



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"EVALUACION DE NUEVOS MATERIALES Zr-SBA-15 COMO
SOPORTES DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
KARLA ARIADNA ROMERO MORENO



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

2005

m. 346070



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Rodolfo Ruiz Trejo.

Vocal: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva.

Secretario: Ma. de los Ángeles Vargas Hernández.

1er suplente: Juvenal Flores de la Rosa.

2do suplente: Emma González Chimeo.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 222,

Conjunto E, Facultad de Química, UNAM,

México, D.F.

Asesor



Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

Supervisor técnico



I.Q. Oliver Yair Gutiérrez Tinoco

Sustentante



Karla Ariadna Romero Moreno

Agradecimientos:

A la Dra. Tatiana Klimova, ya que gracias a su labor como investigadora y sus grandes valores se pudo concretar este trabajo de tesis.

Al I.Q. Yair Gutiérrez por su valiosa ayuda en el laboratorio y sus consejos para finalizar lo mejor posible esta tesis.

A la Q.I. Maria Cecilia Salcedo Lara por su colaboración en los análisis de DRX de polvos.

Al M. En C. Manuel Aguilar Franco por la elaboración de los análisis de DRX de ángulos bajos.

Al I.Q. Iván Puente Lee por la elaboración de los análisis de SEM.

Al proyecto DGAPA IN-103102 por el apoyo económico brindado para la elaboración de esta tesis.

Dedicado a:

Quien más adoro en esta vida, mi madre.

Quienes de mi tienen y de quienes tengo el cariño sincero.

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1 Hidrodesulfuración.....	3
2.1.1 Catalizadores de HDS.....	4
2.1.2 Especies Activas.....	6
2.1.2.1 Teoría de Topsøe.....	6
2.1.2.2 Teoría de Okamoto.....	8
2.1.2.3 Teoría de Wambeke.....	9
2.2 Materiales Ordenados de Sílice.....	9
2.2.1 Materiales mesoporos MCM-41.....	9
2.2.2 Materiales SBA-15.....	11
2.3 Zirconia.....	13
2.3.1 Óxidos mixtos $ZrO_2-Al_2O_3$	15
3. Objetivos.....	18
4. Desarrollo experimental.....	20
4.1 Preparación de los soportes.....	20
4.1.1 Incorporación de zirconio (ZrO_2).....	21
4.2 Preparación de zirconia (ZrO_2).....	22

4.3 Pruebas térmicas.....	22
4.4 Preparación de los catalizadores.....	23
4.5 Métodos de caracterización.....	24
4.5.1 Fisisorción de nitrógeno.....	24
4.5.1.1 Determinación del área específica.....	26
4.5.1.2 Isotermas de adsorción.....	31
4.5.1.3 Volumen total de poros.....	33
4.5.2 Difracción de rayos X de polvos.....	34
4.5.2.1 Ley de Bragg.....	35
4.5.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-VIS (DRS)	36
4.5.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	37
4.5.5 Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM).....	38
4.6 Evaluación de la actividad catalítica.....	39
4.6.1 Sulfuración del catalizador.....	39
4.6.2 Reacción de HDS.....	39
5. Resultados y discusión.....	42
5.1 Caracterización de soportes.....	42
5.1.1 Fisisorción de nitrógeno.....	42
5.1.2 DRX de ángulos bajos.....	45
5.1.3 DRX de polvos.....	47
5.1.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)	48
5.1.5 Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM).....	50
5.2 Pruebas de estabilidad térmica.....	51
5.2.1 Fisisorción de nitrógeno.....	51
5.2.2 DRX de polvos.....	57
5.2.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).....	61

5.3 Catalizadores de molibdeno.....	66
5.3.1 Fisisorción de nitrógeno.....	66
5.3.2 DRX de polvos.....	69
5.4 Catalizadores de NiMo.....	70
5.4.1 Fisisorción de nitrógeno.....	70
5.4.2 DRX de polvos.....	73
5.4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)	74
5.4.4 DRX de ángulos bajos.....	75
5.4.5 Reducción a temperatura programada (TPR).....	77
5.5 Reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT.....	80
6. Conclusiones.....	83
7. Bibliografía.....	85
8. Anexos.....	88

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día se vuelve imprescindible el desarrollo de nuevos procesos ambientalmente factibles, ya que estos mitigan hasta cierto límite, el grave problema de la contaminación ambiental, que además de manifestarse como problemas a la salud, puede también presentarse como un problema de desarrollo sostenible para el futuro.

La calidad del aire debe ser satisfactoria en todos los asentamientos humanos y las regiones del país y las emisiones de contaminantes en la atmósfera, sean de fuentes artificiales o naturales, fijas o móviles, deben ser reducidas y controladas, para asegurar una calidad del aire satisfactoria para el bienestar de la población y el equilibrio ecológico [1].

Los gases nocivos que pueden ser encontrados en la atmósfera se crean principalmente por la generación de energía por medio de la combustión de productos derivados del petróleo. Los principales compuestos contaminantes que se encuentran en la atmósfera como gases de combustión son los SO_x , CO , NO_x y partículas suspendidas entre otros.

La disminución de las emisiones de SO_x , es de las más importantes, pues este gas contribuye a la generación de fenómenos como la lluvia ácida y al hidratarse dan lugar a la formación de ácidos sumamente agresivos y con la humedad de las mucosas conjuntivales y respiratorias constituyen un riesgo para la salud al producir irritación e inflamación aguda o crónica. Las mucosas suelen absorber las partículas suspendidas, lo que da lugar a un riesgo superior, puesto que su acción

conjunta con SO_x es sinérgica. Hasta finales de 1998, las emisiones totales por fuentes móviles, como lo son vehículos automotores, fueron las que en tercer lugar emitieron más SO_2 a la atmósfera, en la Zona Metropolitana del Valle de México [2] razón por la cual es importante tratar de disminuir los contenidos de azufre en los combustibles que son utilizados para estas fuentes. De acuerdo a la normatividad ambiental vigente en México, los combustibles fósiles líquidos que son utilizados como energéticos para las fuentes móviles, deben poseer como límite máximo permisible de azufre, 0.1 y 0.05, % en peso para gasolina y diesel, respectivamente [3]. Sin embargo, se espera que estos valores sean reducidos aún más en los siguientes años.

