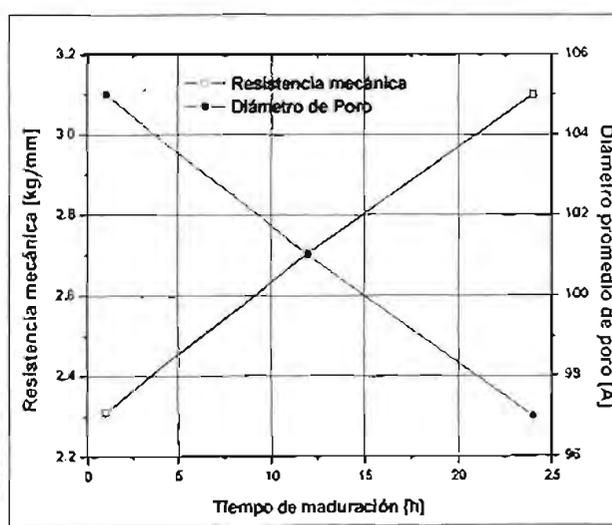
específica del 21 y 14% (383 y 351 m<sup>2</sup>/g), este análisis se hace con respecto a los tiempos de maduración de 24 horas. En las Figuras 11 y 12 se muestran la distribución de poro y resistencia mecánica a diferentes tiempos de maduración para ambos soportes.

*Tabla 6. Propiedades texturales y mecánicas de los soportes ASA-Ac preparados con diferentes tiempos de maduración en la etapa final del precipitado.*

Soporte	ASA-Ac-1	ASA-Ac-12	ASA-Ac-24
Forma	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica
Método de preparación	pH-Swing	pH-Swing	pH-Swing
Área específica [m <sup>2</sup> /g]	301	342	383
Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]	1.16	1.12	1.18
Diámetro promedio de poro, [Å]	105	101	97
Distribución del volumen de poro [% vol]			
<20 Å	1.0	1.0	1.0
20-100 Å	43.1	48.5	53.8
100-200 Å	25.7	26.8	27.8
200-500 Å	16.9	14.3	11.7
>500 Å	13.3	9.5	5.7
Resistencia mecánica [kg/mm]	2.310	2.705	3.1
Tiempo de maduración en la oscilación [min]	30	30	30
Tiempo de maduración del soporte final [h]	1	12	24



11(a)

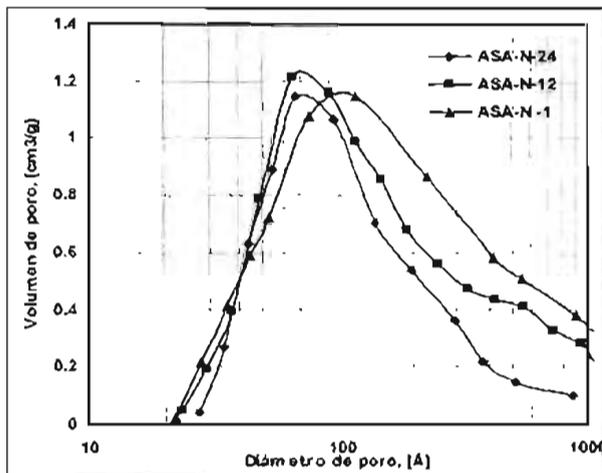


11(b)

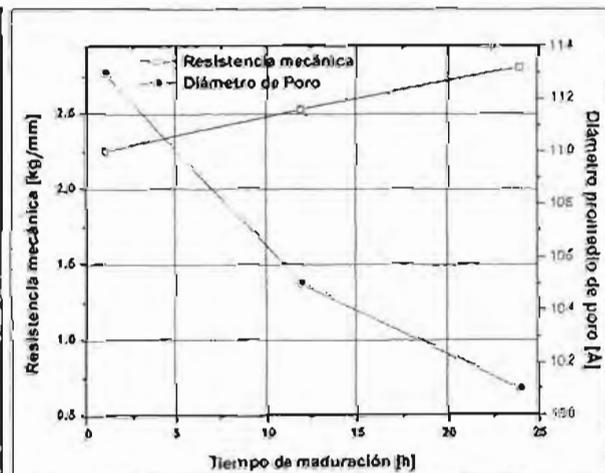
*Figura 11(a) Gráfica de distribución de poro para los soportes ASA-Ac preparados con diferentes tiempos de maduración en la etapa final de la oscilación. 11(b) Resistencia mecánica con diferentes tiempos de maduración en la oscilación ASA-Ac.*

Tabla 7. Propiedades texturales y mecánicas de los soportes ASA-N preparados con diferentes tiempos de maduración en la etapa final del precipitado.

Soporte	ASA-N-1	ASA-N-12	ASA-N-24
Forma	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica
Método de preparación	pH-Swing	pH-Swing	pH-Swing
Área específica [m <sup>2</sup> /g]	300	313	351
Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]	0.996	0.9718	0.9865
Diámetro promedio de poro, [Å]	113	105	101
Distribución del volumen de poro [% vol]			
<20 Å	1.3	0.97	0.63
20-100 Å	40.7	41.03	41.4
100-200 Å	37.0	36.5	36.0
200-500 Å	12.5	15.6	18.6
>500 Å	8.5	6.76	5.02
Resistencia mecánica [kg/mm]	2.25	2.53	2.81
Tiempo de añejamiento en la oscilación [min]	30	30	30
Tiempo de maduración del soporte final [h]	1	12	24



12(a)



12(b)

Figura 12(a). Gráfica de distribución de poro para los soportes ASA-N preparados con diferentes tiempos de maduración en la etapa final de la oscilación. 12(b) Resistencia mecánica con diferentes tiempos de maduración en la oscilación ASA-N.

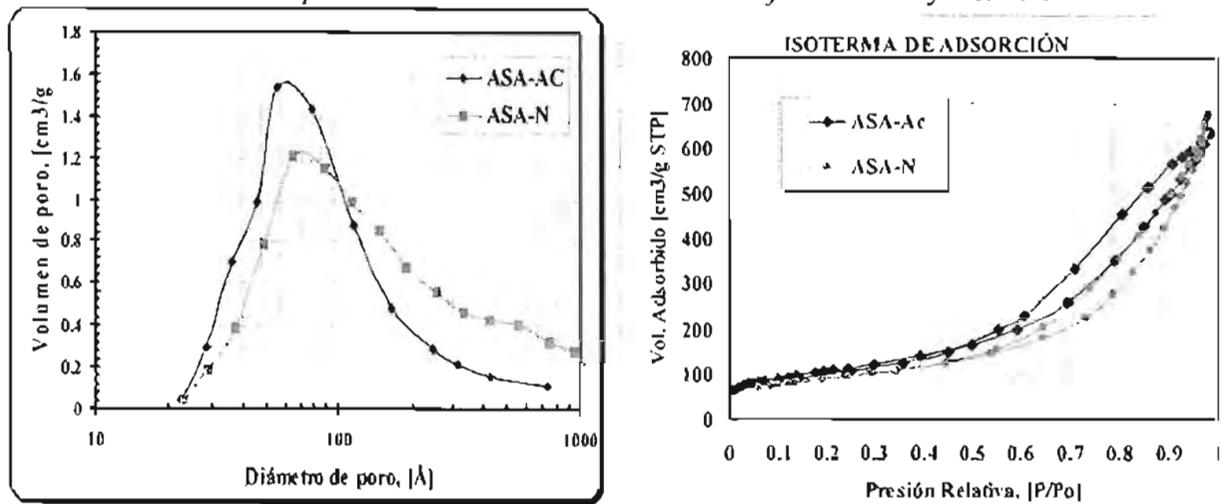
Ahora bien con tiempos de maduración de 30 minutos durante la oscilación y tiempos de maduración de 24 horas en la etapa final de la oscilación se lograron obtener soportes con diámetro de poro promedio desde 98 a 101 Å, área específica de 351 y 383 m<sup>2</sup>/g, resistencia mecánica de 2.8 y 3.1 kg/mm. Se decidió usar el tiempo de 24 horas por que se obtuvo la distribución de poro deseada en el intervalo de mesoporosidad, con menos macroporos y una distribución de poro mas uniforme es importante realizar estudios donde se incrementen los tiempos de maduración mayores a 24 h y observar los cambios que se obtengan.

En la Tabla 8 se muestran las propiedades texturales de los materiales ASA-N (aluminosilicato amorfo peptizados con ácido nítrico) y ASA-Ac (aluminosilicato amorfo peptizados con ácido acético). En la Figura 13 se muestra la comparación de la distribución porosa de ambos soportes.

*Tabla 8. Propiedades texturales de los aluminosilicatos amorfos ASA-N, ASA-Ac preparados con el método síntesis oscilación de pH.*

Soporte	ASA-N	ASA-Ac
Forma	cilíndrica	cilíndrica
Método de preparación	pH-Swing	pH-Swing
Área específica [m <sup>2</sup> /g]	351	383
Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]	0.9865	1.18
Diámetro promedio de poro, [Å]	101	97
Distribución de volumen de poro [% vol]		
<20 Å	0.63	1.0
20-100 Å	41.4	53.8%
100-200 Å	36.0	27.8
200-500 Å	18.6	11.7
>500 Å	5.02	5.7
Resistencia mecánica [kg/mm]	2.81	3.1
Tiempo de añejamiento en la oscilación [min]	30	30
Tiempo de maduración del soporte final [h]	24	24

Figura 13. a) Gráfica de distribución de poro para los soportes ASA-Ac y ASA-N preparados por el método de síntesis oscilación de pH y b) Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno correspondientes a Aluminosilicatos amorfos ASA-Ac y ASA-N.



13 (a)

13 (b)

### 3.2 PROPIEDADES TEXTURALES DE CATALIZADORES $NiMo/SiO_2-Al_2O_3$

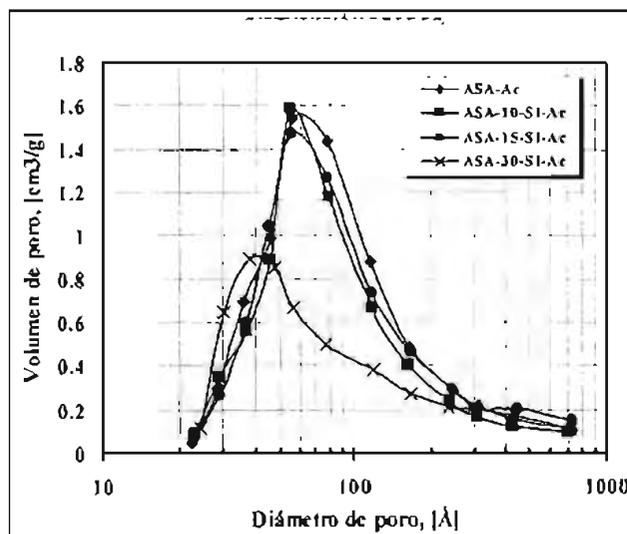
*Integración simultánea de las fases metálicas de níquel-molibdeno en el lado ácido de la oscilación.*

Con las condiciones de síntesis establecidas en el soporte se procedió a preparar los catalizadores por medio de la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte, esta integración se realizó mediante la preparación de una solución de NiMo con diferentes concentraciones 30, 15, 10 % de  $MoO_3$  (Figura 7 capítulo 2). En Tabla 9 se muestran las propiedades texturales de los aluminosilicatos  $ASA-[x]-SI-[Ac \text{ ó } N]$  sintetizados bajo las condiciones de síntesis establecidas. Los catalizadores que fueron sintetizados mediante esta adición de la fase activa fueron peptizados con ácido acético y ácido nítrico a fin de generar un material fácil de extraer y obtener un catalizador con buena resistencia mecánica. La primera serie de catalizadores corresponde a los catalizadores peptizados con ácido acético. Al incrementar el contenido de la fase metálica Mo y Ni se observa una disminución de las áreas específicas, por ejemplo para el catalizador  $ASA-30-SI-Ac$  (Aluminosilicato amorfo con integración de Mo y Ni en solución simultánea, peptizado con ácido acético) tiene una disminución del área específica del 25 % ( $289 \text{ m}^2/\text{g}$ ) en comparación con el soporte  $ASA-Ac$  ( $383 \text{ m}^2/\text{g}$ ), lo mismo sucede con el volumen de poro el cual disminuye en un 47% ( $1.18$  a  $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) y la resistencia mecánica en un 41% ( $3.1$  a  $1.8 \text{ kg}/\text{mm}$ ).

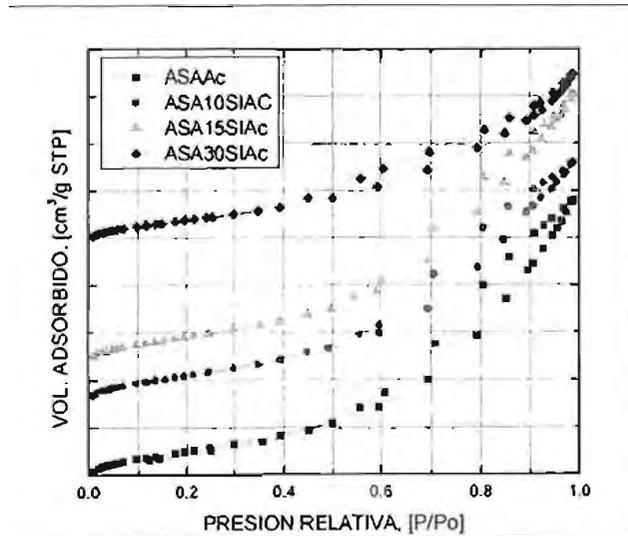
*Tabla 9. Propiedades textuales de los aluminosilicatos amorfos ASA-[x]-SI-Ac con la integración de la fase activa mediante una solución NiMo durante la síntesis del soporte (peptización con ácido acético)*

Catalizador	ASA-Ac	ASA-10-SI-Ac	ASA-15-SI-Ac	ASA-30-SI-Ac
Forma	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica
Método de preparación	pH-Swing	pH-Swing	pH-Swing	pH-Swing
Área específica [m <sup>2</sup> /g]	383	355	335	289
Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]	1.18	0.97	0.96	0.62
Diámetro promedio de poro, [Å]	97	102	108	84
Resistencia mecánica [kg/mm]	3.1	3.2	2.7	1.8
Distribución del volumen de poro [% vol]				
<20 Å	1.0	0.2	0.0	0.1
20-100 Å	53.8	59.4	55.9	58.1
100-200 Å	27.8	25.3	25.0	19.6
200-500 Å	11.7	10.3	11.6	13.2
>500 Å	5.7	4.9	7.4	9.0

En la figura 14 se puede ver la distribución mesoporosa de los catalizadores ASA-[x]-SI-Ac con diámetro promedio entre 102 y 85 Å, las isothermas de adsorción corresponden a sólidos mesoporosos<sup>(27,28,29)</sup>.



14 (a)



14 (b)

*Figura 14). a) Gráfica de distribución de poro para los catalizadores ASA-[x]-SI-Ac preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con una solución NiMo (peptización con ácido acético) y b) Isothermas de adsorción correspondientes a Aluminosilicatos amorfos ASA-[x]-SI-Ac.*

En la Tabla 10 se muestran las propiedades texturales de la segunda serie de catalizadores aluminosilicatos amorfos con la integración de la fase metálica durante la síntesis con solución simultánea NiMo y peptización con ácido nítrico "ASA-*x*-SI-N".

De igual manera se muestra que a medida que se aumenta el contenido de la fase metálica Ni y Mo las áreas de los catalizadores disminuyen, por ejemplo para el catalizador ASA-30-SI-N (*Aluminosilicato amorfo con integración de Mo y Ni en solución simultánea, peptizado con ácido nítrico*) tiene una área de 231 m<sup>2</sup>/g en comparación con el soporte ASA-N el cual presenta un área de 351 m<sup>2</sup>/g indica una disminución del 34%.

En la Figura 15 se muestran las distribuciones porosas de los catalizadores ASA-30-SI-N así mismo se observan las isotermas de adsorción y desorción de los catalizadores, las cuales corresponden a un sólido mesoporoso.

*Tabla 10. Propiedades textuales de los aluminosilicatos amorfos ASA-*x*-SI-N con la integración de la fase activa mediante una solución NiMo durante la síntesis del soporte (peptización con ácido nítrico).*

	ASA-N	ASA-10-SI-N	ASA-15-SI-N	ASA-30-SI-N
Forma	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica
Método de preparación	pH-Swing	pH-Swing	pH-Swing	pH-Swing
Área específica [m <sup>2</sup> /g]	351	344	279	231
Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]	0.9865	0.912	0.80	0.52
Diámetro promedio de poro, [Å]	101	78	56	89
Resistencia Mecánica [kg <sub>f</sub> /mm]	2.8	2.2	2.0	1.3
Distribución del volumen de poro % vol				
<20 Å	0.63%	1.6	1.3	0.1
20-100 Å	41.4%	62.6	66.9	57.6
100-200 Å	36.0%	15.0	13.1	16.5
200-500 Å	18.6%	10.5	9.6	14.2
>500 Å	5.02%	10.3	9.1	11.6

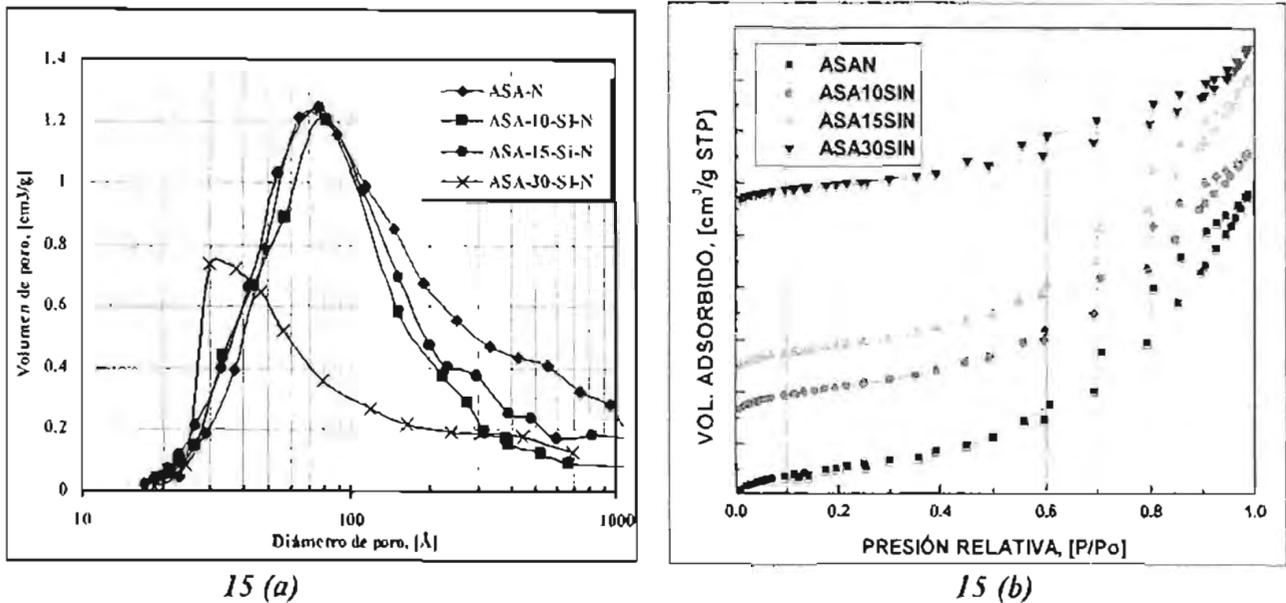


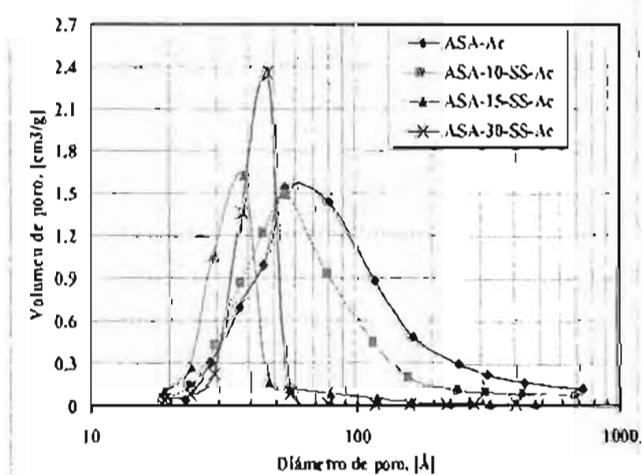
Figura 15. a) Gráfica de distribución de poro para los catalizadores ASA-[x]-SI-N preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con una solución simultanea NiMo (peptización con ácido nítrico) y b) Isotermas de adsorción y desorción correspondientes a aluminosilicatos amorfos ASA-[x]-SI-N.