Bajo este contexto, se ve clara la necesidad de mejorar el proceso de hidrodesulfuración (HDS), proceso destinado a eliminar el azufre (impureza contaminante) que se encuentra en el combustible al finalizar todos los tratamientos anteriores en el proceso de destilación, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reformación o craqueo. Para eliminar compuestos de azufre, el combustible es sometido al proceso hidrodesulfuración (HDS), que consta en tratar el combustible con hidrógeno a alta temperatura en presencia de catalizadores. De esta manera se obtiene el combustible libre de impurezas (con bajo contenido de azufre) y un gas llamado ácido sulfhídrico (H_2S). En HDS lo más importante es mejorar los catalizadores utilizados para poder llevar a cabo una desulfuración profunda eliminando mejor las moléculas de azufre presentes en los hidrocarburos. Lo más deseable en este caso es obtener catalizadores (comúnmente Ni/Mo) que tengan una capacidad tal que puedan remover el azufre, incluso de las moléculas de más difícil tratamiento, buscando también, el tener, un material resistente a las condiciones de operación a nivel industrial.

2. ANTECEDENTES

2.1 Hidrodesulfuración

A finales de 1998, la Unión Europea acordó nuevas especificaciones que deben reunir los combustibles, tales como el diesel. En dichos acuerdos, se concilió que para el año 2000 el contenido de azufre en el diesel sería de 350 ppm, cantidad que se reduciría aún más (50 ppm) para el año 2005. También se acordó la reducción de la densidad y de hidrocarburos poliaromáticos y un aumento en el número de cetano.

En los Estados Unidos de Norteamérica, la Environmental Protection Agency (EPA) propone reducir aún más el contenido de azufre en el diesel, ya que de acuerdo con esta agencia, se requieren contenidos de azufre extremadamente bajos para el buen funcionamiento de los tubos de escape de NO_x, particularmente para los que funcionan con sistemas de filtrado [4].

Dada la necesidad de perfeccionamiento de los procesos destinados a la refinación de petróleo, los esfuerzos se enfocarán entonces hacia el mejoramiento de los catalizadores para aportarles una actividad catalítica superior, así como también la distribución de recursos económicos destinados a su mejoramiento. La Tabla 2.1 presenta datos sobre las especificaciones del producto obtenido, requerimientos del catalizador empleado y las condiciones de proceso.

Tabla 2.1. Incrementos requeridos en la actividad catalítica o en la temperatura de reacción, para conseguir las reducciones correspondientes en el contenido de azufre en los combustibles diesel^a.

Contenido de azufre en el producto (ppm)	Actividad catalítica relativa requerida	Incremento requerido en la temperatura (°C)
500	1.0 ^b	0
350	1.3	+7
200	1.9	+17
100	3.	+29
50	4.2	+38

^a Se escogió 500 ppm como base y LHSV constante.

^b Los datos son de referidos a catalizador CoMo.

2.1.1 Catalizadores de HDS

La catálisis heterogénea es utilizada para la reacción de hidrodesulfuración, lo cual indica que el catalizador se encuentra en diferente fase que los reactivos y productos. En la mayoría de los casos el catalizador es sólido, y los reactivos son gases o líquidos [5].

Los catalizadores de HDS están constituidos por tres componentes principales:

1. - El catalizador (la fase activa) es la sustancia que afecta la rapidez o la dirección de una reacción química sin que se consuma. Para el caso de HDS el catalizador es el sulfuro de molibdeno (MoS_2). Se considera que los sitios activos catalíticamente son cationes de Mo en la superficie de cristales de MoS_2 que tienen por lo menos una vacancia de azufre, lo que permite que las moléculas de reactivo se unan al catalizador para después eliminar el azufre en forma de H_2S . Tradicionalmente los catalizadores de HDS están constituidos por el soporte (alúmina, sílice, etc.), el promotor (Ni ó Co) y un componente activo (MoS_2 , WS_2). Los catalizadores de molibdeno promovidos con cobalto, tienen la particularidad de eliminar el azufre principalmente por la ruta de desulfuración directa (DSD). Mientras que los catalizadores de molibdeno promovidos con níquel, presentan una tendencia mayor hacia la ruta de hidrogenación (HYD) [5].

La desulfuración directa produce un compuesto del tipo difenilo, asimismo los productos de la desulfuración mediante hidrogenación, produce en un principio compuestos de tetrahidrodibenzotiofenos y después compuestos tipo ciclohexilbenceno (ver sección 4.6.2).

Generalmente los catalizadores comerciales se preparan por impregnación acuosa del soporte de γ -alúmina con soluciones de las sales de molibdeno y de níquel y antes de ser usados se someten a un pretratamiento que consiste en la calcinación y sulfuración, que se lleva a cabo para transformar el precursor del catalizador a su fase oxidada, la cual se transforma posteriormente a la fase sulfurada, que es la fase activa para la hidrodesulfuración.

2. - Promotor, es una sustancia que por sí misma no tiene actividad catalítica, pero, al ser agregada en pequeñas cantidades proporciona al catalizador mejor actividad, selectividad y/o estabilidad. Los promotores pueden clasificarse en dos: texturales y estructurales.

- Promotores texturales: tienen un efecto físico el cual inhibe la formación de cristales del catalizador al estar presente como partículas muy finas. Al separar las partículas, se evita la pérdida de superficie activa. Estos promotores no tienen un efecto sobre la energía de activación ni producen cambios en las isothermas de adsorción.
- Promotores estructurales: son sustancias que cambian la composición química del catalizador. Este tipo de promotores pueden llevar a la formación de un intermediario o producir cambios en la estructura electrónica del catalizador, también puede favorecer el proceso al inhibir reacciones no deseadas.

3. - El soporte, debe contar con un área específica grande, ser estable a las condiciones de la reacción, tener ciertas propiedades mecánicas y una distribución uniforme de los poros. El soporte juega un papel determinante en la naturaleza y número de sitios activos del catalizador, por lo tanto, en su actividad.

Existen diversos tipos de materiales porosos, los cuáles, según el tamaño de poro se clasifican en:

- Microporosos: con diámetro de poro menor a 20 Å.
- Mesoporosos: con diámetro de poro entre 20 y 500 Å.

- Macroporosos: con diámetro de poro mayor a 500 Å.

2.1.2 Especies activas

Los catalizadores bimetalicos como Ni(Co)Mo soportados en alúmina se han usado durante mucho tiempo, pero la naturaleza y estructura de las especies activas aún no están bien definidas. Sin embargo, existen diversas teorías que tratan de explicar la forma en que actúan los catalizadores y sus sitios activos, unos de los modelos o teorías más mencionadas son las de Topsøe, Okamoto, y Wambeke.

2.1.2.1 Teoría de Topsøe

Las Figuras 2.1 y 2.2 presentan en forma esquemática las estructuras de MoS_2 [6] y de la fase mixta NiMoS [7], respectivamente.