Para la serie de catalizadores ASA-[x]-SS-[Ac ó N] la integración de la fase activa se realizó mediante el empleo de soluciones de Mo y de Ni por separado las cuales fueron adicionadas durante la síntesis del soporte, de igual forma se emplearon diferentes concentraciones de molibdeno a fin de obtener diferentes concentraciones del 10% 15% y 30%p de MoO<sub>3</sub> (Figura 8 capítulo 2). La peptización se realizó con ácido acético y ácido nítrico. Para los catalizadores peptizados con ácido acético las propiedades texturales se reportan en la Tabla 11 y al igual que las series anteriores se muestra una disminución de las áreas, por ejemplo para el catalizador ASA-30-SS-Ac (Aluminosilicato amorfo con integración de Mo con soluciones separadas, peptizado con ácido acético) el área específica disminuye en un 36 % respecto al soporte ASA-Ac, el volumen de poro en un 35 % y la resistencia mecánica en un 30%.

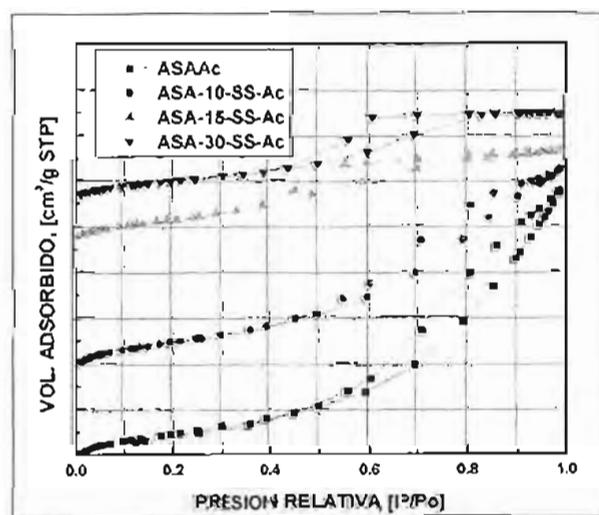
*Tabla 11. Propiedades textuales de los aluminosilicatos amorfos ASA-[x]-SS-Ac con la integración de la fase activa mediante soluciones separadas de Ni y de Mo durante la síntesis del soporte (peptización con ácido acético).*

	ASA-Ac	ASA-10-SS-Ac	ASA-15-SS-Ac	ASA-30-SS-Ac
Forma	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica
Método de preparación	pH-Swing	pH-Swing	pH-Swing	pH-Swing
Área específica [m <sup>2</sup> /g]	383	340	284	244
Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]	1.18	0.76	0.39	0.36
Diámetro promedio de poro, [Å]	97	89	53	46
Resistencia Mecánica [kg/mm]	3.1	3.0	2.8	1.3
Distribución del volumen de poro [% vol]				
<20 Å	1.0%	0.1	0.1	0.3
20-100 Å	53.8 %	69.9	69.9	98.0
100-200 Å	27.8 %	19.7	19.7	1.0
200-500 Å	11.7%	6.1	6.1	0.5
>500 Å	5.7%	4.2	4.2	0.2

La distribución porosa de los catalizadores se muestra en la Figura 16, las distribuciones corresponden a un sólido mesoporoso con diámetros de poro entre 89 y 46 Å, las isotermas de adsorción y desorción para el soporte ASA-Ac y el catalizador ASA-10-SS-Ac muestran una distribución porosa con poros de diferente tamaño.



16 (a)



16 (b)

*Figura 16. a) Gráfica de distribución de poro para los catalizadores ASA-[x]-SS-Ac preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con soluciones separadas de Ni y Mo (peptización con ácido acético) y b) Isotermas de adsorción y desorción correspondientes a Aluminosilicatos amorfos ASA-[x]-SS-Ac.*

Las propiedades texturales de los catalizadores ASA-30-SS peptizados con ácido nítrico se muestran en la Tabla 12 de una manera similar la disminución de área, para el catalizador ASA-30-SS-N (*Aluminosilicato amorfo con integración de Mo con soluciones separadas, peptizado con ácido nítrico*) tiene una disminución del área en un 48 % respecto al soporte ASA-Ac, lo mismo sucede en el volumen de poro tiende a disminuir en un 70 %.

En la Figura 17 se muestra la distribución porosa de los catalizadores ASA-*x*-SS-N con una distribución que corresponden a los sólido poroso con diámetros promedio de poro entre 42 y 30 Å de igual forma se muestran as isotermas de adsorción y desorción.

*Tabla 12. Propiedades textuales de los Aluminosilicatos amorfos ASA-*x*-SS-N con la integración de la fase activa mediante soluciones separadas de Ni y de Mo durante la síntesis del soporte (peptización con ácido nítrico).*

	ASA-N	ASA-10-SS-N	ASA-15-SS-N	ASA-30-SS-N
Forma	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica	cilíndrica
Método de preparación	pH-Swing	pH-Swing	pH-Swing	pH-Swing
Área específica [m <sup>2</sup> /g]	351	296	227	183
Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]	0.9865	0.22	0.18	0.17
Diámetro promedio de poro, [Å]	101	42	39	37
Resistencia Mecánica [kg/mm]	2.8	2.7	2.3	1.2
Distribución del volumen de poro % vol				
<20 Å	0.63	2.4	0.8	0.9
20-100 Å	41.4	92.7	95.3	97.7
100-200 Å	36.0	2.8	2.3	0.9
200-500 Å	18.6	1.4	1.1	0.5
>500 Å	5.02	0.9	0.47	0.1

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

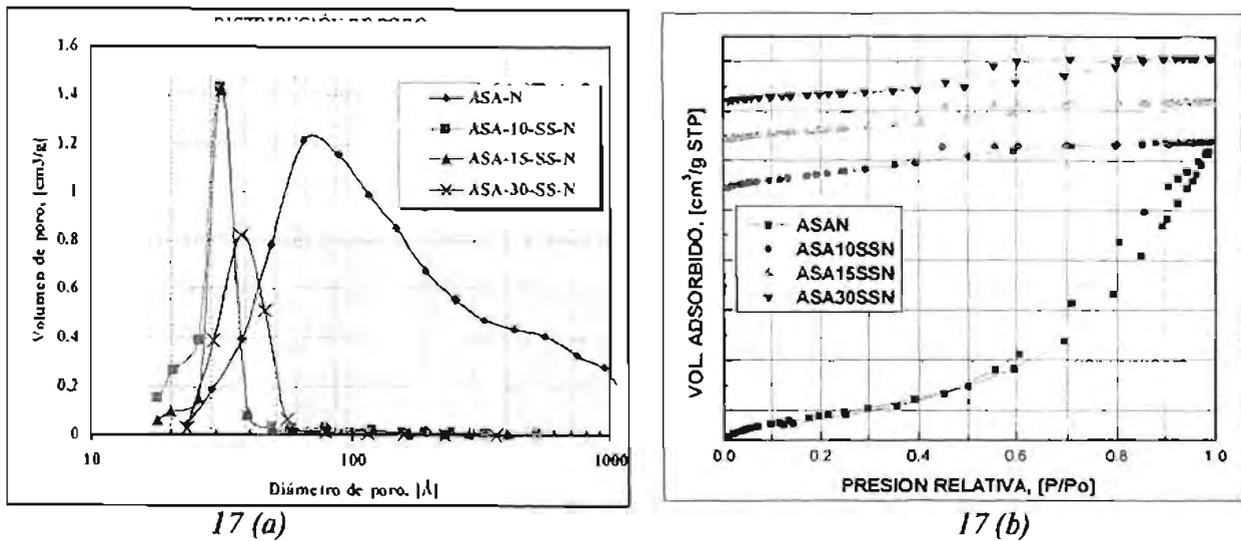


Figura 17. a) Gráfica de distribución de poro para los catalizadores ASA-[x]-SS-N preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con soluciones separadas de Ni y Mo (peptización con ácido nítrico) y b) Isotermas de adsorción y desorción correspondientes a Aluminosilicatos amorfos ASA-[x]-SS-N.

Una comparación entre los diferentes catalizadores y soportes se muestra en la Figura 18. Se observa que a medida que se incrementa la cantidad de Mo disminuye el área superficial entre 25 y 48 % en comparación con el soporte, una causa probable de esta pérdida de área es la formación de multicapas de Mo y Ni<sup>[38]</sup> que al ser depositados bloquean los poros del soporte .

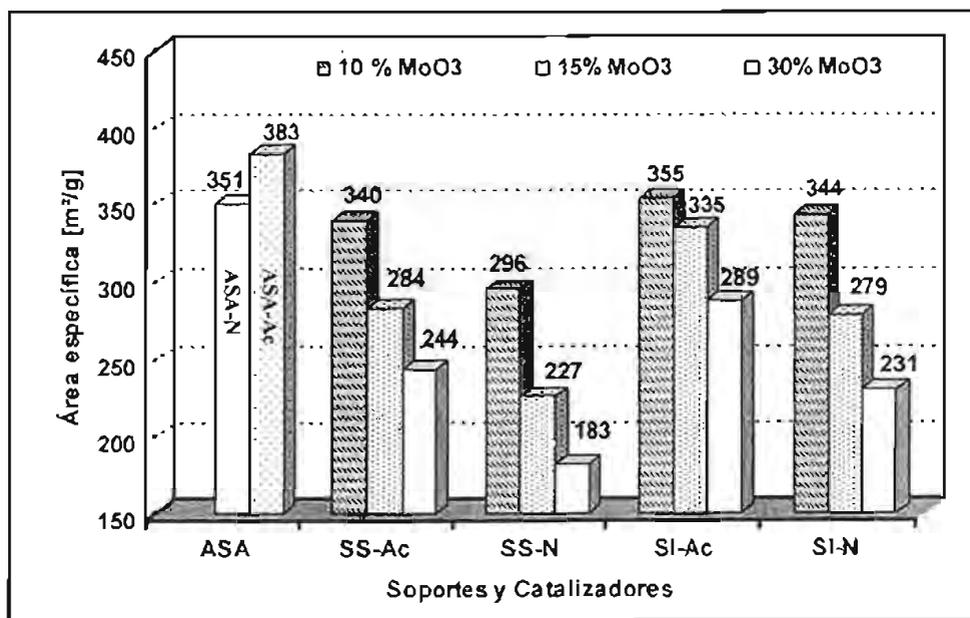
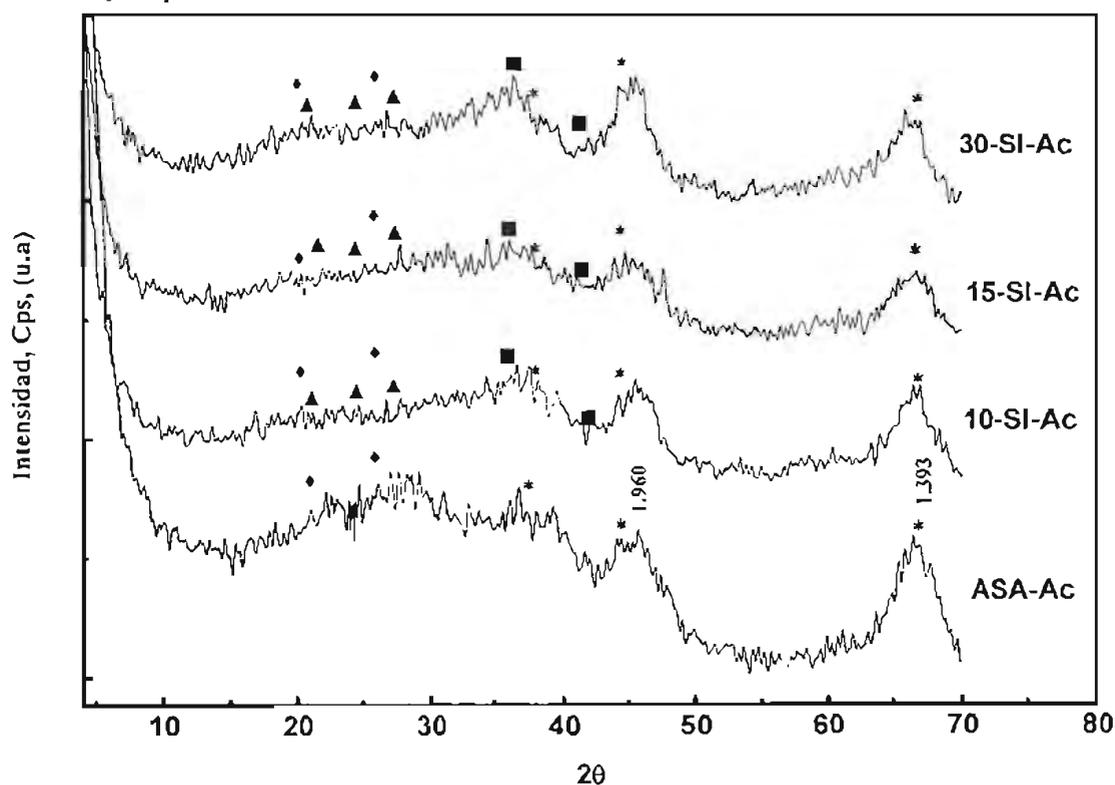


Figura 18. Comparación de áreas específicas de los diferentes soportes y catalizadores sintetizados por el método de pH-Swing.

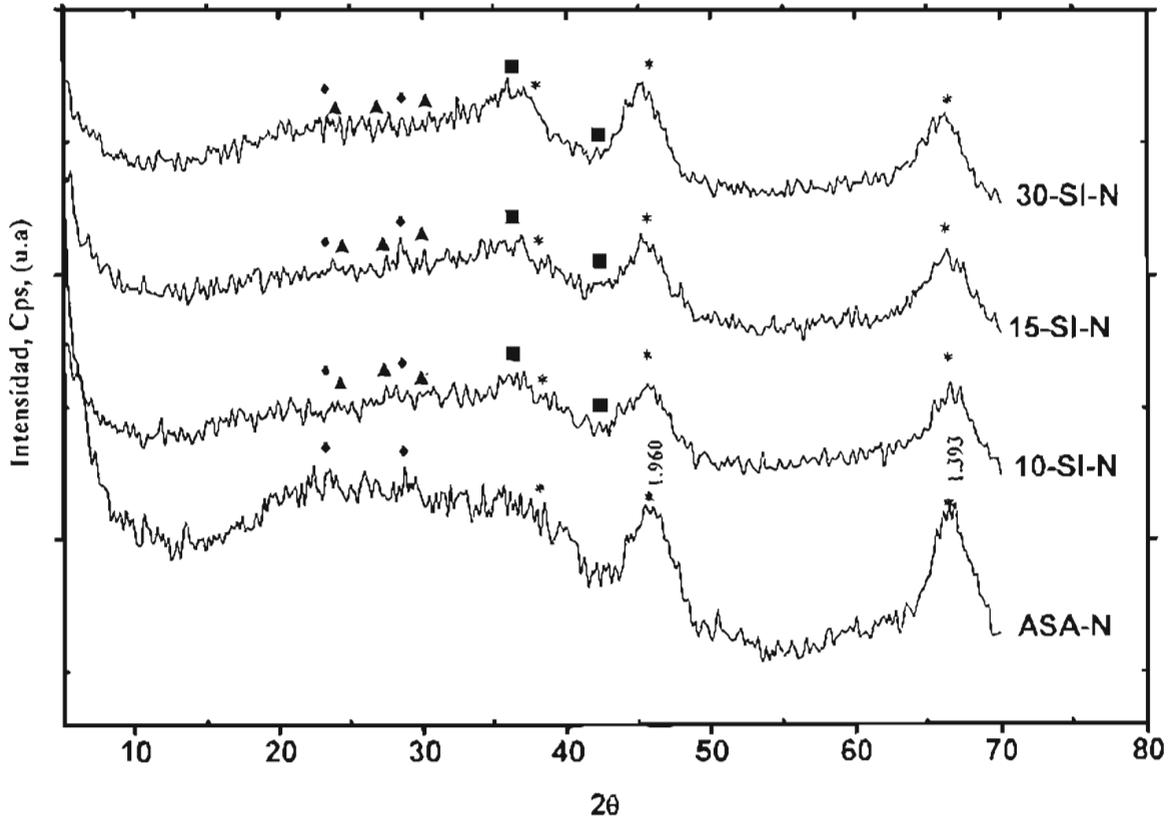
### 3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de Rayos-X se realizó para obtener información estructural de los catalizadores *ASA-Si-[X]-[Ac ó N]* y *ASA-SS-[X]-[Ac ó N]* sintetizados mediante el método de oscilación de pH, sin embargo debido a la naturaleza dispersiva que tienen las especies activas sobre el soporte, la información estructural que se obtiene de la difracción de Rayos-X es muy limitada. Al comparar los soportes ASA-Ac y ASA-N respecto a los catalizadores ASA-Si-[x]-[Ac N] en las Figuras 19 y 20 se puede observar que los difractogramas presentan las reflexiones asociadas a alúmina ( $2\theta=38,44$  y  $65$ ) con distancias interplanares de  $1.393$  a  $1.96$  Å, asimismo la fase metálica NiMo se encuentra muy dispersa, se esperaría observar reflexiones características de los óxidos de Mo y Ni debido al crecimiento de los cristales o a una carga alta de metal, pero no fue observado en los catalizadores lo que es indicio que se encuentran pequeños cristales de molibdeno y níquel con un tamaño menor a  $40$  Å.



*Figura 19. Difractograma de Rayos-X para los catalizadores ASA-[x]-Si-Ac preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con una solución simultánea NiMo (peptización con ácido acético) (\*) ángulo  $2\theta = 38, 44$  y  $65$  característico de alúmina, (♦) ángulo  $2\theta = 27$  y  $21$  característico de  $\text{SiO}_2$ ; (▲) ángulo  $2\theta = 23, 25$  Y  $27$  característico de Oxido de molibdeno,  $\text{MoO}_3$ , (■) Oxido de Níquel  $\theta = 43.2, 37.2$ .*

Al igual que en el caso anterior los catalizadores presentan una alta dispersión y características de difracción de la alúmina, no se observa algún pico adicional aun cuando se agregó la fase metálica. Lo anterior puede indicar que el método de soluciones simultáneas puede proveer una alta dispersión de la fase metálica NiMo en el soporte.

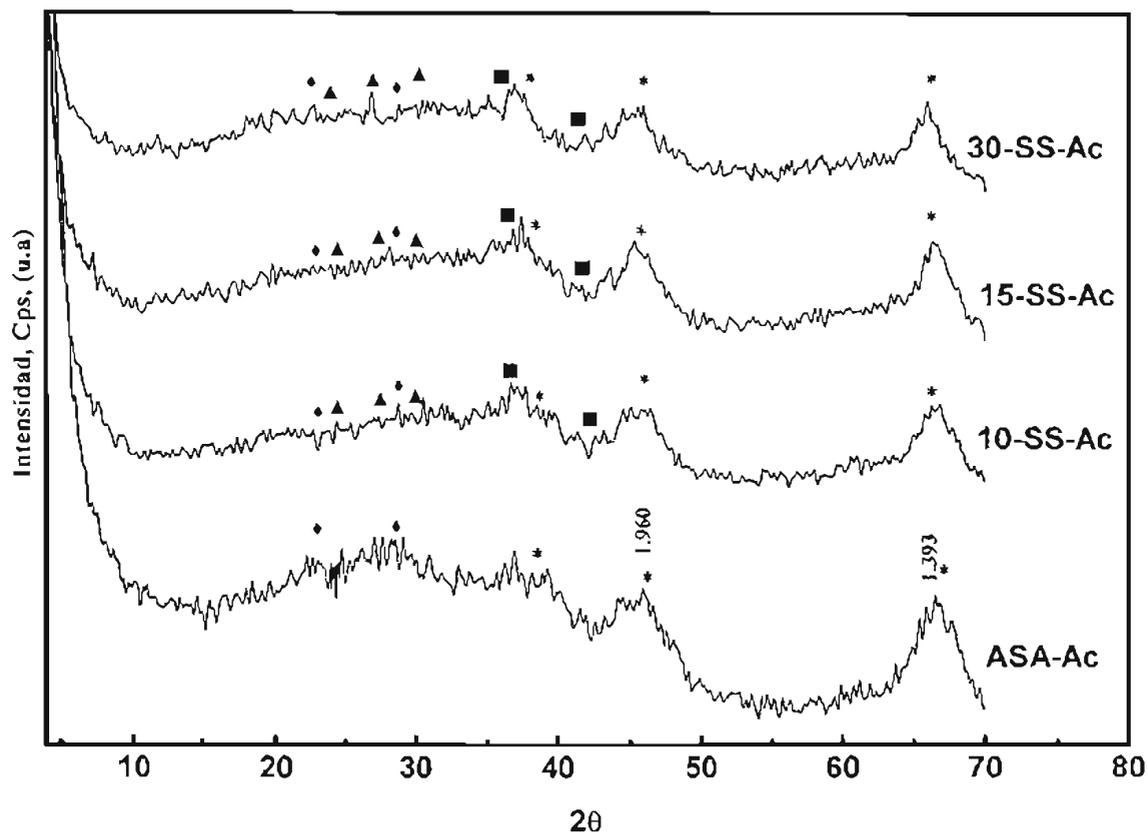


*Figura 20. Difractograma de Rayos-X para los catalizadores ASA-[x]-SI-N preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con una solución simultánea NiMo (peptización con ácido acético\*) ángulo  $2\theta = 38, 44$  y  $65$  característico de alúmina, (♦) ángulo  $2\theta = 27$  y  $21$  característico de  $\text{SiO}_2$ ; (▲) ángulo  $2\theta = 23, 25$  Y  $27$  característico de Oxido de molibdeno,  $\text{MoO}_3$ , (■) Oxido de Niquel  $\theta = 43.2, 37.2$*

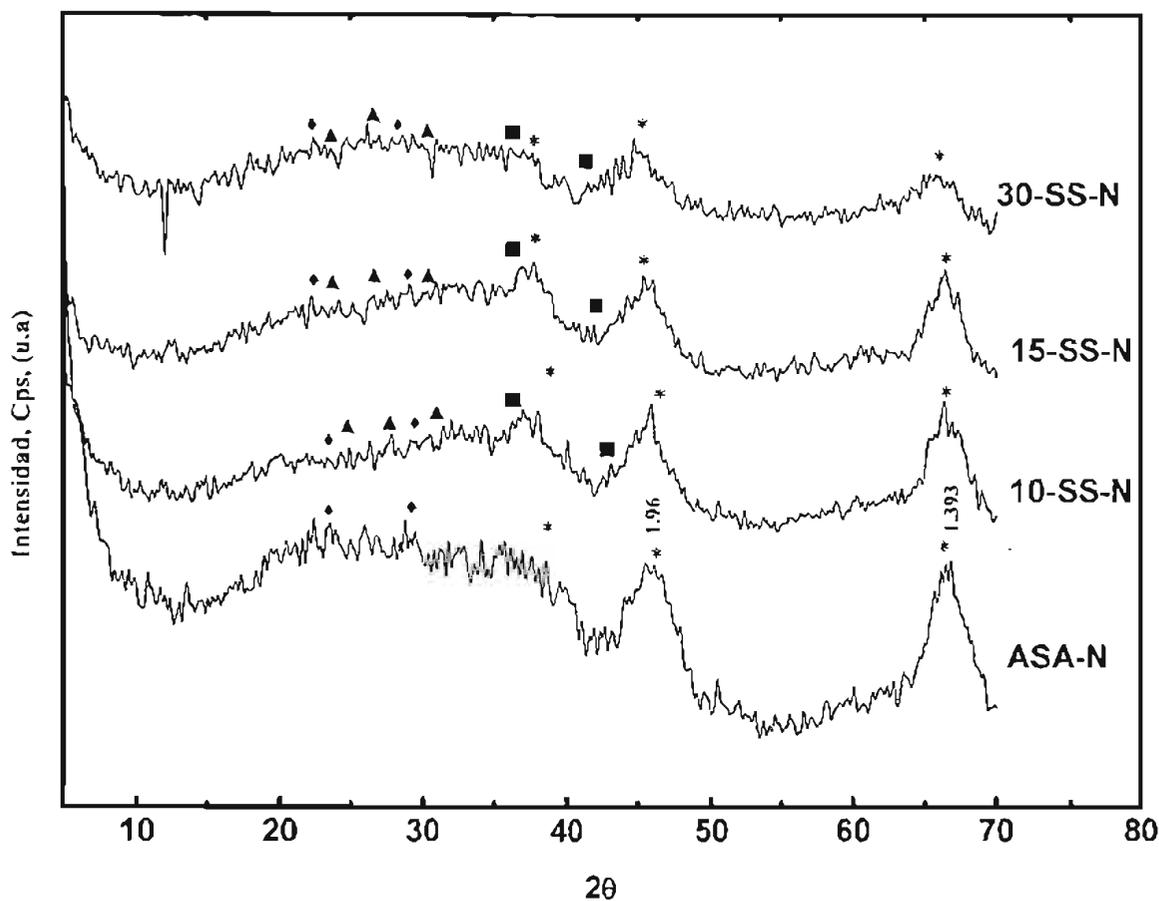
Aun con el segundo método de integración de los metales NiMo de soluciones separadas no fue posible apreciar una intensidad de reflexión característica de la parte activa NiMo, esto puede indicar que la fase metálica presenta una alta dispersión y no se muestra fases aglomeradas de molibdeno y níquel. Al comparar los catalizadores ASA-SS-[X]-[Ac] y ASA-SS-[X]-[ N] con los soportes ASA-Ac y ASA-N muestran las líneas de difracción de la alúmina pero existe una reducción en la intensidad de reflexión para los catalizadores preparados por este método reflejándose en mayor proporción cuando se incrementa el contenido de molibdeno y níquel.

De acuerdo con los difractogramas de las Figuras 21 y 22 para los catalizadores ASA-SS-[X]-[Ac] y ASA-SS-[X]-[ N] se observar una disminución en la intensidad de las reflexiones de la alúmina, posiblemente debido a que existe una mayor interacción química de los metales Ni y Mo con el soporte durante síntesis del material lo cual indica la generación de cristalitas de molibdeno o níquel de tamaños menor a 40 Å.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Figura 21.** Difractograma de Rayos-X para los catalizadores ASA-[x]-SS-Ac preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con soluciones separadas de Ni y Mo (peptización con ácido acético); (\*) ángulo  $2\theta = 38, 44$  y  $65$  característico de alúmina, (♦) ángulo  $2\theta = 27$  y  $21$  característico de  $\text{SiO}_2$ ; (▲) ángulo  $2\theta = 23, 25$  y  $27$  característico de Oxido de molibdeno.  $\text{MoO}_3$ . (■) Oxido de Níquel  $\theta = 43.2, 37.2$



**Figura 22.** Difractograma de Rayos-X para los catalizadores ASA-[x]-SS-N preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con soluciones separadas de Ni y Mo (peptización con ácido nítrico(\*) ángulo  $2\theta = 38, 44$  y  $65$  característico de alúmina, (♦) ángulo  $2\theta = 27$  y  $21$  característico de SiO<sub>2</sub>; (▲) ángulo  $2\theta = 23, 25$  Y  $27$  característico de Oxido de molibdeno, MoO<sub>3</sub>, (■) Oxido de Niquel  $\theta = 43.2, 37.2$ .

La composición química de los catalizadores fue determinada mediante microscopía electrónica de barrido obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 13

Tabla 13 Composición química de los soportes y catalizadores sintetizados por el método de pH swing

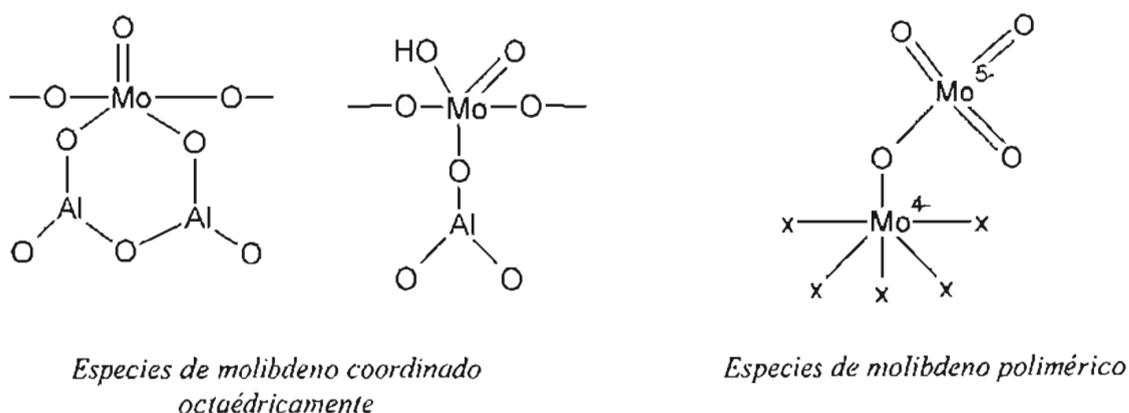
%p Valor Teórico				
	NiO [%p]	MoO <sub>3</sub> [%p]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%p]	SiO <sub>2</sub> [%p]
ASA-Ac	0	0	90	10
ASA-30-SS-Ac	6.2	30.0	58.0	5.7
ASA-15-SS-Ac	3.1	15.0	74.5	7.4
ASA-10-SS-Ac	2.1	10.0	80.0	7.9
ASA-30-Si-Ac	6.2	30.0	58.0	5.7
ASA-15-Si-Ac	3.1	15.0	74.5	7.4
ASA-10-Si-Ac	2.1	10.0	80.0	7.9
ASA-N	0	0	90	10
ASA-30-SS-N	6.2	30.0	58.0	5.7
ASA-15-SS-N	3.1	15.0	74.5	7.4
ASA-10-SS-N	2.1	10.0	80.0	7.9
ASA-30-Si-N	6.2	30.0	58.0	5.7
ASA-15-Si-N	3.1	15.0	74.5	7.4
ASA-10-Si-N	2.1	10.0	80.0	7.9
%p Valor experimental				
	NiO [%p]	MoO <sub>3</sub> [%p]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%p]	SiO <sub>2</sub> [%p]
ASA-Ac			90.2	9.78
ASA-30-SS-Ac	7.17	30.23	56.83	5.87
ASA-15-SS-Ac	3.02	14.34	75.78	6.94
ASA-10-SS-Ac	1.80	8.83	81.27	8.10
ASA-30-Si-Ac	6.31	29.18	59.02	5.63
ASA-15-Si-Ac	3.67	14.52	74.95	7.20
ASA-10-Si-Ac	1.96	9.34	81.52	7.43
ASA-N			91.44	8.56
ASA-30-SS-N	7.18	31.73	57.48	5.87
ASA-15-SS-N	3.03	15.54	75.03	6.94
ASA-10-SS-N	1.81	7.85	82.83	8.10
ASA-30-Si-N	6.94	30.68	57.80	4.29
ASA-15-Si-N	2.57	14.36	76.78	7.20
ASA-10-Si-N	2.38	9.02	81.22	7.44

El contenido químico de los catalizadores se mantiene en los intervalos esperados de molibdeno y de níquel depositados.

### 3.4 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).

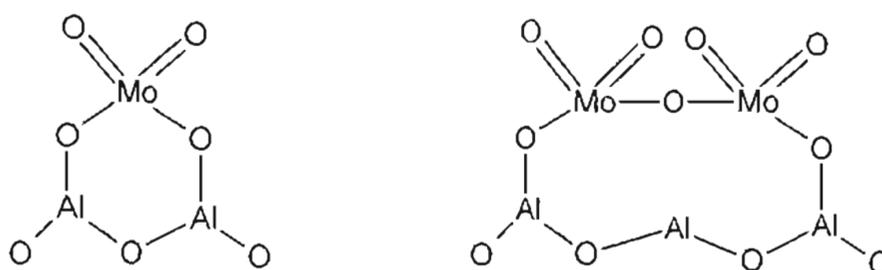
La interacción de las especies de molibdeno y níquel con el soporte fue estudiada mediante la técnica de reducción a temperatura programada.

En las Figuras 23 y 24 también se analizan las reducciones para los catalizadores ASA-[x]-SI-Ac y ASA-[x]-SI-N preparados por el método de oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con una solución simultánea de los precursores de níquel y molibdeno, la integración de esta solución se realizó en la parte ácida del swing (Figura 6 capítulo 2), debido a que la superficie del precursor del soporte en un medio ácido es positivamente cargado y este puede ser recubierto por los aniones de molibdeno. Se observa que con cargas del 10 y 15 %p como  $\text{MoO}_3$ , presentan tres señales a diferentes temperaturas, los primeros picos observados en las temperaturas de 517 y 600 °C para el catalizador ASA-10-SI-Ac, 515 y 596 °C para el catalizador ASA-15-SI-Ac, 518 y 597 °C para el catalizador ASA-10-SI-N y 518 y 595 °C para ASA-15-SI-N, corresponden a la reducción de especies de molibdeno polimérico en coordinación octaédrica y especies de molibdeno con diferentes grados de polimerización, en esta región se encuentra una reducción intermedia de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$ . Como lo ha demostrado Rajagopal<sup>[39]</sup> y Lianglong<sup>[41]</sup> con contenidos de sílice del 10%p  $\text{SiO}_2$  y molibdeno del 12%p  $\text{MoO}_3$ .



**Figura 25.** Especies de molibdeno coordinado octaédricamente y molibdeno polimérico

los hombros mostrados en las temperaturas de 729 y 757 °C para los catalizadores ASA-10-SI-Ac y ASA-15-SI-Ac y 751 y 755 °C para los catalizadores ASA-10-SI-N y ASA-15-SI-N corresponden a la reducción de especies monómerica o coordinadas tetraédricamente con el soporte y posiblemente especies de molibdeno como el  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ <sup>[39,40,41]</sup>.

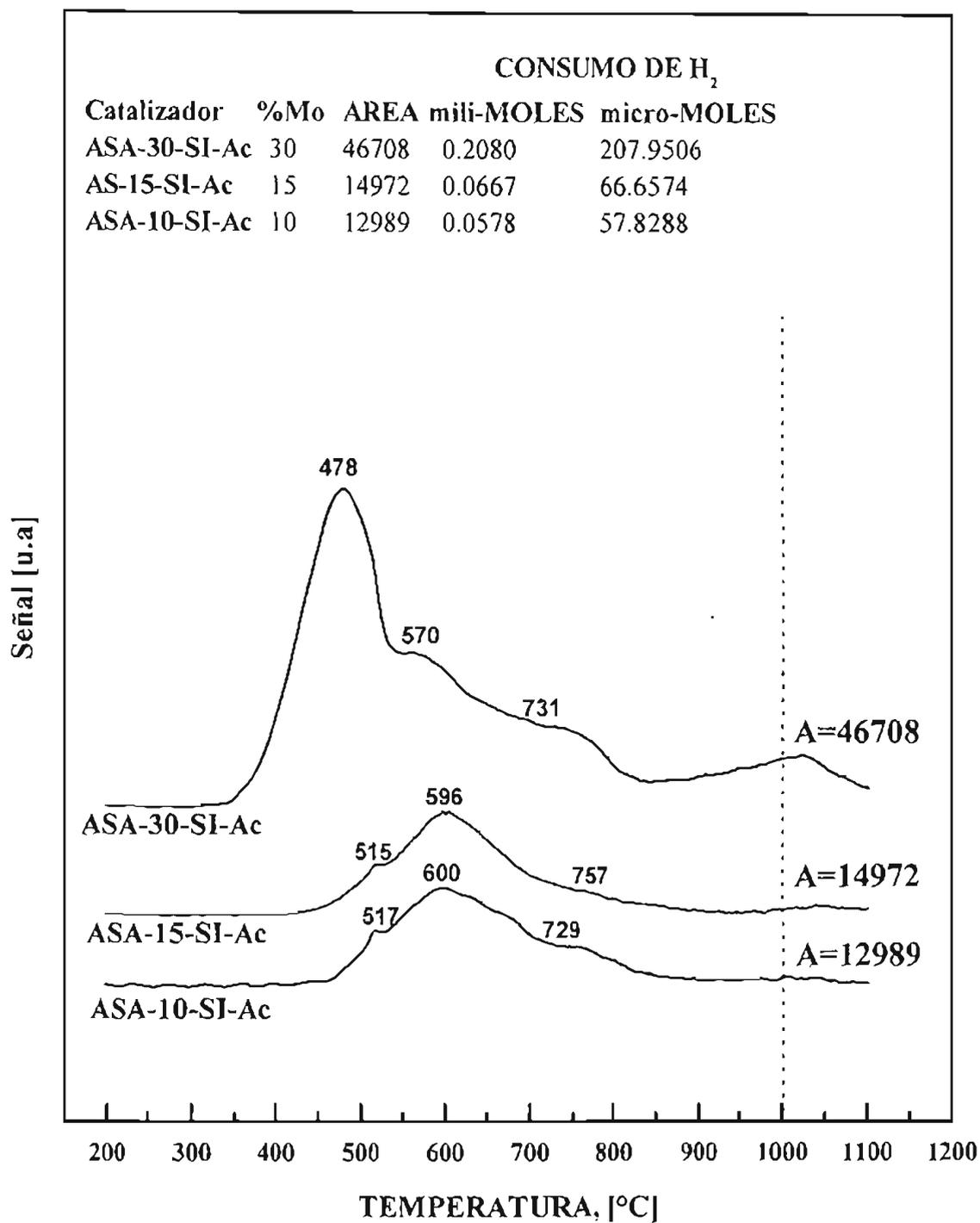


*Especies de molibdeno coordinado tetraédricamente*

**Figura 26.** *Especies de molibdeno coordinado tetraédricamente.*

Las reducciones entre las temperaturas de 450 y 650 °C también implican una reducción de óxido de níquel NiO o la reducción de níquel que se encuentra interaccionando con el soporte como han sido reportado por Lianglogng<sup>[41]</sup> y Brito<sup>[40]</sup>.