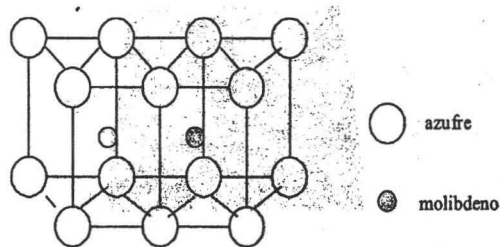


Figura 2.1. Estructura plana del MoS_2 [6]

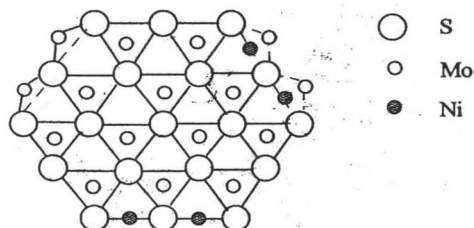


Figura 2.2 Estructura del MoS_2 promovido con Ni en el estado sulfurado [7].

De acuerdo con este modelo, la mayoría de las especies activas están presentes en forma de pequeños cristales de MoS_2 enlazados a la superficie, y el promotor en los bordes de estos

crisales, tal y como se ilustra en las Figuras 2.1 y 2.2. En este caso la mayoría de los sitios activos están adicionados con Co ó Ni en forma de nuevas especies, en las cuales el Co ó el Ni están enlazados a los bordes de cristales de MoS_2 a través de puentes de azufre. La fase obtenida se denomina Ni-Mo-S (Figuras 2.2 y 2.3). Topsøe menciona que existen 2 tipos de sitios activos [7], los cuales se han definido como sitios "Borde" y sitios "Esquina" y son relativos a la posición del átomo promotor en la periferia del cristal de MoS_2 (esquema 2.4).

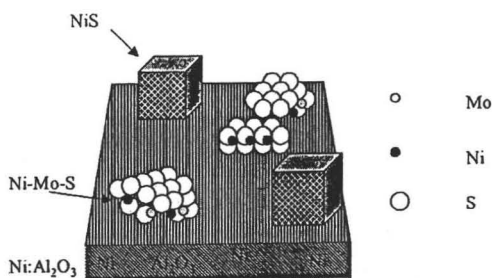


Figura 2.3. Naturaleza de las fases de níquel [6].

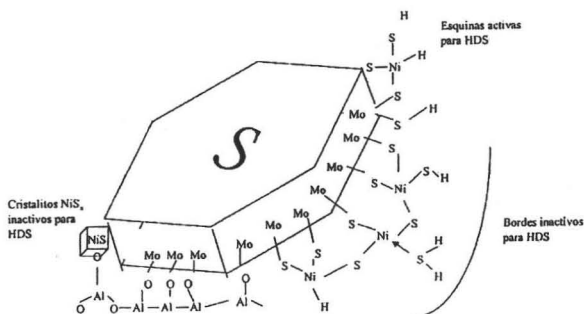


Figura 2.4 . Modelo del cristalito Ni-Mo-S [6].

De acuerdo a la Figura 2.4, la postulación de Topsøe [6,7], indica que los sitios "Borde" son responsables de la actividad de hidrogenación, y los sitios "Esquina" son los responsables de la extracción directa del azufre. Por lo tanto, habrá más sitios "Esquina" cuando el MoS_2 se encuentra

en forma de pequeños cristales, que cuando se aglomera en multicapas donde abundarán los sitios "borde".

2.1.2.2 Teoría de Okamoto.

La teoría de Okamoto describe la diferencia entre los sitios "Borde" y los sitios "Esquina" [8], donde se define que hay sitios con 3 y 2 vacancias, localizados en los bordes y esquinas del MoS₂, nombrándolos en este caso, sitio- α y sitio- β (Figura 2.5). Suponiendo una estructura hexagonal para el MoS₂, los bordes están formados por los planos (1010) y $(10\bar{1}0)$. En el caso del plano (1010) se producen sitios α , mientras que en el plano $(10\bar{1}0)$ se producen sitios β (esquema 2.6)

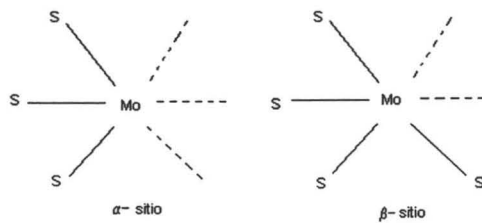


Figura 2.5. Sitios α y β propuestos en catalizadores de molibdeno sulfurados [8].

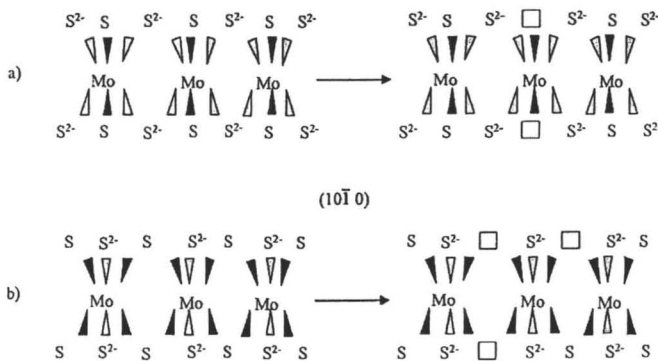


Figura 2.6. Dibujo esquemático de los planos (1010) y $(10\bar{1}0)$ en el MoS₂ [8].

Después de numerosas investigaciones Okamoto [8] sugiere que con la aglomeración y crecimiento del MoS_2 en el borde del plano $(10\bar{1}0)$ se hace más importante el plano (1010) . Esto significa que la proporción de sitios α/β crece con el aumento del tamaño de cristales de MoS_2 .

2.1.2.3 Teoría de Wambeke

Esta teoría complementa el trabajo realizado por Okamoto, sugiere que los sitios con triples vacancias (sitios- α) son los responsables de la hidrogenación, mientras que los sitios con doble vacancia (sitios- β) favorecen la desulfuración directa [9].

Estos datos indican las diferencias que existen entre los sitios activos para la DSD e HYD, por lo que cada tipo de sitio debe tener las funciones indicadas a continuación [10]:

1) Para la hidrogenación:

- Debe haber al menos una vacancia que adsorba el sustrato en al menos uno de sus anillos aromáticos;
- Una vacancia que adsorba un átomo de hidrógeno con un carácter de hidruro;
- Un átomo de S en la vecindad que adsorba un átomo de hidrógeno como un protón.

2) Para la extracción directa de azufre:

- Una vacancia que adsorba el dihidro-, tetrahydro-, o hexahidrointermediario;
- Una vacancia para activar (un centro del tipo Lewis) y retener el átomo de azufre;
- Un átomo de S^{2-} actuando como sitio básico.

2.2 Materiales Ordenados de Sílice

2.2.1 Materiales Mesoporosos MCM-41

Los primeros materiales mesoporosos que fueron sintetizados mostrando regularidad en el arreglo de poros y una distribución del tamaño de poro homogénea fue el MCM-41. Los sólidos del tipo MCM-41 están compuestos por arreglos hexagonales bien definidos de mesoporos de un diámetro entre 20 y 100 Å. La estructura porosa de estos materiales permite que la difusión de moléculas de reactivos y productos sea buena a través del material. Asimismo el área específica

de este material va de los 700 m²/g a 1400 m²/g, lo que les da una buena capacidad de adsorción [11-12].

A raíz de la preparación de los materiales MCM-41 en 1992, se puso especial atención a las investigaciones concernientes a estos, como, entre muchas otras, las dedicadas al control de su textura y morfología. Las investigaciones recientes han dado información de cómo es que al variar los parámetros de síntesis de los materiales mesoporos ordenados, se pueden obtener diferentes tamaños de poros, área específica, estructura y composición deseados [13]. Algunos de estos parámetros son:

- La longitud de la cadena hidrofóbica del tensoactivo; al aumentar ésta generalmente se observa un incremento en el diámetro de poro.
- Adición de moléculas orgánicas expansoras como el 1,2,3-trimetilbenceno, que son solubles en la región hidrofóbica de las moléculas incrementando el tamaño de los poros.
- Variación de otros parámetros de la síntesis tales como el incremento de la temperatura y/o el tiempo de síntesis [14].

En cuanto a su mecanismo de formación, se han llevado a cabo numerosas investigaciones acerca del mecanismo de formación de los materiales MCM-41 después de la primera publicación sobre los materiales M41S. Beck et al. [17] sugirieron un mecanismo de “formación de cristales líquidos”, en el cual se proponen dos diferentes vías de obtención (Figura 2.7). En la primera vía, los precursores pasan a la fase de cristales líquidos en una solución sobresaturada antes de adicionar la fuente de sílice, mientras que en la segunda vía la adición de la fuente de sílice da como resultado el ordenamiento de las subsecuentes micelas de tensoactivo que se van recubriendo con los iones de silicio.

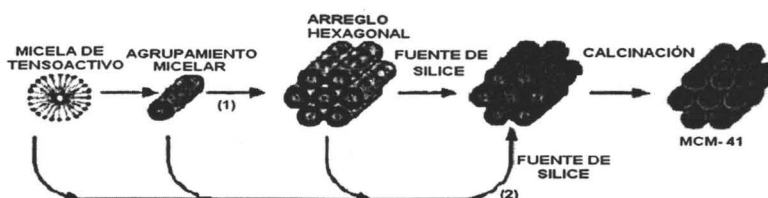


Figura 2.7. Mecanismo de formación de MCM-41 propuesto por Beck et al. [17]. Basado en cristales líquidos. Se muestran dos posibles vías para la formación de materiales mesoporosos MCM-41: (1) Iniciado con cristales líquidos y (2) iniciado con la fuente de sílice.

Se han reportado catalizadores de níquel-molibdeno soportados sobre MCM-41 que condujeron a altos rendimientos en la reacción de hidrodesulfuración de dimetilbenzotiofeno [15]. Ya que estos soportes tienen altos valores de área superficial, permitieron una buena dispersión de sulfuros de níquel-molibdeno. Se observó que estos catalizadores favorecieron la ruta de hidrogenación, en lugar de la desulfuración directa [15]. No obstante, las paredes de los poros de los materiales tipo MCM-41 son amorfas y delgadas (10-20 Å) lo que los hacen poseer una baja estabilidad hidrotérmica, así como problemas en sus propiedades mecánicas, lo que limita su aplicación a nivel industrial [11,16].

2.2.2 Materiales SBA-15

En 1998 investigadores de la universidad de Santa Barbara California, reportaron la síntesis de un nuevo material mesoporoso de arreglo hexagonal hecho a base de una fuente de sílice (TEOS) y un tensoactivo no iónico de tribloque. Este material denominado SBA-15 posee un tamaño de poro uniforme de hasta 300 Å, fue sintetizado en medio ácido que produjo un arreglo bidimensional hexagonal y un intervalo de espesor de pared de 31 a 64 Å [18]. El SBA-15, pudo ser fácilmente preparado en un extenso intervalo de tamaño de poro y espesor de pared a temperaturas bajas (35 a 80°C) utilizando diferentes tipos de tensoactivos no iónicos de tribloque, mismos que se remueven por calcinación [18].

La Tabla 2.2 muestra la preparación y propiedades fisicoquímicas de SBA-15 hecho con diferentes poli(óxidos de alquileo). El valor en paréntesis para $d(100)$, es el valor de SBA-15 calcinado a 550°C por 6 horas. Las distribuciones de tamaño de poro, volumen de poro e isothermas de BET fueron determinadas por fisiorción de N_2 . El parámetro de celda unitaria (a_0) fue calculado usando la ecuación: $a_0 = \text{tamaño de poro}$ ($a_0 = 2xd(100)/3^{1/2}$). El espesor de pared fue calculado restando el diámetro de poro del parámetro de celda unitaria ($\delta = a_0 - D_p$).

Tabla 2.2 Propiedades fisicoquímicas de SBA-15 preparado con diferentes tensoactivos de poli(óxido de alquileo) [18].

COPOLIMERO	TEMPERATURA DE REACCIÓN (°C)	d(100) (Å)	BET ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)	TAMAÑO DE PORO (Å)	VOLUMEN DE PORO (cm ³ /g)	ESPESOR DE PARED (Å)
EO ₅ PO ₇₀ EO ₅	35	118(117)	630	100	1.04	35
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	35	104(95.7)	690	47	0.56	64
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	35,80*	105(97.5)	780	60	0.80	53
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	35,80**	103(99.5)	820	77	1.03	38
EO ₁₇ PO ₅₅ EO ₂₁₇	35,90*	108(105)	920	85	1.23	36
EO ₂₀ PO ₃₀ EO ₂₀	35,100*	105(104)	850	89	1.17	31
EO ₂₆ PO ₃₉ EO ₂₆	40	97.5(86.5)	770	46	0.70	47
EO ₁₃ PO ₇₀ EO ₁₃	60	77.6(77.6)	1000	51	1.26	39
EO ₁₉ PO ₃₃ EO ₁₉	40	92.6(88.2)	960	60	1.08	42
EO ₅ PO ₇₀ EO ₅	60	80.6(80.5)	950	59	1.19	34
EO ₅ PO ₇₀ EO ₅	60	74.5(71.1)	1040	48	1.15	34

* Reacción a 35°C por 20 horas, después se calentó a la temperatura indicada (80, 90 y 100°C) por 24 horas .