Para el caso de los catalizadores ASA-30-SI-Ac y ASA-30-SI-N (con contenidos de molibdeno del 30%p de  $\text{MoO}_3$ ) la cantidad especies octaédricas de molibdeno con diferentes grados de polimerización aumentan, esto se observa en los picos asignados en las temperaturas de 478, 570 y 474, 554°C. Los hombros en las temperaturas de 730 y 750°C corresponden la reducción de todas las especies de Mo incluyendo el molibdeno tetraédrico<sup>[47]</sup>, molibdeno octaédrico en un estado de reducción intermedio ( $\text{Mo}^{4+}$ ) y reducción de especies del tipo de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ <sup>[39,40,41]</sup>.



*Figura 23. Reducción a temperatura Programada para los catalizadores ASA-[x]-SI-Ac preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con una solución simultánea de NiMo peptizada con ácido acético.*

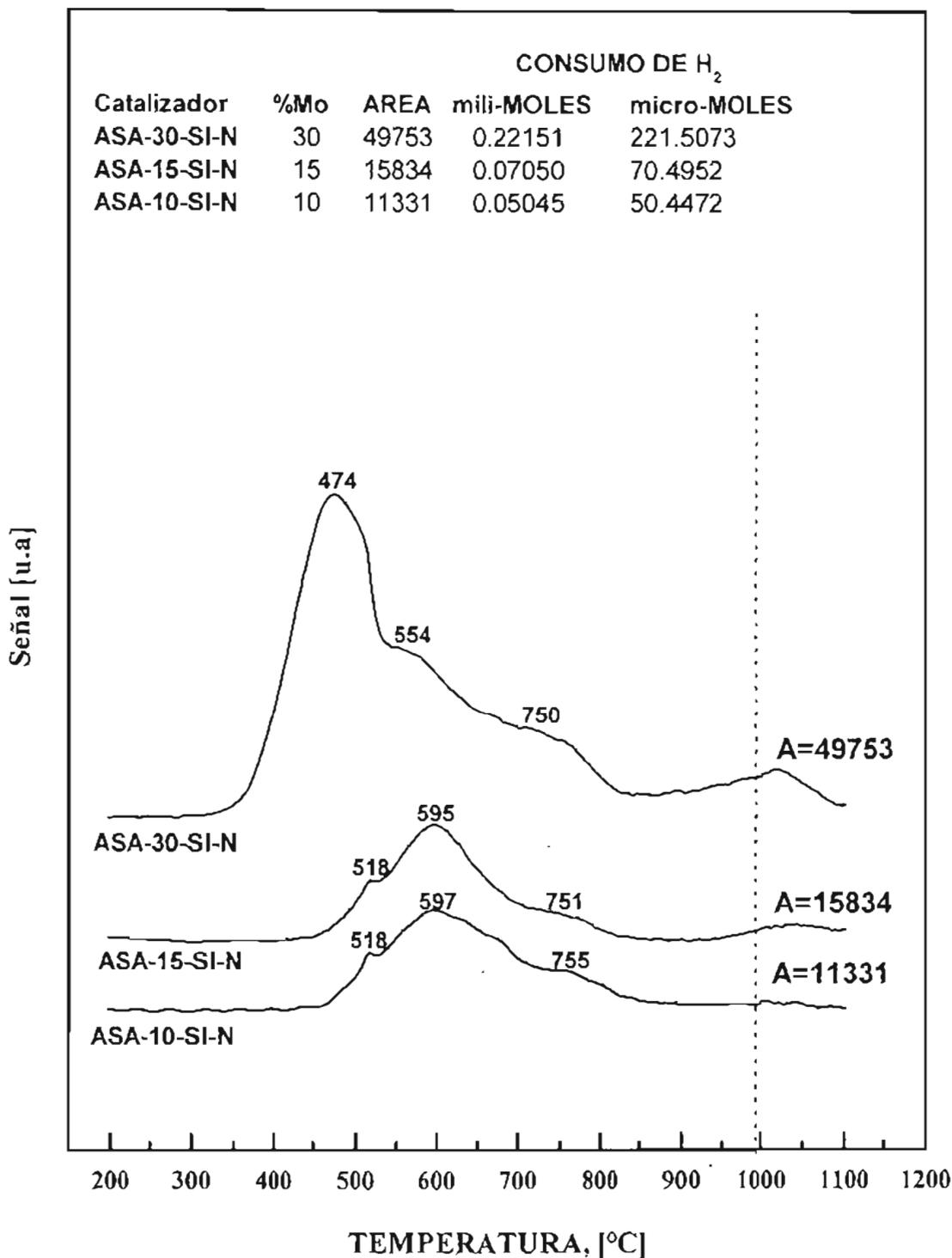


Figura 24. Reducción a temperatura Programada para los catalizadores ASA-[x]-SI-N preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con una solución simultánea de NiMo peptizada con ácido nítrico.

En las Figuras 27 y 28 se analizan las reducciones de los catalizadores *ASA-x/SS-Ac ó N*, se observan picos en las temperaturas de 402°C para el catalizador *ASA-30-SS-Ac*, 394°C para *ASA-30-SS-N*, 493°C para *ASA-15-SS-Ac* y 469°C para *ASA-15-SS-N*. lo que indica la formación de especies octaédricas de Mo, hay que observar que la tendencia a este tipo de coordinación se favorece cuando la integración de la fase metálica es introducida con soluciones separadas de Ni y Mo (figura 7 capítulo 2), al introducir Mo en solución durante el lado ácido del swing se favorece más el depósito de aniones de Mo en la superficie del precursor del soporte en comparación con la solución de NiMo, este tipo de coordinación puede ser formada después de que los grupos OH del soporte han sido consumidos y tiende a depositarse en la capa de molibdeno ya existente en el soporte<sup>[39,40,41]</sup>. Los hombros en la temperatura de 555 °C para el catalizador *ASA-30-SS-Ac*, 560°C para el catalizador *ASA-15-SS-Ac*, 579°C para *ASA-30-SS-N* y 557 °C para *ASA-15-SS-N*, corresponden a la reducción de especies de molibdeno con diferentes grados de polimerización. Los hombros a 734, 657, 739 y 669°C corresponden a la reducción de especies monoméricas de Mo ó molibdeno coordinado tetraédricamente y como se ha mencionado la reducción de molibdeno octaédrico parcialmente reducido.

Los catalizadores *ASA-10-SS-N* y *ASA-10-SS-Ac* con baja concentración de molibdeno también presentan especies en coordinación octaédrica con menores grados de polimerización entre las temperaturas de 500 a 650°C, comparado con los catalizadores con contenidos del 30%p de MoO<sub>3</sub>. También se muestran la reducción de las especies tetraédricas en los hombros a 700°C este tipo de especies son posiblemente formadas en la etapa inicial de reacción de los grupos OH del precursor del soporte SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con los aniones MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> presentes en la solución que contiene la fase activa de molibdeno<sup>[39]</sup>.

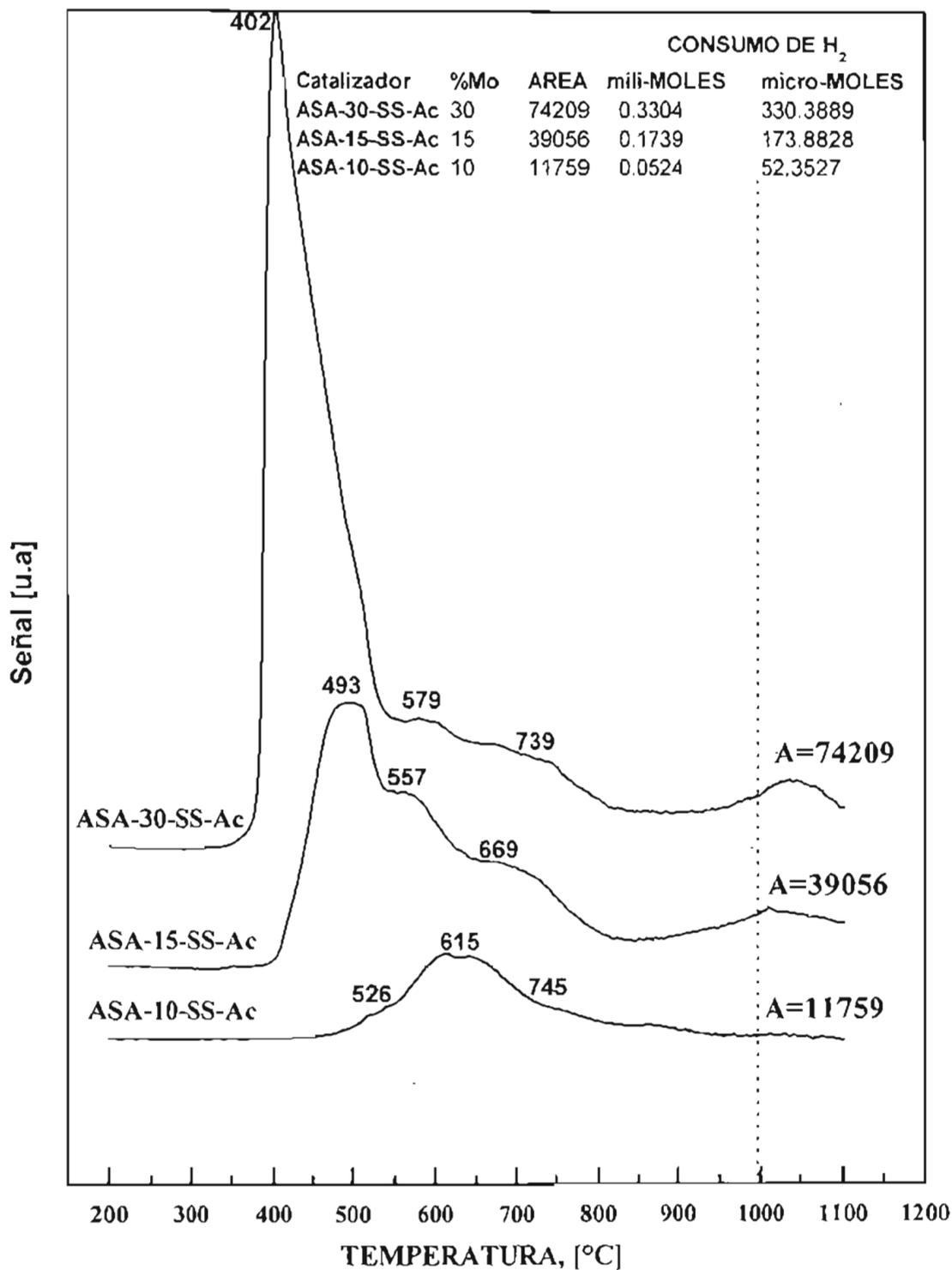


Figura 27. Reducción a temperatura programada para los catalizadores ASA-[x]-SS-Ac preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con soluciones separadas de Ni y Mo (peptización con ácido acético).

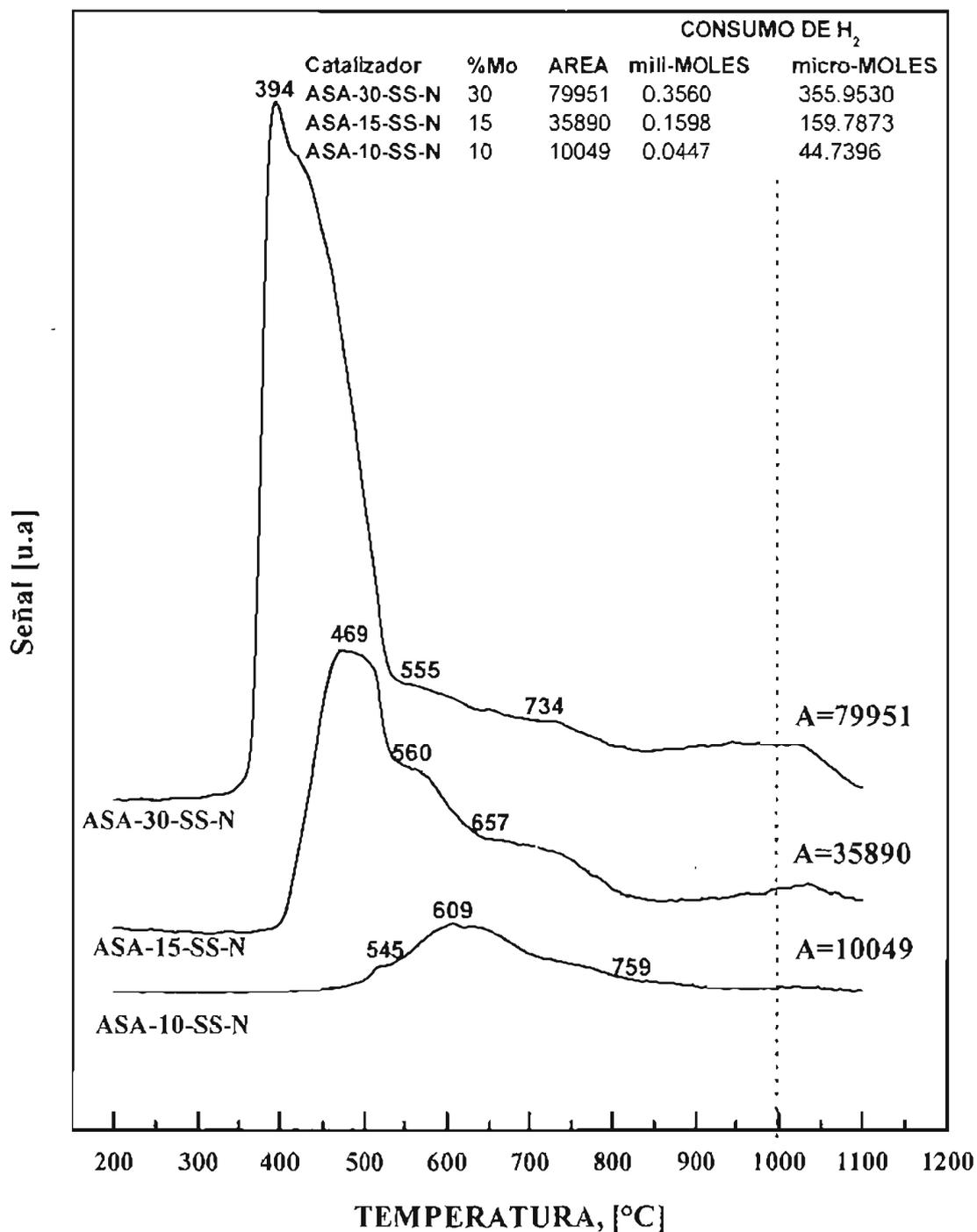


Figura 28. Reducción a temperatura Programada para los catalizadores ASA-[x]-SI-Ac preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con soluciones separadas de Ni y Mo (peptización con ácido nítrico).

En la Figura 29 se muestran en la comparación de los métodos de soluciones separadas y soluciones simultáneas peptizadas con ácido acético, la integración de la fase metálica NiMo en forma de soluciones separadas dentro de la síntesis del soporte, favorecen una mayor formación de especies octaédricas con diversos grados de polimerización de Mo.

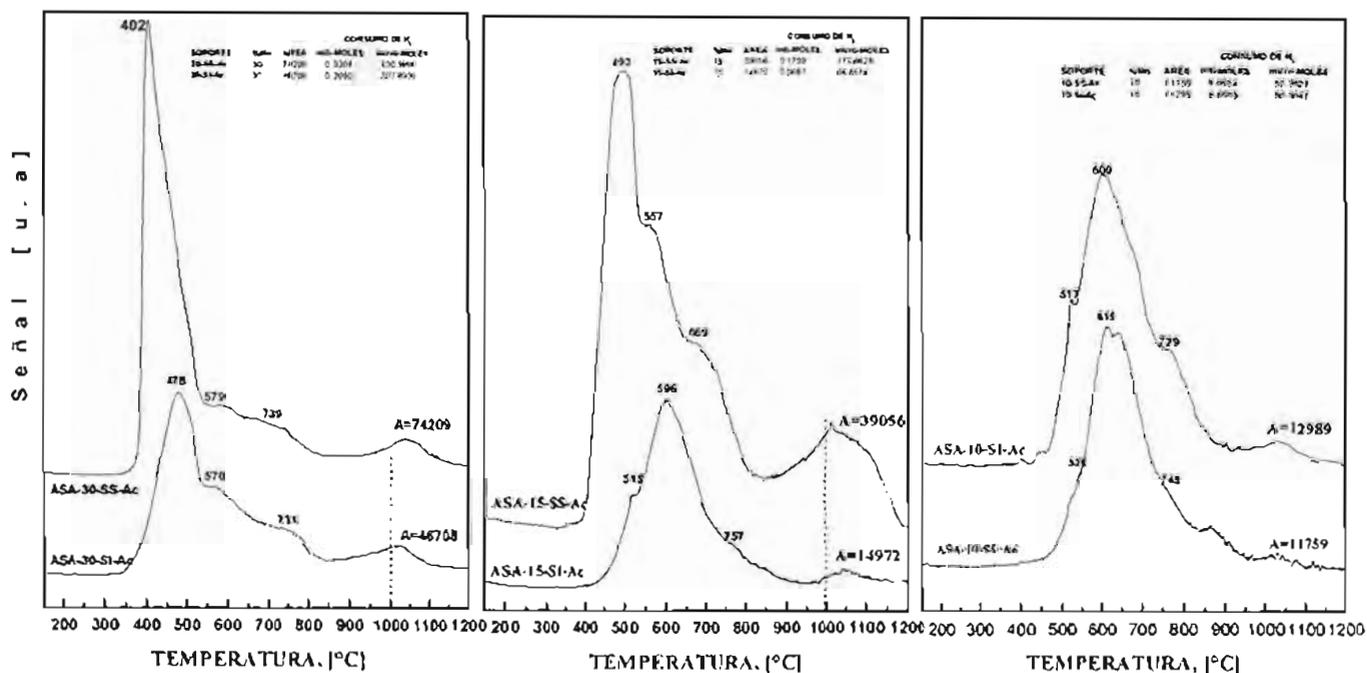


Figura 29 Comparación de los métodos de soluciones separadas y soluciones simultáneas peptizadas con ácido acético.

Un comportamiento similar se muestra para los catalizadores peptizados con ácido nítrico en la Figura 30 se muestra la comparación del método de soluciones separadas con el método de soluciones simultáneas. Se aprecia que con el método de soluciones separadas induce a una mayor población de especies coordinadas octaédricamente con diferentes grados de polimerización.

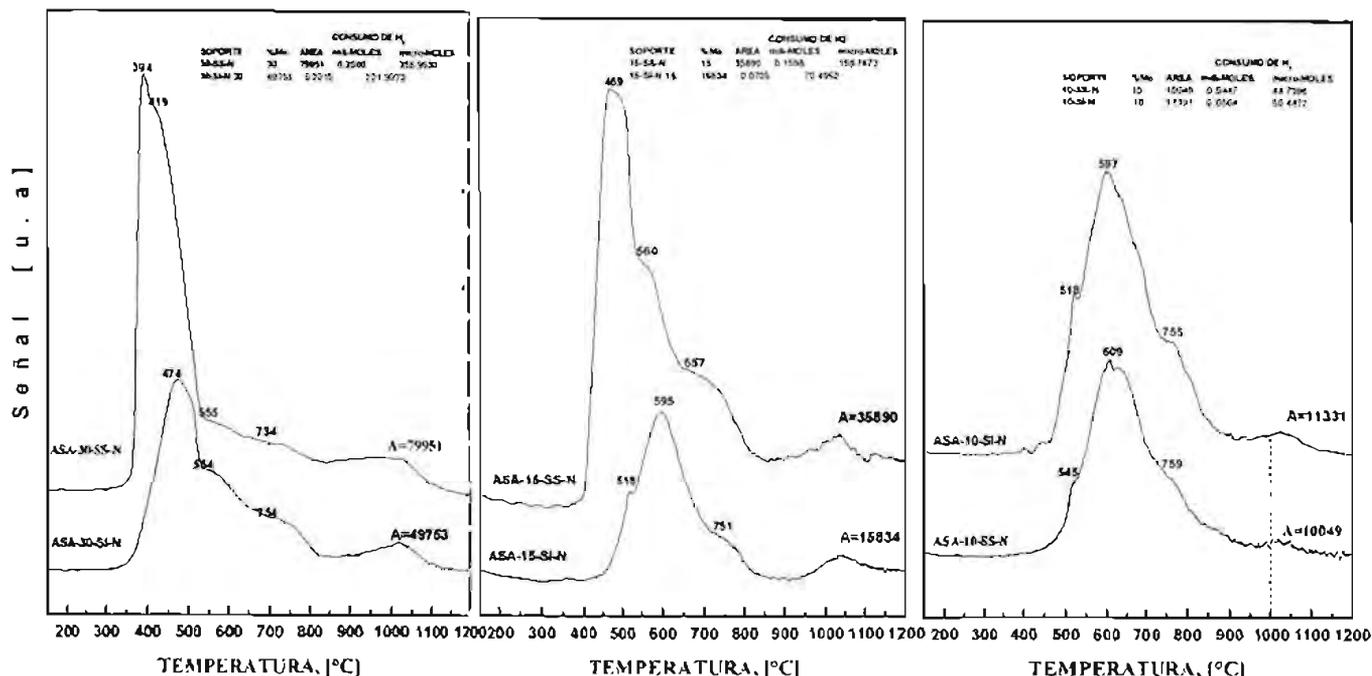


Figura 30. Comparación de los métodos de soluciones separadas y soluciones simultáneas peptizadas con ácido nítrico

En la Tabla 14 se puede apreciar el consumo de hidrogeno para los catalizadores sintetizados mediante el método de integración de la fase activa en forma separada (ASA-SS-[Ac ó N]) y el método de integración de la fase activa en forma simultánea mediante una solución (ASA-Si-[Ac ó N]), la cantidad de hidrogeno consumida en el primer método nos implica que existe una mayor formación de especies de molibdeno que pueden ser reducidas fácilmente como lo menciona Rajagolpa<sup>[39]</sup> y Lianglong<sup>[41]</sup> en óxidos mixtos de 10SiO<sub>2</sub>-90Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se favorece la coordinación octaédrica y especies poliméricas. Como se aprecia en la Figura 31 al comparar los métodos de integración de la fase metálica con respecto al consumo de hidrógeno y concentración de molibdeno se presenta un cambio de pendiente para ambos métodos, esto quiere decir que a bajas concentraciones de la fase metálica (10% de MoO<sub>3</sub> para el caso de estudio) se tiene una menor reducción debido a especies coordinadas tetraédricamente o que se encuentre interaccionando con el soporte formando especies como el aluminato de molibdeno. Para los contenidos de molibdeno de 115 y 30%p MoO<sub>3</sub> se ve favorecida la reducción debido a la formación de especies con coordinación octaédrica o polimérica (el cambio de pendiente nos puede implicar la presencia de otro tipo de coordinación).

Tabla 14 Consumo de hidrogeno para los catalizadores ASA-SS-[Ac ó N] y para los catalizadores ASA-SI-[Ac ó N]

Catalizador	%MoO <sub>3</sub>	Área	CONSUMO DE H <sub>2</sub>	
			mili-MOLES	micro-MOLES
<b>ASA-SS-Ac</b>				
ASA-30-SS-Ac	30	74209	0.330	330.39
ASA-15-SS-Ac	15	39056	0.174	173.88
ASA-10-SS-Ac	10	11759	0.052	52.35
<b>ASA-SI-Ac</b>				
ASA-30-SI-Ac	30	46708	0.208	207.95
ASA-15-SI-Ac	15	14972	0.067	66.66
ASA-10-SI-Ac	10	11299	0.050	50.30
<b>ASA-SS-N</b>				
ASA-30-SS-N	30	79951	0.3560	355.9530
ASA-15-SS-N	15	35890	0.1598	159.7873
ASA-10-SS-N	10	10049	0.0447	44.7396
<b>ASA-SI-N</b>				
ASA-30-SI-N	30	49753	0.22151	221.5073
ASA-15-SI-N	15	15834	0.07050	70.4952
ASA-10-SI-N	10	11331	0.05045	50.4472

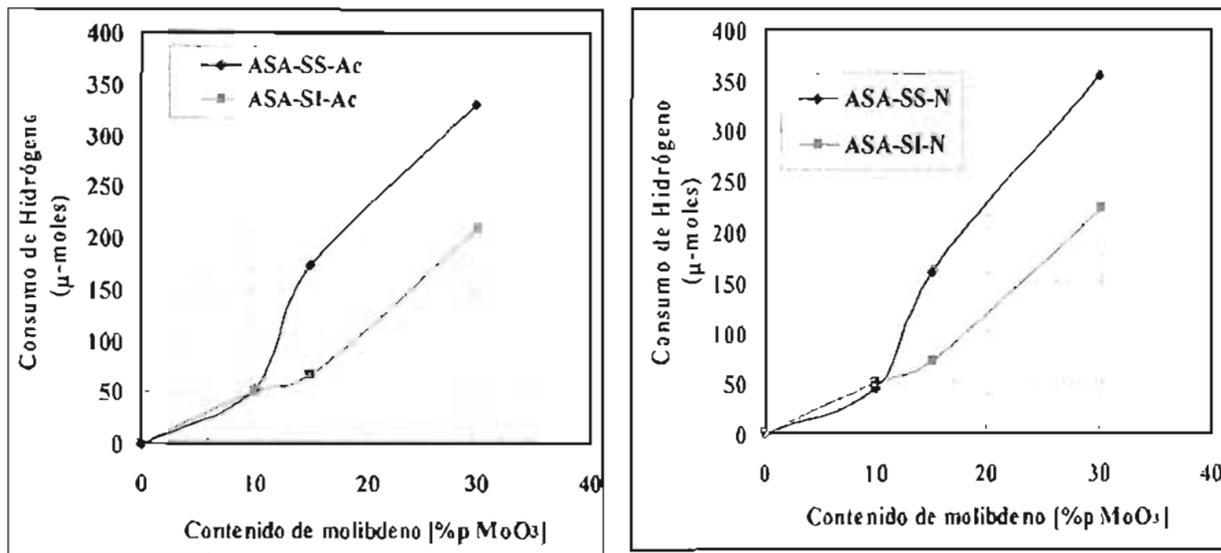
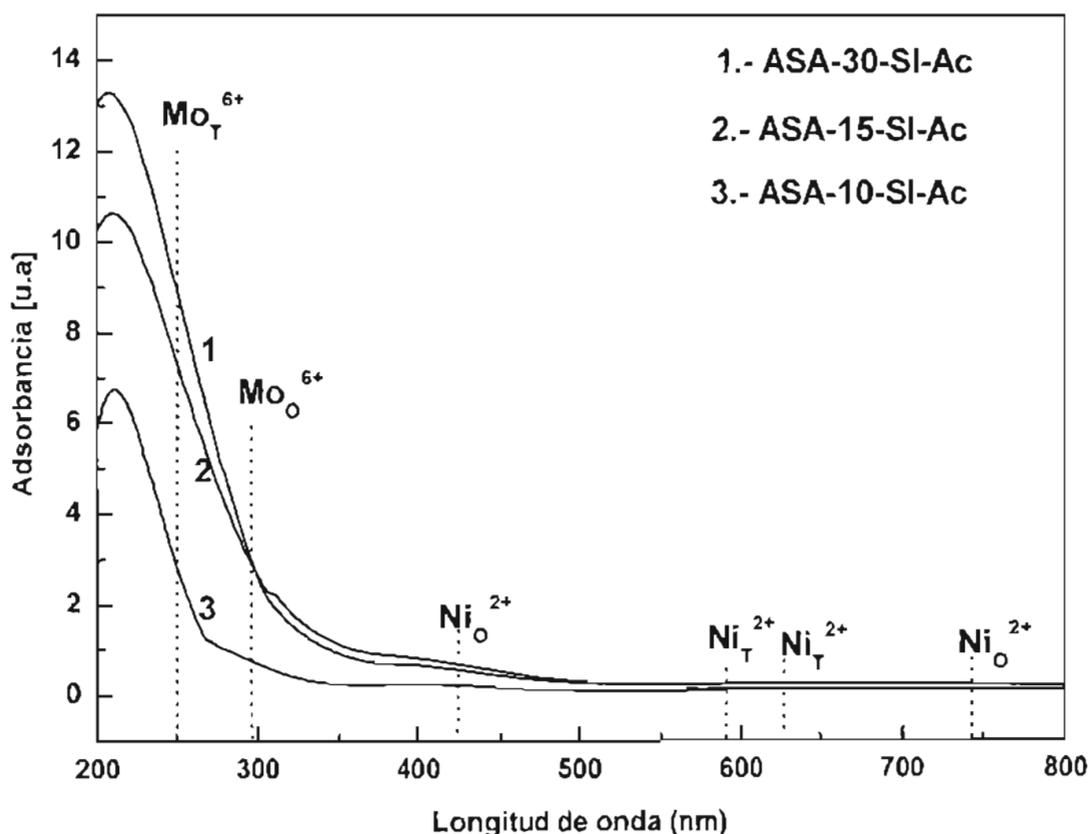


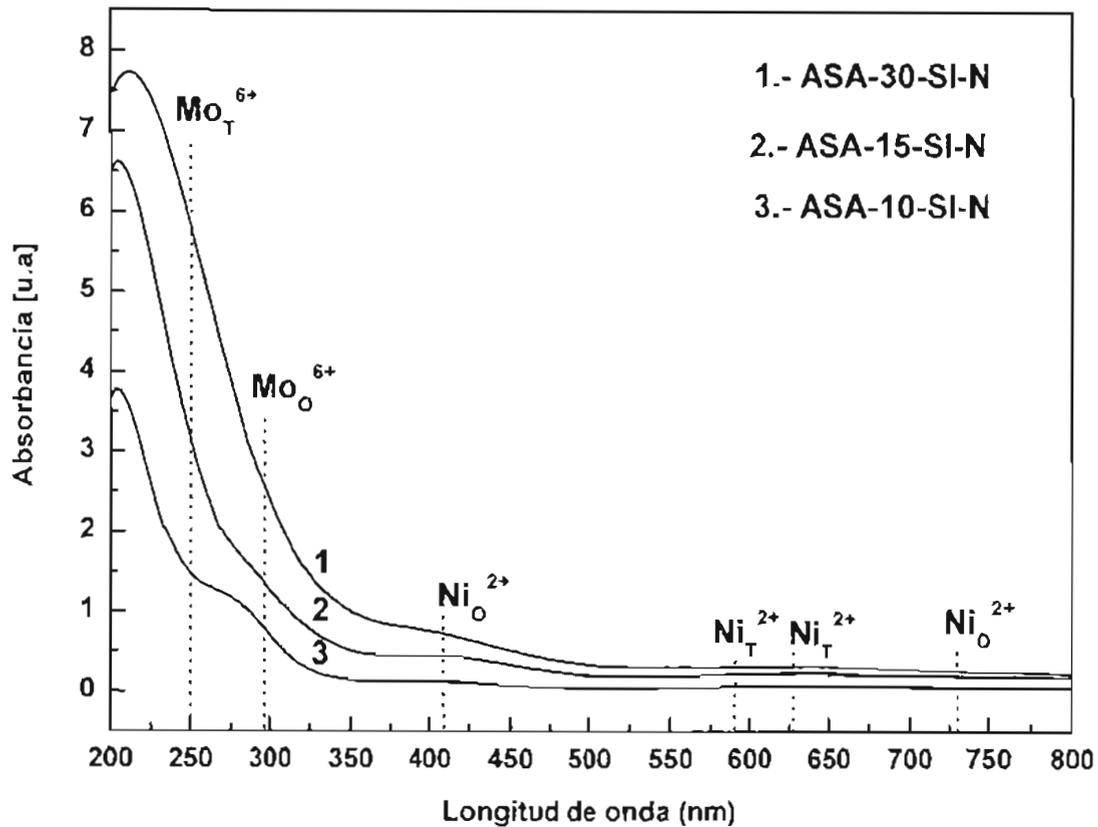
Figura 31. Consumo de acuerdo al contenido de molibdeno

### 3.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-vis.

Mediante la espectroscopía UV-Vis se puede obtener información sobre el tipo de coordinación (tetra y octaédrica) y naturaleza de las especies metálicas en forma de óxidos Mo y Ni presentes en los catalizadores estudiados. En las Figuras 32 (a) y 32 (b) se analizan los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores ASA-[x]-SI-[Ac] y ASA-[x]-SI-[N], se observa que en la región de 220 a 300 nm se produce un incremento en la absorbancia en razón al contenido de molibdeno presente (30, 15 y 10%p MoO<sub>3</sub>). El valor de longitud de onda asignado en 291 nm corresponde a la especie de coordinación octaédrica de Mo<sup>6+</sup>, el valor asignado a 250 nm es debido a las especies de coordinación tetraédrica de Mo<sup>6+</sup> (Henker<sup>[46,47]</sup>).



*Figura 32(a). Espectro de reflectancia difusa de UV-vis para los catalizadores ASA-[x]-SI-Ac preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con una solución simultánea NiMo.*



*Figura 32(b). Espectro de reflectancia difusa de UV-vis para los catalizadores ASA-[x]-SI-N preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con una solución simultánea NiMo.*

En la Figuras 33 (a) y 33 (b) se muestran los espectros de reflectancia difusa de UV-vis para identificar las bandas características de Ni para los catalizadores ASA-[x]-SI-[Ac] y ASA-[x]-SI-[N], en las longitudes de onda en 415 y 730 nm se ha asignado a la coordinación octaédrica de  $\text{Ni}^{2+}$  la cual es asociada a NiO, asimismo se ve un doble pico con máximos en las longitudes de onda de 595 y 630 nm las cuales son asociadas a Ni coordinado tetraédricamente, este último valor de longitud de onda se le ha asignado al aluminato de níquel<sup>[48]</sup>  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

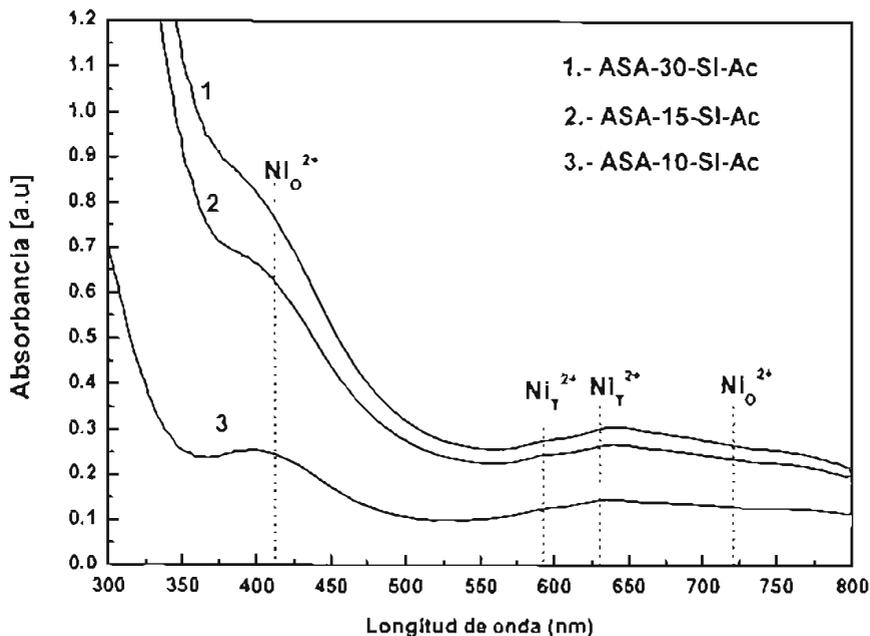


Figura 33(a). Espectro de reflectancia difusa de UV-vis para los catalizadores ASA-[x]-SI-Ac preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con una solución simultánea NiMo.