** Reacción a 35°C por 20 horas, con calentamiento posterior a 80°C por 48 horas .

Los materiales SBA-15 poseen un sistema dual de porosidad, es decir, no sólo está compuesto por un arreglo mesoporoso hexagonal, sino también cuentan con otro sistema de microporos dentro de las paredes de sus mesoporos. Se dice que los mesoporos son generados por la parte hidrofóbica (óxido de propileno) del polímero, mientras que los microporos se deben a la penetración de la

parte hidrofílica (cadenas de óxido de etileno de Pluronic) del tensioactivo utilizado en las paredes de los mesoporos (Figura 5.8) [19].

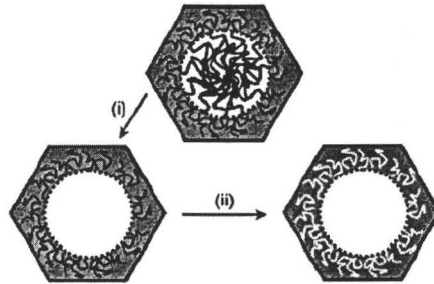


Figura 2.8. Formación de mesoporos y microporos en SBA-15 .

(i) tratamiento con H_2SO_4 a 95°C (ii) después de calcinar.

Además del material SBA-15 con el arreglo de poros hexagonal bidimensional existen otros tipos de materiales SBA, los cuales se describen a continuación:

SBA-11. Es una sílice mesoporosa cúbica con un área superficial BET de $1070 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de poro de 25 \AA cuya síntesis se ha realizado con el tensioactivo $\text{C}_{18}\text{EO}_{10}$.

SBA-12. Es una sílice mesoporosa tridimensional hexagonal con un área superficial BET de $610 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de poro de 24 \AA cuya síntesis fue hecha utilizando como tensioactivo $\text{C}_{18}\text{EO}_{10}$.

SBA-16. Es una sílice mesoporosa cúbica con un área superficial BET de $740 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de poro de 54 \AA , cuya síntesis fue hecha utilizando como tensioactivo poli(óxidos de alquileo) como el $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ [20].

2.3 Zirconia

Por poseer propiedades moderadamente ácidas (el sitio ácido es Zr^+) y básicas (el sitio básico es O^{2-}) la zirconia (ZrO_2) ha tenido un extenso uso como catalizador [21]. Además la zirconia posee un alto punto de fusión y alta resistencia a la corrosión [22]. A pesar de esto, el uso industrial de la zirconia como catalizador ha sido limitado debido a que ésta posee una baja área superficial [21].

La zirconia puede ser preparada usando diversos precursores como lo son: $ZrOCl_2$ [23], $Zr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ [24], isopropoxido de zirconio [25] o $ZrCl_4$ [26]. Si se adicionan diferentes iones a la zirconia se puede obtener un material con alta acidez, como ejemplo podemos citar la adición del ión sulfato (SO_4^{2-}), que puede ser usado en las reacciones que demandan alta acidez, como por ejemplo, la isomerización de alcanos [27].

El óxido de zirconio es normalmente monoclinico a temperatura ambiente, alrededor de los 1200 °C sufre un cambio de fase a estructura tetragonal. Pero se sabe que la fase tetragonal puede existir a temperatura ambiente en forma de microcristales. Garvie [28] atribuye esto a que la fase tetragonal tiene una energía libre de superficie más baja que la monoclinica, así se puede justificar la aparición de esta fase, ostentando un tamaño crítico de cristal a temperatura ambiente. Arriba de los 2370 °C, la fase cúbica se estabiliza y se mantiene hasta los 2680 °C, que es su correspondiente temperatura de fusión. Un tipo de fase metaestable tetragonal de la zirconia puede ser obtenido a través de la cristalización de sus sales precursoras [29] o de la cristalización de productos de los hidróxidos de zirconio [30]. También es posible estabilizar fases tetragonales de zirconia mediante la incorporación de cationes metálicos, por ejemplo, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} y Ce^{4+} . La aparición de la fase tetragonal también es atribuida a la presencia de impurezas [31].

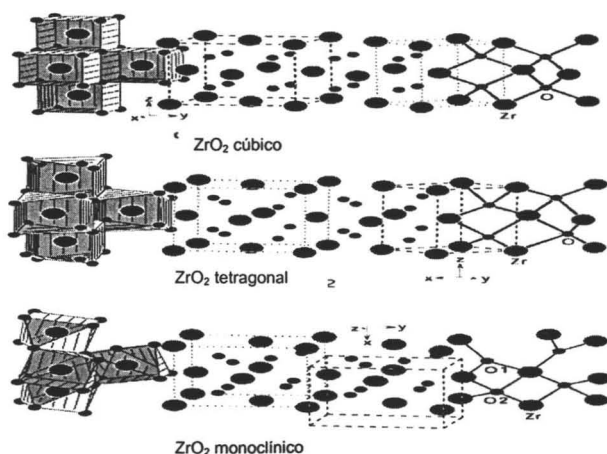


Figura 2.9. Fases cristalinas de ZrO_2 .

2.3.1 Oxidos mixtos $ZrO_2-Al_2O_3$

Se han preparado diversos óxidos mixtos de $ZrO_2-Al_2O_3$ por varios métodos entre los cuales el más efectivo parece ser el proceso de sol-gel, ya que se produce ZrO_2 bien dispersa en una matriz de alúmina [33]. Así se han podido obtener soportes con mejores propiedades lo que dio formulaciones catalíticas más activas para hidrotratamiento [34]. En el caso de los soportes catalíticos de ZrO_2 , se ha demostrado que los catalizadores de hidrotratamiento a base de níquel-molibdeno soportados en zirconia tetragonal tienen mayor actividad catalítica en hidrodesulfuración e hidrogenación que los soportados en alúmina [35].

La zirconia soportada en sílice, fue preparada a partir de isopropóxido de zirconio, utilizando como solvente agua, metanol o tolueno. Las propiedades ácidas y básicas del producto final ZrO_2/SiO_2 , fueron evaluadas por desorción a temperatura programada de CO_2 y NH_3 . Se encontró que el ZrO_2 posee propiedades ácidas y básicas. Cuando se dispersó zirconia en SiO_2 la basicidad se perdió un poco, mientras que la acidez se conservó como de la zirconia pura [22].