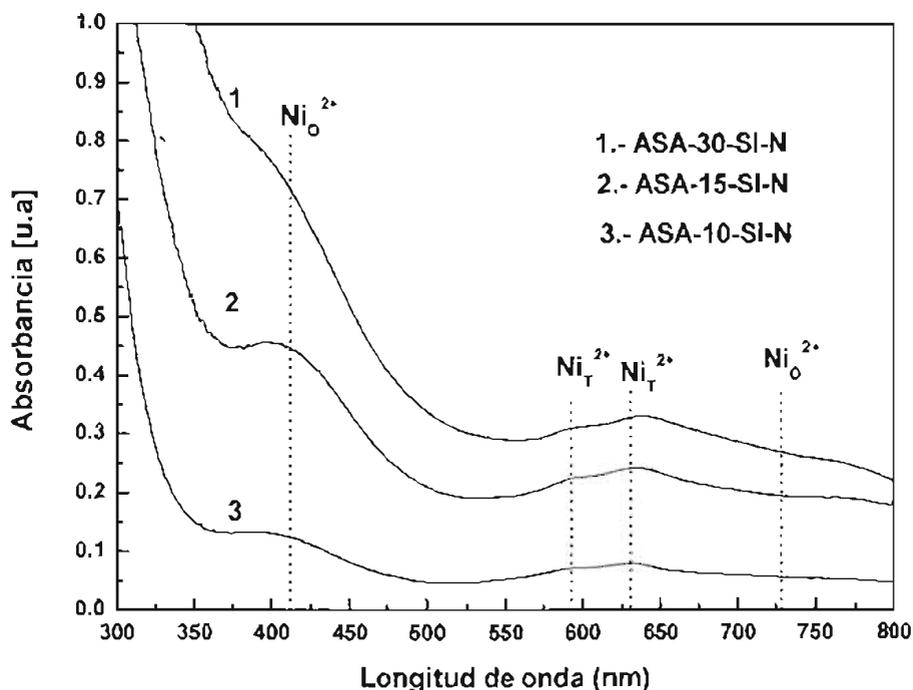
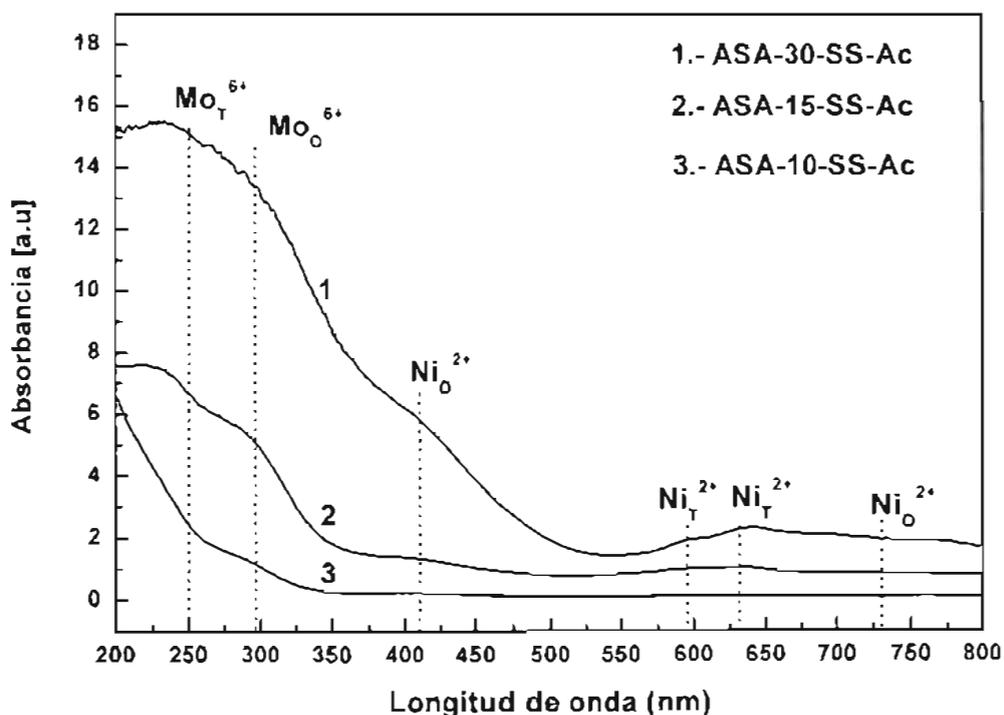


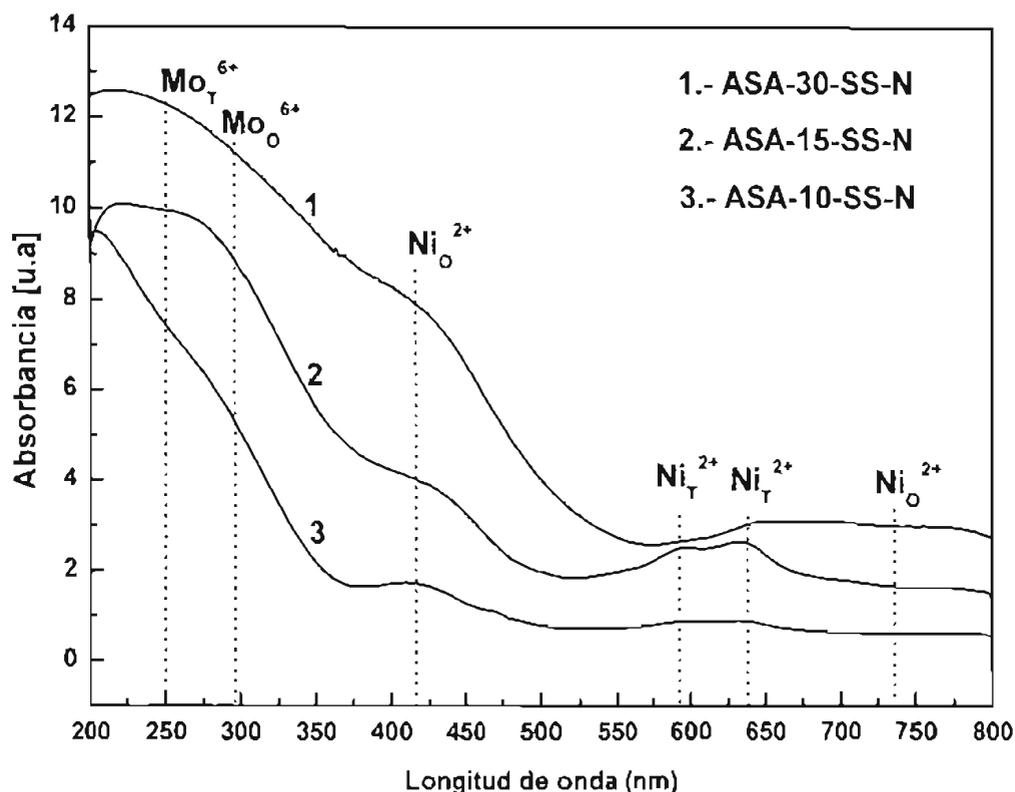
Figura 33(b). Espectro de reflectancia difusa de UV-vis para los catalizadores ASA-[x]-SI-N preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con una solución simultánea NiMo.

En las Figuras 34 (a) y 34 (b) se muestran los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores ASA-[x]-SS-[Ac] y ASA-[x]-SS-[N], se observa que al incorporar la fase metálica Ni y Mo en forma separada durante el swing se produce un incremento en la absorbancia en las regiones de longitud de onda de 200 a 300nm. Para los catalizadores con contenidos del 30% de  $\text{MoO}_3$  se favorece la coordinación octaédrica o especies poliméricas de molibdeno. Como se observa en las intensidades de absorción para bajos contenidos de molibdeno la coordinación tetraédrica es favorecida (longitud de onda de 250 nm). La incorporación de Mo en el swing en forma separada genera una mayor coordinación de molibdeno octaédrico.

Para la región de 350-450 nm se observa un hombro a 415 nm correspondiente a la coordinación octaédrica de Ni asociado a  $\text{NiO}$ , así mismo para la región de 450-750 nm se observa dos máximos en las longitudes de onda de 595 y 630 nm correspondiente a la coordinación tetraédrica a medida que el contenido de Ni es incrementado, la intensidad de absorción aumenta claramente, en comparación con el método de integración de la fase activa mediante una solución de  $\text{NiMo}$ .

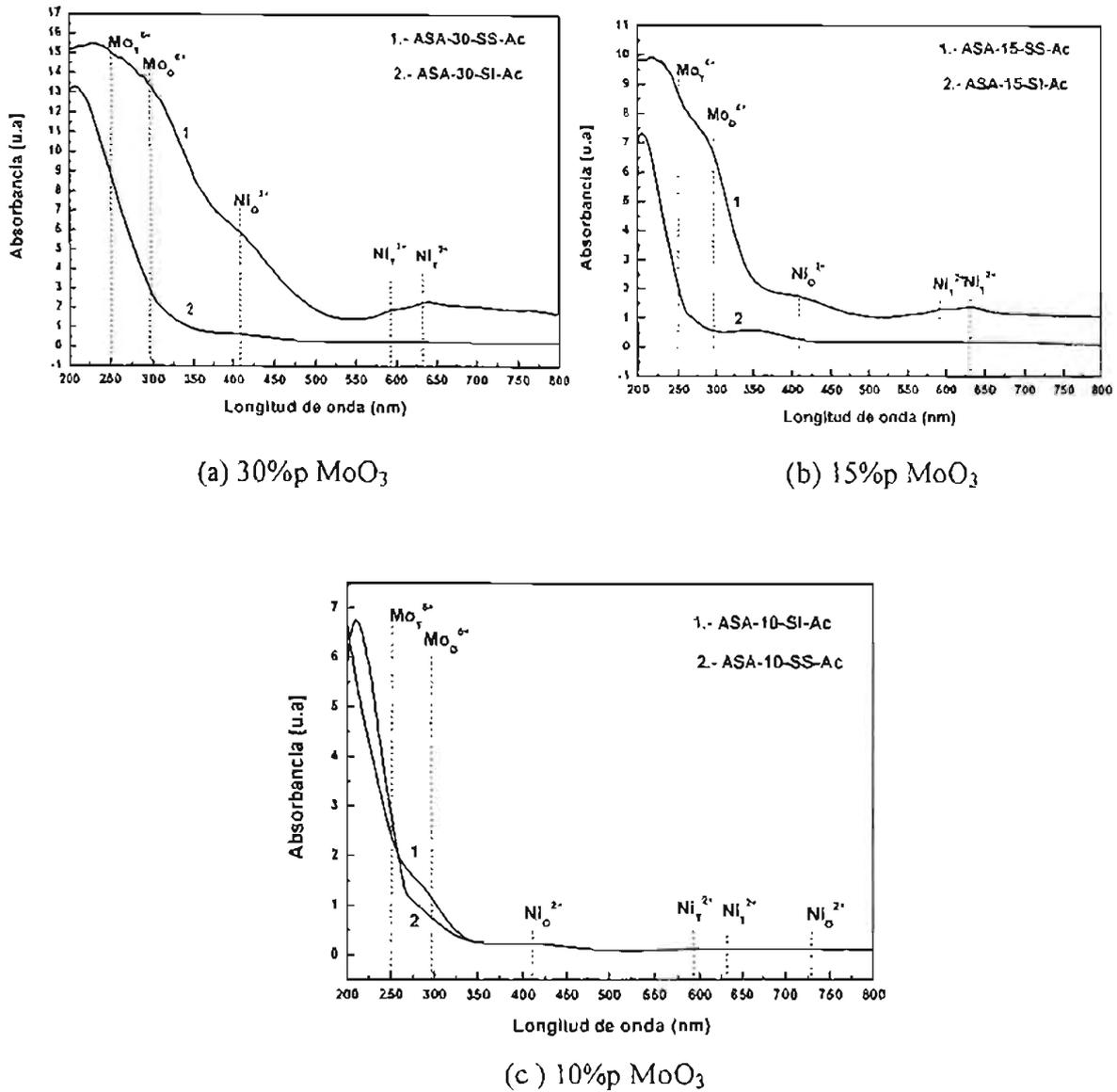


*Figura 34 (a). Espectro de reflectancia difusa de UV-vis para los catalizadores ASA-[x]-SS-Ac preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con soluciones separadas de Ni y Mo*



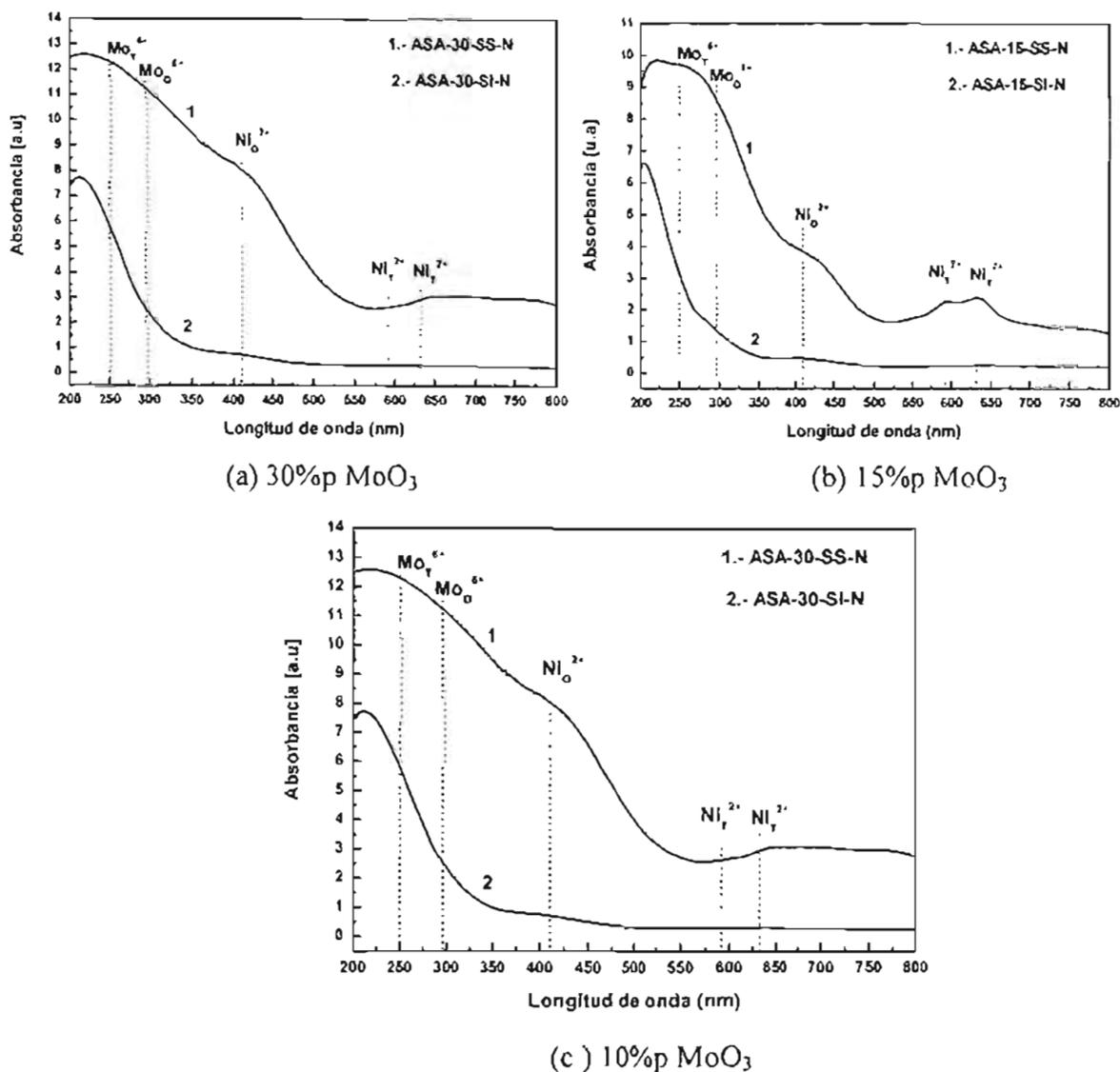
*Figura 34 (b). Espectro de reflectancia difusa de UV-vis para los catalizadores ASA-[x]-SS-N preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con soluciones separadas de Ni y Mo*

En la Figura 35 se muestra los espectros de DRS para los catalizadores preparados con soluciones simultaneas y soluciones separadas de Ni y Mo peptizadas con ácido acético, se observa que las especies de Ni y Mo presentan una mayor intensidad de absorción de todas las señales tetraédrica y octaédrica de níquel y molibdeno para los catalizadores preparados con la integración de la fase activa en forma de soluciones separadas.



*Figura 35. Espectros de reflectancia difusa para los catalizadores ASA-[x]-SS-Ac ASA-[x]-SS-Ac preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con soluciones separadas y solución simultánea de Níquel y molibdeno (peptizados con ácido acético).*

De forma similar en la figura 36 se muestran los espectros de DRS para los catalizadores preparados con soluciones simultáneas y soluciones separadas de Ni y Mo peptizadas con ácido nítrico, se observa que también que hay una mayor proporción de especies coordinadas octaédricamente tanto de Ni como de Mo para el método de soluciones separadas.

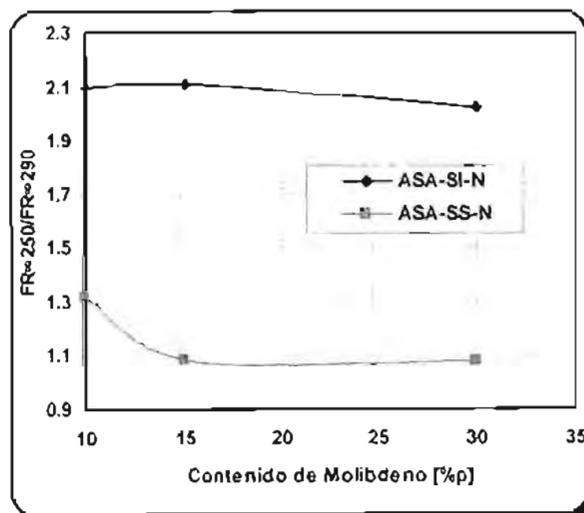
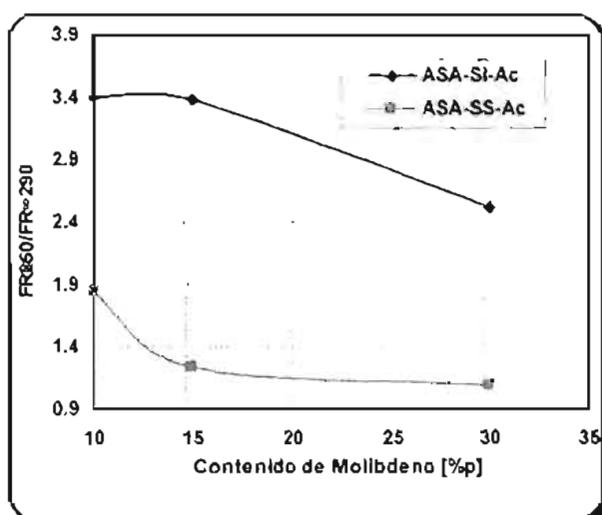


**Figura 36.** Espectro de reflectancia difusa de UV-vis para los catalizadores ASA-[x]-SS-N y ASA-[x]-SI-N preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con soluciones separadas y solución simultánea de Níquel y molibdeno (peptizados con ácido nítrico).

Se realizó el cálculo de la relación de intensidades entre las bandas de Mo octaédrico y Mo tetraédrico  $Mo_{[O]}/Mo_{[T]}$  correspondientes a las longitudes de onda de 250 y 290 nm. En la Tabla 15 se muestran los resultados de la relación de intensidades y en la Figura 37 se ve el comportamiento de este valor. El máximo valor de esta relación representa la mayor cantidad de Mo tetraédrico y por tanto una menor cantidad de molibdeno octaédrico. Como el valor de la intensidad de absorción siempre es mayor para un complejo tetraédrico que uno octaédrico, el que el valor de la relación  $Mo_{[T]}/Mo_{[O]}$  sea mayor que uno no significa que la población de especies tetraédricas de Mo sea mayor en todos los casos.

**Tabla 15.** Relación  $Mo_{[O]}/Mo_{[T]}$  correspondientes a las bandas a 250 y 290 nm

MUESTRA	% Mo	Mo [O]		Mo [T]		FR $\propto$ 250/FR $\propto$ 290
		$\lambda$ (nm)	I	$\lambda$ (nm)	I	
ASA-30-SS-N	30		11.41		12.32	1.08
ASA-15-SS-N	15	290	8.91	250	9.71	1.09
ASA-10-SS-N	10		5.65		7.47	1.32
ASA-30-SI-N	30		2.89		5.86	2.03
ASA-15-SI-N	15	290	1.51	250	3.19	2.11
ASA-10-SI-N	10		0.71		1.49	2.10
ASA-30-SS-Ac	30		13.86		15.13	1.09
ASA-15-SS-Ac	15	290	7.04	250	8.68	1.23
ASA-10-SS-Ac	10		1.32		2.44	1.84
ASA-30-SI-Ac	30		3.62		9.11	2.51
ASA-15-SI-Ac	15	290	0.61	250	2.08	3.39
ASA-10-SI-Ac	10		0.84		2.86	3.40

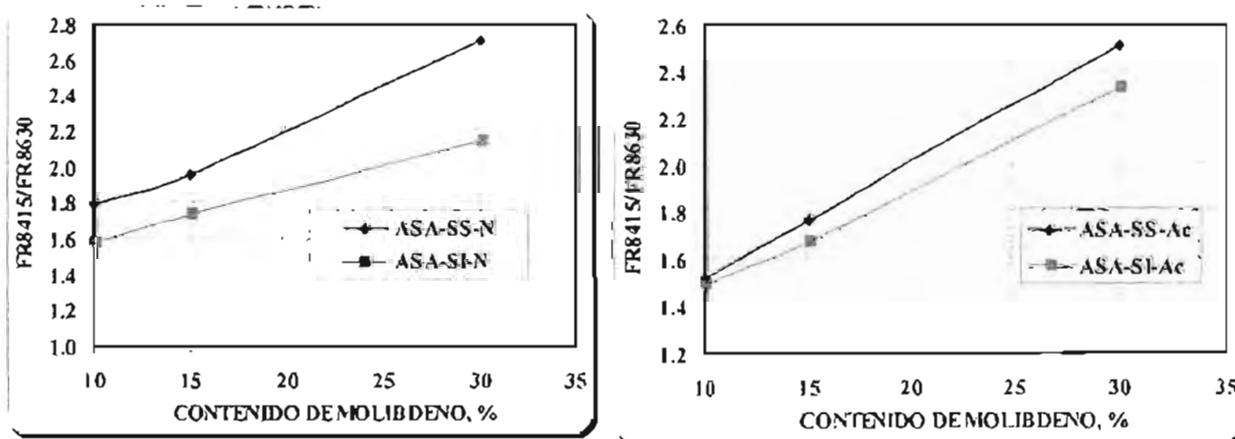


**Figura 37.** Variación de la relación  $FR_{\propto 415}/FR_{\propto 630}$  con el contenido de Mo

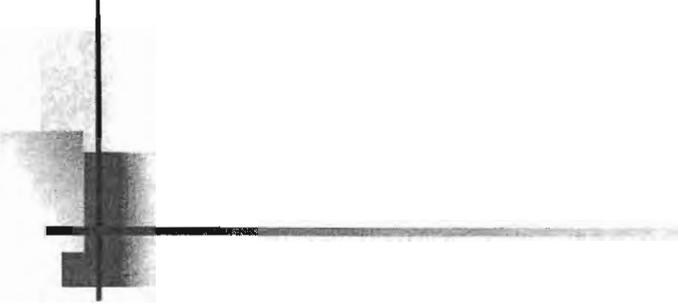
Se determinó la relación de intensidades entre las bandas de Ni octaédrico a Ni tetraédrico (funciones de remisión de Shcuster-Kubelka-Munk<sup>[48]</sup>) correspondientes a las bandas a 415 y 630 nm, que suele utilizarse para estimar la relación  $Ni_{(O)}/Ni_{(T)}$ . Esta relación, representada en la Figura 38 y Tabla 16, cambia significativamente con el contenido de molibdeno y níquel; se obtienen valores alrededor de 1.4 y 2.7 en todos los catalizadores con valores altos de la relación representa un mayor contenido de NiO y por tanto una menor cantidad de Ni en forma de aluminato de níquel.

**Tabla 16** Relación  $Ni_{(O)}/Ni_{(T)}$  correspondientes a las bandas a 415 y 630 nm

MUESTRA	% Mo	Ni [o]		Ni [T]		$FR_{\infty 415}/FR_{\infty 630}$
		$\lambda$ (nm)	I	$\lambda$ (nm)	I	
ASA-30-SS-N	30		7.95		2.93	2.71
ASA-15-SS-N	15	415	3.85	630	2.38	1.96
ASA-10-SS-N	10		1.70		0.89	1.79
ASA-30-SI-N	30		0.70		0.33	2.15
ASA-15-SI-N	15	415	0.44	630	0.24	1.74
ASA-10-SI-N	10		0.12		0.08	1.58
ASA-30-SS-Ac	30		5.642		2.249	2.509
ASA-15-SS-Ac	15	415	0.807	630	0.548	1.765
ASA-10-SS-Ac	10		0.232		0.136	1.517
ASA-30-SI-Ac	30		0.615		0.265	2.321
ASA-15-SI-Ac	15	415	0.242	630	0.145	1.671
ASA-10-SI-Ac	10		0.752		0.302	1.491



**Figura 38.** Variación de la relación  $FR_{\infty 415}/FR_{\infty 630}$  con el contenido de Mo



# **CAPÍTULO 4**

**DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

**CONCLUSIONES**

## 4.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

### EFFECTO DEL TIEMPO DE MADURACIÓN EN LA ETAPA DE OSCILACIÓN.

#### *Soportes peptizados con ácido acético y ácido nítrico*

Uno de los principales efectos que genera el tiempo de maduración en las etapas de oscilación es el incremento de la resistencia mecánica del soporte. Con tiempos de 30 minutos se obtienen resistencias mecánicas de 2.310 kg/mm para los soportes peptizados con ácido acético y 2.25 kg/mm para los peptizados con ácido nítrico. Estos valores son tres veces mejor que los obtenidos a tiempos de maduración de 10 minutos.

Se aprecia también que al incrementar los tiempos de maduración hasta 30 minutos la distribución porosa se hace más uniforme entre diámetros de poro 20 y 200 Å. Para el caso de ácido acético, el diámetro de poro promedio se desplaza hacia valores menores (105 Å), el volumen de poro se incrementa en 30%, asimismo se tiene un incremento en el área específica del 12% (303 m<sup>2</sup>/g) con respecto al tiempo de maduración de 10 minutos. Para la peptización con ácido nítrico también se ve este comportamiento pero el desplazamiento de la distribución de poro es menor en comparación con la peptización de ácido acético, esta distribución se encuentra entre 20 a 400 Å, también se ve un incremento en área del 11% (300 m<sup>2</sup>/g) y un aumento de volumen de poro del 30% con respecto al tiempo de maduración de 10 minutos y un diámetro de poro promedio de 113 Å. Claramente se concluye que es mejor utilizar tiempos de maduración de 30 minutos en la oscilación.

### EFFECTO DEL TIEMPO DE MADURACIÓN EN LA ETAPA FINAL DEL SOPORTE.

#### *Soportes peptizados con ácido acético y ácido nítrico*

Una vez establecido el tiempo de maduración en las etapas de oscilación (30 minutos) se procedió a realizar al análisis de los tiempos de maduración de los soportes después de la oscilación. El principal efecto que se obtiene cuando se emplean tiempos de maduración de 24 horas es un desplazamiento de la distribución porosa hacia una región más uniforme de poro entre 20 y 100 Å para el caso de la peptización con ácido acético con un incremento en el área específica del 21% (383 m<sup>2</sup>/g) con respecto al tiempo de 1 hora de maduración. Para la peptización con ácido nítrico también se muestra este comportamiento pero la distribución porosa es desplazada a valores entre 20 a 200 Å y se obtiene un incremento en área del 14% (351 m<sup>2</sup>/g) con respecto a un tiempo de 1 hora de maduración.

La variación de los tiempos de maduración en la etapa final también influye en la resistencia mecánica del soporte, con tiempos de 24 horas la resistencia mecánica del soporte peptizado con ácido acético fue de 3.10 kg/mm y 2.8 kg/mm para los peptizados con ácido nítrico. Estos valores representan 1.3 veces mayor resistencia que con tiempo el tiempo de maduración de 1 hr.

La estructura del poro del oxido final ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) dependerá del tamaño, forma y agregación de las partículas de éste, con el fin de obtener una distribución en el intervalo a manejar (mesoporosidad), es esencial tener partículas del precipitado más uniforme ó del mismo tamaño debido a que podemos generar un material con mejor resistencia mecánica y una mejor distribución de poro. Para esto es importante partir desde la formación del hidróxido de alúmina-sílice (precipitado) es decir cuando se obtiene el precipitado con la hidrólisis de la sal de aluminio alcalina en medio acuoso es casi imposible evitar la formación de un hidróxido de aluminio-silicio amorfo, el cual presenta una mayor distribución de poro en el intervalo de macroporosidad y una menor distribución en el intervalo de mesoporosidad, como se ha visto previamente también se presenta baja resistencia mecánica (0.637kg/mm).

Ahora bien un hidróxido más cristalino (precipitado) usualmente es más difícil de disolver en un medio ácido mas que un hidróxido de aluminio-sílice amorfo, con el presente método es posible disolver este material amorfo mediante la oscilación de pH de la solución del lado ácido al lado básico, el hidróxido de aluminio disuelto es depositado en las partículas del precipitado generado y contribuye a su crecimiento, una mejor distribución de poro en el intervalo de mesoporosidad y una mayor resistencia mecánica.

En este trabajo se analizo el efecto que se presenta cuando variamos los tiempos de maduración tanto en la oscilación como en el precipitado final. Con tiempos de maduración cortos el precipitado obtenido muestra una amplia distribución de poro (macroporosidad) y al ir incrementando el tiempo de maduración tanto en el lado ácido como en el básico de la oscilación y en la etapa final , se muestra un incremento de la resistencia mecánica como se mencionan anteriormente y una mejor distribución de poro, las partículas del precipitado sufren una evolución hacia la formación de partículas mayores debido a su diferente solubilidad (se ha visto que las partículas pequeñas son más solubles,

por lo que las grandes crecen a expensas de las pequeñas<sup>[6,21,23]</sup>). Esto condiciona que el precipitado tenga diferentes solubilidades dependiendo del tiempo transcurrido desde su formación. Se ha relacionado que la disolución de partículas finas se realiza en el lado ácido de la oscilación, y la maduración en el lado básico permite que el hidróxido de aluminio amorfo sea removido por oclusión y las partículas de esta puedan ser unificadas y formar un material más homogéneo.

Aunque no se realizó la maduración en los lados de la oscilación mayores de 30 minutos y tiempos de maduración en la etapa final mayores de 24 horas porque se obtuvieron las resistencias y la distribución buscada, es posible modificar aun más el precipitado obtenido pero se obtendría una distribución de poro limitada (mesoposidad y microporosidad<sup>[6,23]</sup>). Se plantea realizar a futuro un análisis más profundo de estas variables para la modificación del sistema.

## **INTEGRACIÓN DE LA FASE METÁLICA**

Con los tiempos de maduración de 30 minutos en la etapa de oscilación y 24 horas en la etapa final de la oscilación se realizó la integración de la fase metálica níquel-molibdeno (10, 15 y 30%p MoO<sub>3</sub>) mediante dos métodos como se muestra a continuación.

### ***Integración simultánea de las fases metálicas de níquel-molibdeno en el lado ácido de la oscilación.***

Cuando se realiza la integración simultánea de la fase metálica con una solución de las especies níquel-molibdeno, tanto peptizando con ácido acético como con nítrico, con bajas concentraciones de la fase activa (10 y 15%p MoO<sub>3</sub>), la distribución porosa del catalizador se conserva al ser comparados con los soportes sintetizados previamente para ambas peptizaciones sin fase activa. Sin embargo, el volumen de poro y área superficial disminuyen en un 17% y 24% respectivamente. La resistencia mecánica del catalizador también presenta una disminución del 13%. Ahora bien, con altos contenidos de la fase metálica (30%p MoO<sub>3</sub>) la distribución de poro se desplaza a valores menores, los diámetros de poro promedio se encuentran en un rango de 10 y 60 Å, también hay una disminución del 50% en el volumen de poro y un 24% en área superficial. La resistencia mecánica del catalizador con altas concentraciones de la fase metálica disminuye en un 41%. Estos

resultados indican que sólo a concentraciones altas de Mo (30 % en peso de  $\text{MoO}_3$ ) disminuyen significativamente las propiedades texturales y mecánicas del catalizador.

### ***Integración de fase metálica de níquel-molibdeno mediante soluciones separadas en el lado ácido y lado básico de la oscilación.***

Al realizar la integración de la fase metálica con soluciones separadas de sales de níquel y molibdeno se modifica la estructura porosa del catalizador con respecto a la obtenida para el soporte solo peptizado con el mismo ácido. Para los catalizadores peptizados con ácido acético se observa un desplazamiento del diámetro de poro promedio hacia valores menores (de 89 a 49 Å), al integrar la fase activa de esta forma se promueve una distribución de poro mas uniforme en un rango de 20 y 90 Å, mientras que el soporte solo tiene una distribución de poro en el rango de 20-200 Å. El volumen de poro disminuye hasta un 70% para contenidos de molibdeno de 30% en peso de  $\text{MoO}_3$  y del 35% para concentraciones del 10 y 15%. Para estas concentraciones el área específica también disminuye en 35% y 11 %. Para la peptización con ácido nítrico se presenta aun más la disminución del diámetro de poro encontrándose valores de 37 a 42 Å (30 y 10%p  $\text{MoO}_3$ ) la distribución porosa se desplaza a un valor entre 20 y 50 Å, el área específica también disminuye 48% y 15 %.

La integración de la fase activa mediante este método también afecta la resistencia mecánica. Para altas concentraciones de molibdeno por ejemplo para el caso del 30 % p se tiene una pérdida en resistencia del 58% para ambas peptizaciones

### **REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA**

Mediante el análisis de reducción a temperatura programada se observó que al integrar la fase metálica NiMo en forma de soluciones separadas dentro de la síntesis del soporte, presenta una mayor formación de especies poliméricas de molibdeno las cuales son reducidas a temperaturas menores a las que se reducen las especies producidas mediante la adición de las soluciones en forma simultanea.

Los picos observados entre las temperaturas de 402 y 469 °C y hombros entre 579 y 557°C para el método de soluciones separadas indican la reducción de especies octaédricas de molibdeno con diversos grados de polimerización. Este tipo de especies pueden ser

formadas cuando la integración del precursor de molibdeno es agregado en el lado ácido del swing. En este caso, el depósito de aniones de molibdeno en la superficie del precursor del soporte se favorece ya que al estar en medio ácido la carga superficial del soporte es positiva.

Con respecto a la integración de níquel en el lado básico del swing usando soluciones separadas se favorece la adsorción de las especies de Ni sobre el precursor del soporte ya que al encontrarse en un medio ácido éste presenta una superficie con carga negativa y la interacción con los cationes de níquel se favorece mas que por el método de soluciones separadas.

Con el método de integración de soluciones simultaneas de la fase metálica y bajas cargas de molibdeno (10 15 %p de MoO<sub>3</sub>) se favorece la formación de especies tetraédricas lo cual se ve reflejado en las temperaturas de reducción entre 595 y 755°C. En este intervalo de temperaturas se realiza la reducción de especies monoméricas y poliméricas de molibdeno. Este análisis concuerda con la caracterización mediante reflectancia difusa de UV-vis que más adelante se analiza. Para los catalizadores con 30%p de molibdeno se observa un incremento en la formación de especies octaédricas o poliméricas (picos 478 y 474°C y hombros entre 56554 y 570) pero se tiene también especies tetraédricas como se observa en las temperaturas de alrededor de 760°C.

#### **REFLECTANCIA DIFUSA DE UV-vis.**

Información adicional del efecto de incorporar la fase metálica durante la etapa de la síntesis del soporte y el tipo de especies de la fase activa en los catalizadores fue proporcionada por la espectroscopia de reflectancia difusa de UV-vis.

Cuando la integración de la fase metálica se realiza mediante soluciones separadas se observa que las especies de níquel y molibdeno presentan una mayor intensidad de absorción de todas las señales, tetraédrica y octaédrica de níquel y molibdeno que presentan los catalizadores con contenidos de 30 y 15 %p de molibdeno. Con bajas concentraciones de la fase metálica se favorece más la coordinación tetraédrica de ambas especies. Esto se pudo comprobar con la relación de intensidades entre las bandas de Mo octaédrico y Mo tetraédrico Mo[T]/Mo[o] correspondientes a los valores de longitud de onda de 250 y 290

nm. Para el caso del método de integración en forma separada se observa que la relación  $Mo[T]/ Mo[o]$  presenta los valores de 1.84 (10%p $MoO_3$ ), 1.23 (15% $MoO_3$ ) y 1.09 (30%p $MoO_3$ ) para los catalizadores peptizados con ácido acético y 1.32(10%p $MoO_3$ ), 1.09 (15% $MoO_3$ ) y 1.08 (30%p  $MoO_3$ ) para los peptizados con ácido nítrico. Esto indica que la población de especies tetraédricas disminuye con la carga de metal. Como el valor de la intensidad de absorción siempre es mayor para un complejo tetraédrico que uno octaédrico, el que el valor de la relación  $Mo[T]/Mo[O]$  sea mayor que uno no significa que la población de especies tetraédricas de Mo sea mayor en todos los casos.

Para el método de integración de fase activa en forma simultanea, se observa que se favorece la coordinación tetraédrica de molibdeno. La relación  $Mo[T]/ Mo[o]$  presenta valores de 3.40 (10%p $MoO_3$ ), 3.39 (15% $MoO_3$ ) y 2.51 (30%p  $MoO_3$ ) para los catalizadores peptizados con ácido acético y de 2.10(10%p $MoO_3$ ), 2.11 (15% $MoO_3$ ) y 2.03 (30%p $MoO_3$ ) para los catalizadores peptizados con ácido nítrico. Estos valores son mayores que los observados para la integración de metales en soluciones separadas, lo que indica que en usando soluciones simultaneas se obtiene una mayor cantidad de especies de molibdeno coordinadas tetraédricamente y por tanto una menor cantidad de molibdeno octaédrico. Esto confirma la idea de que es mejor realizar la integración de metales utilizando soluciones separadas.

En resumen, de todos los resultados anteriores se podría decir que se obtienen mejores catalizadores utilizando tiempos de maduración de 30 min durante la oscilación, de 24 h al finalizar la oscilación, la integración de las fases metálicas se debe realizar de manera separada integrando el precursor de Mo en el lado ácido y el Ni en el lado básico de la oscilación. Finalmente, se debe utilizar ácido acético como agente peptizante.

## 4.2 CONCLUSIONES.

Con el método de síntesis de oscilación de pH “pH-swing” y la integración de la fase metálica NiMo durante la síntesis del soporte fue posible obtener catalizadores NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diámetros de poro promedio unimodal en el intervalo de 37 a 118 Å, volúmenes de poro entre 0.7 a 1.16 ml/g, áreas específicas de 183 a 390 m<sup>2</sup>/g. Al realizar la peptización utilizando ácido acético como agente hidrolizante se genera una mejor resistencia mecánica con valores entre 3.1 y 1.2 kgf/mm.

De los resultados de Rayos X se descarta, a la escala de detección de la técnica, la formación de aglomerados de molibdeno o níquel ya que no se presentan picos de difracción correspondientes a estas especies, lo cual puede ser atribuido a la presencia de pequeños cristalitas de MoO<sub>3</sub> y NiO con un tamaño menor a 40 Å lo cual nos indica una buena dispersión de los metales en la superficie del soporte.

Como lo indicaron los análisis de TPR, la integración de la fase metálica NiMo en forma de soluciones separadas dentro de la síntesis del soporte, favorecen una mayor formación de especies poliméricas de óxido de molibdeno en coordinación octaédrica<sup>[39]</sup>, las cuales son reducidas a temperaturas menores a las que se reducen las especies producidas mediante la adición de las soluciones en forma simultánea, lo que favorece la formación de especies monoméricas en coordinación tetraédrica.

La comparación de las relaciones de intensidades entre las bandas de Mo octaédrico y Mo tetraédrico (Mo<sub>[O]</sub>/Mo<sub>[T]</sub>) muestra que en el método de soluciones separadas favorece una mayor formación de especies octaédricas o poliméricas de molibdeno en comparación con el método de integración de la fase metálica en forma simultánea. La mayor intensidad de todas las señales tetraédrica y octaédrica de níquel y molibdeno en el caso de la utilización de soluciones separadas de los precursores metálicos en la caracterización de reflectancia difusa de UV-vis sugiere una mayor concentración de especies superficiales de Ni y Mo en comparación con el método de soluciones separadas.

## SUGERENCIAS

Estos catalizadores y soportes se utilizarán en un estudio posterior para realizar la caracterización correspondiente de los soportes, precursores oxidados y catalizadores sulfurados para determinar las especies presentes en estos, asimismo se requiere conocer la dispersión de la fase activa y acidez presentes en el catalizador.