En la búsqueda de nuevos catalizadores más activos, se pensó en el uso de zirconia. Zirconia con alta área superficial, estabilizada con itria, se ha utilizado como soporte para la preparación de un catalizador de molibdeno [36]. Para la hidrogenación de bifenilo y la hidrodesulfuración de tiofeno, la actividad catalítica de $Mo/ZrO_2-Y_2O_3$ fue doblemente mayor que aquella obtenida con Mo/Al_2O_3 . Este efecto fue relacionado a la fuerte interacción de óxido de molibdeno con el soporte de zirconia. La interacción Zr-Mo, a su vez trajo una buena dispersión de los cristales de óxido de molibdeno, los cuales son de menor tamaño y poseen menor aglomeración comparado con aquellos sobre Al_2O_3 . Posteriormente se estudió la actividad catalítica de los mismos óxidos promovidos con níquel para las reacciones de hidrogenación de bifenilo y la hidrodesulfuración de tiofeno, obteniéndose de igual manera una mayor actividad catalítica para el caso de $NiMo/ ZrO_2-Y_2O_3$ que aquella de $NiMo/Al_2O_3$. De esto se concluyó que en el $NiMo/ ZrO_2-Y_2O_3$, existe una mejor dispersión de la fase sulfurada, lo que lleva a una más fácil

formación de sitios activos sobre $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$ [37]. Las Tablas 2.2 y 2.3 resumen los usos de óxido de zirconio como catalizador y como óxido mixto, respectivamente.

Tabla 2.3. Aplicaciones de ZrO_2 para reacciones catalíticas como componente único [22].

REACCIÓN	REACTIVO
Alquilación	o-cresol, aromáticos
Aminación	Fenol, aldehídos
Amoxidación	Metil-anisol, alquenos
Craqueo	Etilbencenos, gasoleo
Ciclización	Hidrazonas, etanoamina
Desaminación	Butanamina,
Deshidratación	Alcoholes
Deshidrogenación	Alcoholes, etilbenceno
Síntesis HC	CO
Hidrocraqueo	Carbón
Hidrólisis	Etil metil acetato
Isomerización	Alcanos, alquenos
Oxidación	CO, NH_3 , alcanos, alquenos
Polimerización	Lactamas
Hidrogenación	CO, benceno, butadieno

Tabla 2.4. Aplicaciones de ZrO_2 para reacciones catalíticas como óxido mixto o soporte de catalizador [22].

REACCIÓN	REACTIVO
Como óxido mixto	
Acilación	Friedels-Crafts
Alquilación	Benceno con propeno
Aminación	Piridina
Amoxidación	Tolueno
Craqueo	Gasoleo
Deshidratación	Alcoholes
Hidropolimerización	Alquenos
Isomerización	Alcanos, alquenos

Tabla 2.4. Aplicaciones de ZrO_2 para reacciones catalíticas como óxido mixto o soporte de catalizador (continuación) [22].

REACCIÓN	REACTIVO
Síntesis de metanol	
Oxidación, reformación	
Como soporte	
Deshidrogenación	Ácido butírico
Homologación	Alquenos
Hidrocraqueo	Difenilmetano
Hidrogenación	CO, CO ₂ , alquenos
Metanación	CO
Oxidación	Alcoholes, alquenos, toluenos
Polimerización	Etileno
Reducción	NO _x con H ₂ , NH ₃
Reformación	

3. OBJETIVOS

El objetivo general de esta tesis es:

Examinar el efecto de la presencia del óxido de zirconio (ZrO_2) incorporado al material SBA-15, sobre la dispersión y características de las fases metálicas (Ni y Mo). Evaluar el desempeño del catalizador de NiMo soportado en el SBA-15 modificado con Zr en la reacción de HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

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

- Preparar y caracterizar materiales del tipo Si-SBA-15 modificados con zirconio bajo tres métodos de incorporación los cuales son: el injertado químico, impregnación incipiente e impregnación modificada con la adición de agua.
- Estudiar el efecto del método de incorporación de zirconio y la variación de la carga de zirconio incorporado sobre las características de los materiales preparados.
- Estudiar el efecto que tiene la incorporación de zirconia en la superficie del SBA-15 sobre su estabilidad térmica realizando la comparación con zirconia pura.
- Estudiar el efecto del método de incorporación de zirconio y el contenido de zirconio en el soporte sobre la actividad y selectividad del catalizador.

Para alcanzar los objetivos se llevaron a cabo las siguientes actividades:

- 1) Preparación del precursor de SBA-15 de sílice pura.
- 2) Incorporación de zirconio vía tres métodos post-sintéticos: injertado químico, impregnación

incipiente e impregnación modificada con la adición de agua, a dos diferentes cargas de zirconia para los dos últimos métodos.

3) Caracterización de los soportes mediante:

- Fisorción de nitrógeno
- Difracción de rayos X de polvos (DRX)
- Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX de ángulos bajos)
- Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

4) Preparación de óxido de zirconio puro, SBA-15 y SBA-15 modificado con zirconio, vía dos métodos de incorporación post-sintéticos: injertado químico e impregnación incipiente y la calcinación de éstos a diferentes temperaturas para realizar pruebas de estabilidad térmica.

5) Caracterización de las pruebas de estabilidad térmica mediante:

- Fisorción de nitrógeno.
- Difracción de rayos X de polvos (DRX).
- Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).

6) Preparación de los catalizadores NiMo por el método de impregnación incipiente.

7) Caracterización de los catalizadores mediante:

- Fisorción de nitrógeno
- Difracción de rayos X de polvos (DRX).
- Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX de ángulos bajos).
- Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).
- Reducción a temperatura programada (TPR).

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

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Preparación de los soportes

Para la preparación del soporte mesoporoso sólido SBA-15 de sílice pura (SBA-15) se realizó lo siguiente:

Se preparó una solución acuosa de HCl 2 M, usando el reactivo HCl (Baker) al que se le adicionó de manera paulatina el copolímero Pluronic P123 (P123, Polioles) con agitación constante hasta lograr la disolución completa del tensoactivo. A esta solución se añadió lentamente con una bureta, tetraetilortosilicato (TEOS, 9.99 %, Aldrich) a 35 °C por un tiempo aproximado de 45 minutos. Se tapó y se dejó con agitación constante y a 35 °C durante 20 horas en un autoclave. Al término de estas 20 horas, se tapó el autoclave perfectamente y se mantuvo durante 48 horas a 80 °C. El sólido resultante fue lavado con agua destilada, filtrado y secado a vacío durante 24 horas. Posteriormente se calcinó a 550 °C utilizando una mufla programable con las rampas señaladas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Rampas de calcinado para SBA-15

Rampa	Velocidad de incremento de temperatura (°C/min)	Tiempo (h)	Temperatura final (°C)
1	0.8	1	100
2	0.8	0.5	300
3	0.8	6	550

4.1.1 Incorporación de zirconio (ZrO_2)

La carga depositada de ZrO_2 para los soportes fue de 25% y 40 % (Anexo 1) en peso utilizado tres métodos post-sintéticos descritos a continuación.