Es importante considerar la etapa de evaluación pues de ella se obtiene información respecto al comportamiento de los catalizadores. Se propone utilizar sistemas de reactores por lotes para analizar la formación y desaparición de intermediarios en reacciones consecutivas. Se propone el estudio de hidrodesulfurización de 4,6-dimetildibenzotiofeno, que es uno de los compuestos de azufre más refractarios a la hidrodesulfurización y la hidroconversión de naftaleno a tetralina y decalinas con el fin de analizar la hidrogenación y apertura de anillos aromáticos.

La originalidad de este trabajo de investigación decansará en el establecimiento de un balance apropiado de las funciones de desintegración, hidrogenación e hidrodesulfurización mediante la variación de la relación  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el soporte, utilizando el método de oscilación de pH y el método de incorporación de los precursores de la fase activa y la carga metálica.

### 4.3 BIBLIOGRAFÍA

1. Moreira Rodríguez H. *Perspectivas del Uso de los hidrocarburos a nivel México*. Informe técnico abril 2005, México Secretaria de energía SENER.
2. Ancheyta-Juarez J., Rodríguez S. *Results of processing VGO-LCO blends in a fluid catalytic cracking commercial unit*. *Energy & Fuel* **16**, 3(2002). 718-723.
3. Breyse M, Portefaix J.L. *Support effects on hydrotreating catalysts*. *Catalysis Today* **10**, (1992), 489-505.
4. Gray Murray R. *Upgrading petroleum residues and heavy oil*. 1996 New York. *Marcer Dekker. Inc.*
5. Furimsky Edward. *Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing*. *Applied catalysis A General*. **171**, 2(1998): 177-206.
6. Ward J.W. *Design and Preparation of Hydrocracking Catalysts*. *Preparation of Catalysts III*. 1983. Elsevier Science Publisher the Netherlands. p 587-617.
7. Ono T., Ohguchi Togari. *Control of the Pore structure of porous alumina*. *Preparation of catalyst III* 1983: Elsevier Science Publisher the Netherlands. p 631-641.
8. Dufresne P, Bigerad P *New developments in Hydrocracking: Low pressure high-conversion Hydrocracking*. *Catalysis Today*, **1** (1987) 367-384.
9. Scherzer J., Gruia A.J., *Hydrocracking science and technology* 1996, *New York: Marcer Dekker*.
10. Speight G.J., Baki Ozüm. *Petroleum Refining Processes*. 2002. New York. p 485-537. Marcel Dekker, Inc.
11. Ezra K.T., Mohammad H., Al-Mashan., Homould Al-Azmi. *The mixing aspects of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in ebullated-bed reactors*. *Catalysis Today*, **48**, 1(1999): 229-236.
12. Topsøe H., Clausen B.S., *Hydrotreating catalysis*. 1996, UTHA, Springer.
13. Blanco J. *Catalisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales*. 1976. México. Edt Trillas.
14. Dong D., Jeong S., Massoth F.E., *Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalyst by coke*, *Catalysis Today*, **37**, 3(1997): 267-275.
15. Rosal L. F. *Catalizadores de hidrotratamiento, estructuras y propiedades 1*. *Ingeniería química*. **48**,191(1993), 151-157
16. Rosal L. F. *Catalizadores de hidrotratamiento, estructuras y propiedades 2*. *Ingeniería química*. **49**,191(1993), 175-179.

17. Court P. And Marcilly. Preparation of Catalysts III. 1983. Elsevier Science Publisher the Netherlands. pp 485.
18. Peri J. E. *Distribution of the porous structure*. Journal of Catalysts. 1976 **41**:227
19. Snell, R. *Control of the porous structure of amorphous silica-alumina 1. The effects of sodium ions*. Applied Catalysts. **11**, (1984) 189- 347.
20. Snell R. *Control of the Pore structure of amorphous silica-alumina 2*. Applied Catalysis. **12**, 1 (1984), 189-200.
21. Snell R. *Control of the Pore structure of amorphous silica-alumina 3*. Applied Catalysis. **12**, 1(1984), 347-357.
22. Snell R. *Control of the Pore structure of amorphous silica-alumina 4*. Applied Catalysis. **33**, 1(1987), 281-294.
23. Denni R.K, *Silica –modified alumina and process for preparation*. Pat. 4721696. Jan.26, 1988
24. Vogel Arthur I. *Química Analítica Cualitativa*. 1983 Argentina Kapelusz.
25. Kelly L. Elmore, Charles M. *Mechanism of the precipitation of Alumina from Sodium Aluminate Solutions*. Journal America Society. **67**, 9(1945):1449-1452.
26. Burriel marti F. *Química Analítica Cualitativa* 1988 México Paraninfo.
27. Alexander G.B. *The solubility of Amorphous silica in Water*. Journal America Society. **62**, 3 (1954), 453-455.
28. Pinna F. *Supported metal catalysts preparation*. Catalysis Today., **41**, 1(1998),129-137.
29. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY PHYSICAL CHEMISTRY DIVISION COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY. Subcommittee on Characterization of Porous Solids. *RECOMMENDATIONS FOR THE CHARACTERIZATION OF POROUS SOLIDS*. Pure & Appl. Chem., Vol. 66, No. 8, pp. 1739-1758, 1994.
30. Leofanti G. Padovan M. *Surface area and pore texture of catalysts*. Catalysis Today. **41**, (1998), 207-219.
31. Balkar A. *Experimental methods for the characterization of catalysts I. Gas adsorption methods, pycnometry and porosimetry*. International Chemical Engineering. **25**, 1 (1985), 16-29.
32. Balkar A. *Experimental methods for the characterization of catalysts II. Gas adsorption methods, pycnometry and porosimetry*. International Chemical Engineering. **25**, 1(1985), 30-36
33. Occelli M.L, Biz S. *Physicochemical properties of some metal supports for hydrotreating catalysts preparation*. Applied Catalysis **179**, (1999), 117-129
34. Willard Hobart H. *Metodos instrumentals de análisis*. 1992 México. CECSA

35. Mishra D., Anand S. *Effect of anions during hydrothermal preparation of boehmites*. Materials Letters **53**, 3(2002), 133-137.
36. Haines P.J. *Thermal Methods of Analysis*. 1996 New York. Marcer Dekker. Inc.
37. Takahashi R. *Silica-Alumina catalyst with bimodal pore structure prepared by phase Separation in Sol-gel process*. Journal of Catalysts **200**,(2001), 197-202.
38. Valyon J. Henker M. Wendlandt K-P. *Acidity of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and supported molybdena catalysts*. React. Kinet. Catal. Lett. **38**, 2 (1989), 273-279.
39. Rajagopal S., Marini H.J., Marzari J.A. *Silica-Alumina-Supported Acidic Molybdenum Catalysts-TPR and XRD Characterization*. Journal of Catalysis **147**, (1994) 417-428.
40. Brito J. Lance J. *Characterization of supported MoO<sub>3</sub> by TPR*. Polyhedron **5**, 1/2 (1986), 179-182.
41. Lianglong Q, Weiping Z. *MAS NMR, TPR and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica-alumina supports*. Journal of Catalysis **215** (2003) 7-13.
42. Barthomeuf D. *Importance of the acid strength in heterogeneous catalysis*. Catalysis and Bases 1985 Amsterdam Elsevier Science 75-89.
43. Tsukada T. Segawa H. *Crystallinity of bohemite and its effect on the phase transition temperature of alumina*. J.Mater Chem. **9**. ( 1999) 549-553.
44. Guzman-Castillo M.L, Bokhimi X. *Effect of Bohemite crystallite size and steaming on alumina properties*. J. Phys. Chem. B . **105**, (2001), 2099-2106.
45. Knözinger. *Acidic and basic propierties of aluminas in relation to their propierties as catalysts and supports*. Catlysis by Acids and Bases. 1985 Elsevier Science Publishers.
46. Henker M., Wendlandt K-P., *Phase and Surface Composition and dispersion of MoO<sub>3</sub> in MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Catalysts*. Applied Catalysis, **61**, (1990), 253-263
47. Henker M., Wendlandt K-P., *Structure of MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Catalysts*. Applied Catalysis, **69**, (1991), 205-220.
48. Scheffer B. Heijeinga. *An electron Spectroscopy and X-ray Diffraction Study of Nio/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO-WO<sub>3</sub>/AlO<sub>3</sub> Catalysts*. J. Phys. Chem. **91**, (1987), 4752-4759
49. Valyon J. Henker M. Wendlandt K-P. *Adispersity and reducibility of th molydenum oxide phase in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and supported molybdena catalysts*. React. Kinet. Catal. Lett. **38**, 2 (1989), 265-272.

50. Chuah G.K *The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina*. Microporous and Mesoporous Materials. **37**, (2000) 345-353.
51. Jeziorowski H., Knözinger H. *Raman and Ultraviolet Spectroscopic Characterization of Molybdena on Alumina*. The journal of Physical Chemistry. **83**, 9(1979), 1168-1173.
52. Note. *Effect of Local Structure on the UV-vis absorption edges of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides*. Journal of Catalysis **151**, (1995) 470-474



# Apéndice



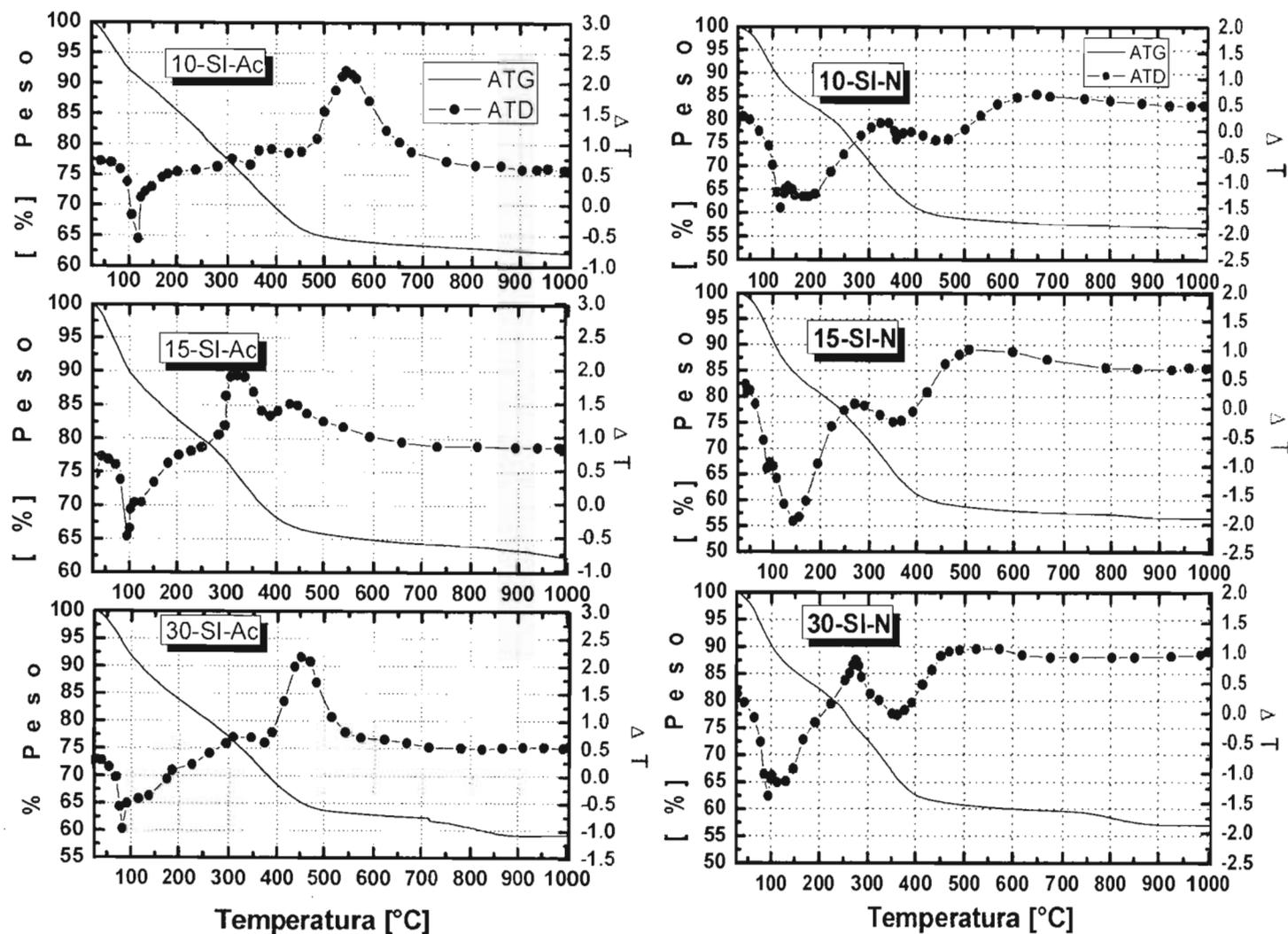
## A1. ANÁLISIS TÉRMICO (ATD Y TGA)

Es importante conocer las propiedades térmicas de los aluminosilicatos ya que este análisis proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicas inducidas.

La figura A1 corresponde al análisis térmico diferencial (DTA) y al análisis termogravimétrico (TGA) que se le realizó a las muestras de las series ASA-[x]-SI-[Ac ó N] sintetizados por medio del método de pH-Swing con de la Integración de la fase activa durante la síntesis del soporte empleando una solución de NiMo. Para las gráficas de ATD se observan cuatro señales entre 30 y 110, 110 y 325 y de 325 a 550 °C.

La primer señal corresponde a la desorción de agua, la segunda podría indicar la eliminación parcial de agentes inorgánicos en donde inicialmente la descomposición es muy lenta y posteriormente es más rápida mostrando un pico exotérmico indicativo de que se forman varios productos durante la calcinación del catalizador, La tercera se debe a la desorción del agua estructural del catalizador y la formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NiMo}$ .

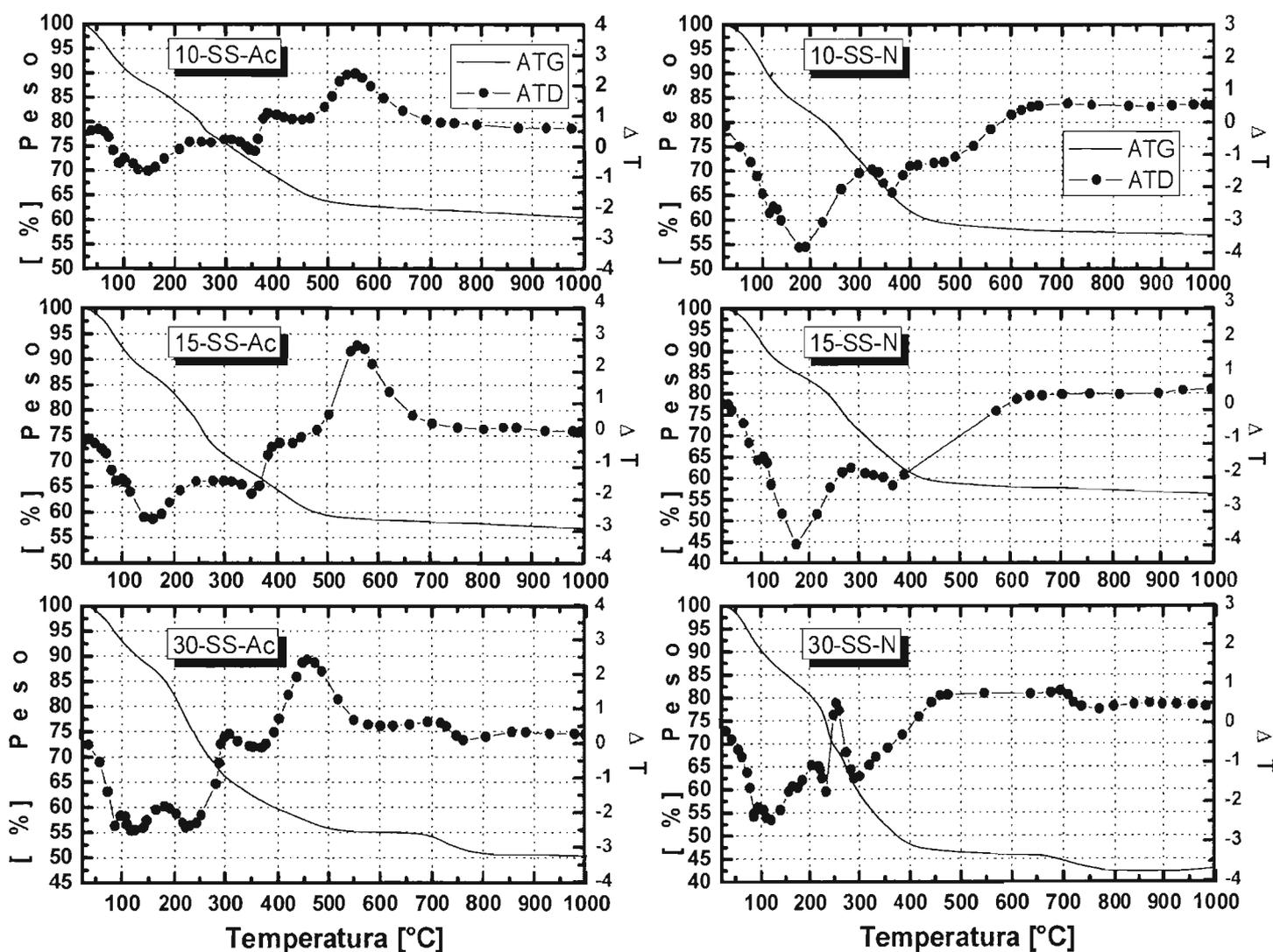
En la figura A1 también se muestra el análisis termogravimétrico ATG de los mismos catalizadores, ASA-[x]-SI-[Ac ó N], se observa una pérdida de peso en los intervalos: de 30 a 100 °C se pierde aproximadamente un 5.6 % en peso, de 100 a 370 °C existe una pérdida del 46.2%, finalmente de 370 a 550°C se pierde 2.10 % peso.



*Figura A1. Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG) para los catalizadores ASA-[x]-SI-N preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con una solución simultanea NiMo (peptización con ácido nítrico y ácido acético)*

En la figura A2 se observan los análisis térmicos para los catalizadores ASA-[x]-SS-[Ac-N] preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con soluciones separadas de Ni y Mo. Se observan cuatro señales entre 30 y 150, 150 y 400 y de 400 a 700 °C. La primer señal corresponde a la desorción de agua, la segunda podría indicar la eliminación parcial de agentes inorgánicos en donde inicialmente la descomposición es muy lenta y posteriormente es más rápida mostrando un pico exotérmico

alrededor de los 550 °C indicativo de que se forman varios productos durante la calcinación del catalizador, el tercer pico es debido a la desorción del agua estructural del catalizador y formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NiMo}$ . En la figura A2 también se muestra el análisis térmogravimétrico ATG que se le realizaron a los mismos catalizadores  $\text{ASA-}[x]\text{-SS-}[\text{Ac ó N}]$ , se observa una pérdida de peso en los cambios de pendiente en los siguientes intervalos de temperatura: 30 a 100 °C se pierde aproximadamente un 7.6 % en peso, de 100 a 370 °C existe una pérdida del 54.2%, finalmente de 370 a 550°C se pierde 4.45 % peso.



**Figura A2.** Análisis térmico diferencial (ATD) y térmogravimétrico (ATG) para los catalizadores  $\text{ASA-}[x]\text{-SS-Ac}$  preparados por el método de síntesis oscilación de pH con la integración de la fase activa durante la síntesis del soporte con soluciones separadas de Ni y Mo (peptización con ácido acético)