Injertado químico [38]: se preparó una solución de propóxido de zirconio (IV) (PZr, 70 % de pureza en 1-propanol, Aldrich) en alcohol etílico absoluto (99.99% de pureza, Sigma-Aldrich) y se agregó el SBA-15, dejándolo a temperatura ambiente con agitación durante 8 horas. Después se filtró y lavó con alcohol etílico absoluto, se secó por 24 horas a vacío y posteriormente se calcinó.

Impregnación incipiente [39]: se determinó el volumen de impregnación de SBA-15, utilizando agua destilada. Esto se hace mojando gota a gota el soporte hasta percibir que el mismo se ha mojado completamente pero sin que se libere agua del soporte, es decir, que no haya presencia de líquido en el exterior del material. Esta cantidad de agua corresponde al volumen de impregnación. El sólido, usado para esta determinación, se dejó secar a 100 °C, para poder incorporar el zirconio. Tomando en cuenta el volumen de impregnación, se preparó una solución de propóxido de zirconio (IV) en alcohol etílico, se agregó esta solución al SBA-15 lentamente con una espátula. Se permitió su secado a temperatura ambiente, mismo que se da en 12 horas, se dejó a 100 °C por 24 horas más y se calcinó.

Impregnación modificada [40]: Se preparó una solución de propóxido de zirconio(IV) en 1-propanol (Baker) para obtener la cantidad requerida (propóxido de zirconio:1-propanol relación en peso 1:8) misma a la que se le adicionó el SBA-15. La mezcla se agitó durante 45 minutos a temperatura ambiente, después se le agregó agua destilada en una relación molar de 160 H_2O :PZr, dejándose mezclar durante 45 minutos más, posteriormente se filtró a vacío, se secó y se calcinó.

El proceso de calcinación una vez adicionado el Zr^{4+} fue el mismo para los tres métodos, el cual consiste en un incremento de temperatura de 3 °C/min hasta alcanzar 550 °C, temperatura que fue mantenida durante 5 horas.

En la Tabla 4.2 se muestran los nombres de los soportes sintetizados:

Tabla 4.2 Soportes preparados y su nomenclatura.

Abreviatura del soporte	% en peso de ZrO_2	Método de preparación
SBA15	0	
ZrSBA15-inj	25	Injertado
ZrSBA15-imp	25	Impregnación Incipiente
ZrSBA15-m.n.	25	Impregnación modificada
ZrSBA15(II)-imp	40	Impregnación Incipiente
ZrSBA15(II)-m.n.	40	Impregnación modificada

4.2 Preparación de Zirconia (ZrO_2)

Se preparó una solución de propóxido de zirconio en i-propanol [41] la cual se agitó por 30 minutos. Posteriormente se agregó a la solución agua por medio de una bureta para tener una adición lenta durante 30 minutos. Al término de la adición de agua, se mantuvo la agitación durante 24 horas. La mezcla se filtró y se calcinó.

4.3 Pruebas térmicas

Con el propósito de conocer las fases cristalinas que se forman en SBA-15 modificado con Zr^{+4} se realizaron pruebas de estabilidad térmica a los soportes preparados por injertado químico e impregnación incipiente con 25% en peso de ZrO_2 calcinándolos a diferentes temperaturas durante 1 hora. Lo mismo se hizo con el soporte SBA-15 y la zirconia pura. Las temperaturas seleccionadas fueron:

- 550 °C
- 700 °C
- 800 °C
- 900 °C
- 1000 °C

En la Tabla se muestran los nombres de los soportes sometidos a pruebas de estabilidad térmica:

Tabla 4.3 Pruebas de estabilidad térmica y su nomenclatura.

Abreviatura del soporte	Método de preparación	Temperatura de calcinación (°C)
pt1 – sba		550
pt2 – sba		700
pt3 – sba		800
pt4 – sba		900
pt5 – sba		1000
pt1-ZrO ₂		550
pt2-ZrO ₂		700
pt3-ZrO ₂		800
pt4-ZrO ₂		900
pt5-ZrO ₂		1000
pt1 – inj	Injertado	550
pt2 – inj	Injertado	700
pt3 – inj	Injertado	800
pt4 – inj	Injertado	900
pt5 – inj	Injertado	1000
pt1 – imp	Impregnado	550
pt2 – imp	Impregnado	700
pt3 – imp	Impregnado	800
pt4 – imp	Impregnado	900
pt5 – imp	Impregnado	1000

4.4 Preparación de los catalizadores

Se incorporó al soporte SBA-15 modificado con zirconio, MoO₃ y NiO en las cantidades requeridas para obtener la carga de 12 y 3 % en peso, respectivamente. Para adicionar estos compuestos se utilizó el método de impregnación incipiente de manera sucesiva (primero MoO₃ y después NiO). Lo mismo se realizó con zirconia pura y SBA-15 de sílice pura.

En la Tabla 4.4 se muestran los nombres de los catalizadores preparados:

Tabla 4.4 Catalizadores preparados y su abreviación

Abreviatura del soporte	Método de preparación del soporte
Mo/ZrSBA15-inj	Injertado
NiMo/ZrSBA15-inj	Injertado
Mo/ZrSBA15-imp	Impregnado
NiMo/ZrSBA15-imp	Impregnado
Mo/ZrSBA15-m.n.	Impregnado modificado
NiMo/ZrSBA15-m.n.	Impregnado modificado
Mo/ZrSBA15(II)-imp	Impregnado
NiMo/ZrSBA15(II)-imp	Impregnado
Mo/ZrSBA15(II)-m.n.	Impregnado modificado
NiMo/ZrSBA15(II)-m.n.	Impregnado modificado
Mo/SBA15	
NiMo/SBA15	
Mo/ZrO ₂	
NiMo/ZrO ₂	

Para realizar la impregnación fueron utilizados heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA 99.0 % de pureza, Merck) y nitrato de níquel hexahidratado (NN, 99.0% de pureza, Aldrich). Como se muestra en la Tabla 4.5, primero se impregnó el HMA dejando secar por 12 horas a temperatura ambiente y se mantuvo después a 100°C por 24 horas para su posterior calcinación. La impregnación posterior del NN se realiza de manera similar.

Tabla 4.5 Temperaturas de calcinación para catalizadores

Rampa	Velocidad de incremento de temperatura (°C/min)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
1	3	2	100
2	3	2	500

4.5 Métodos de caracterización

4.5.1 Fisisorción de nitrógeno

La adsorción sobre un sólido se puede clasificar como adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). En la fisisorción, un gas se deposita en el sólido por las fuerzas de Van der

Waals, llevándose a cabo este fenómeno a temperaturas bajas (-190°C). En cambio en la quimisorción se produce una reacción química en la superficie del sólido, y las moléculas del gas se mantienen unidos con enlaces químicos relativamente fuertes, llevándose a cabo este fenómeno a temperatura elevada (500°C).

En el presente trabajo se realizó adsorción de N_2 a temperatura de N_2 líquido a presiones inferiores de 1 atm. Con este método podemos obtener información acerca de las propiedades texturales de los soportes y a su vez de los catalizadores. Los datos más importantes para nuestro estudio son:

- Área específica.
- Volumen total de poros.
- Distribución del diámetro de poros.

Este método de caracterización está constituido por 2 etapas, las cuales son:

1) Desgasificación de las muestras, con lo cual se elimina cualquier rastro de gas que se encuentre adsorbido en el sólido. Para realizarlo se somete la muestra a 270°C y presión de vacío del orden de 10^{-4} torr por 3 horas.

2) Medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de N_2 . Esto se realiza sumergiendo el portamuestras en un baño de N_2 líquido ($T_E = -196^{\circ}\text{C}$) para posteriormente bajar la presión muy por debajo de la presión atmosférica ($P/P_0 = 0.01$). Posteriormente se introduce N_2 gaseoso, tomando los puntos de la isoterma de adsorción cuando la presión se estabiliza dentro del portamuestras (hasta $P/P_0 = 0.998$). Una vez tomados los puntos pedidos de la isoterma de adsorción, el aparato baja la presión, tomando de esta forma los puntos de la isoterma de desorción.

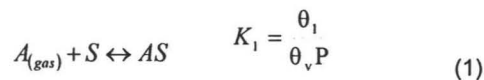
Para el análisis e interpretación de los resultados, se utilizó el método de BET (Brunauer, Emmett y Teller) [42]. Este método nos indica la adsorción física que se llevó a cabo. La adsorción que se plantea en el modelo BET es en multicapas. El método de BET nos dice que las fuerzas de interacción de las moléculas del gas son iguales a las fuerzas correspondientes a condensación de vapores. Langmuir había postulado, que la superficie donde se llevaba a cabo la adsorción era homogénea y que solo se relacionaba con la primera capa que estaba en contacto con el gas. La

ecuación de BET indica que no hay un límite en el número de capas del gas adsorbido. Desde el punto de vista experimental, la ecuación de BET, es fácil de utilizar y los resultados que se obtienen son consistentes. La ecuación se ha convertido en un estándar para las determinaciones prácticas de las áreas superficiales, cuando se utiliza nitrógeno como adsorbente. La precisión del método, así como su reproducibilidad, es una de las razones por las cuales se utiliza de una manera muy amplia.

Para la caracterización de los soportes, catalizadores y muestras obtenidas en las pruebas de estabilidad térmica, se utilizó el equipo ASAP 2000 de Micromeritics, con un error de 3 %, con el cual se determinó el área específica, el volumen total de poro, área de microporos, volumen de microporos, así como la distribución del diámetro de poro.

4.5.1.1 Determinación del área específica

Se utilizó el método BET para el análisis de los datos obtenidos del ASAP 2000. Brunauer, Emmet y Teller [42] desarrollaron un modelo para la adsorción en capas múltiples (Isoterma de BET). La ecuación que corresponde a la formación de la primera capa adsorbida es:



donde:

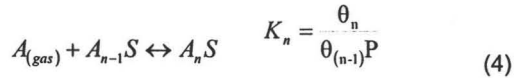
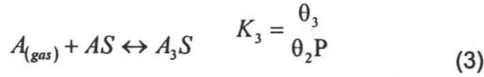
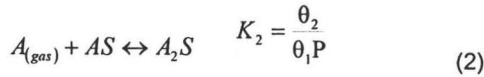
K_1 = Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

θ_1 = Fracción de sitios de la superficie cubiertos por una sola molécula.

θ_v = Fracción de sitios vacíos.

P = Presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas.

Después aceptaron que las moléculas adicionales se acomodaran una sobre otra para formar diversas capas múltiples. Interpretaron el proceso como una secuencia de reacciones químicas, cada una con una constante de equilibrio apropiada:



A_nS = Sitio en la superficie que contiene "n" moléculas de A, una sobre otra.

θ_i = Fracción de sitios en los que la pila de moléculas A tiene i capas.

K_i = Constante de equilibrio de la formación de una capa i adsorbida.

La interacción entre la primera molécula de A y el sitio de la superficie es única, dependiendo de la naturaleza particular de la molécula A y de la superficie. Sin embargo, cuando la segunda molécula de A se coloca sobre la primera, la interacción no puede ser muy diferente de la existente entre las dos moléculas de A en el líquido; lo mismo es cierto cuando la tercera molécula se coloca sobre la segunda. Todos estos procesos, excepto el primero, pueden considerarse como esencialmente equivalentes a la licuefacción, por lo que deben tener la misma constante de equilibrio, K. En consecuencia, el tratamiento BET supone que:

$$K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_n = K \quad (5)$$

donde:

K = Constante de equilibrio del sistema $N_2_{(gas)} \leftrightarrow N_2_{(liquido)}$.

Entonces:

$$K = \frac{1}{P_0} \quad (6)$$

P_0 = Presión de saturación del gas adsorbido.

Al utilizar las condiciones de equilibrio, se puede calcular el valor de las θ_i , con lo cual se tiene que:

$$\theta_2 = \theta_1 K P \quad (7)$$

$$\theta_3 = \theta_2 KP \quad (8)$$

$$\theta_n = \theta_{n-1} KP \quad (9)$$

Combinando las ecuaciones (2) y (3), se puede ver que $\theta_3 = \theta_1 (KP)^2$. Repitiendo la operación hasta la i -ésima capa se obtiene:

$$\theta_i = \theta_1 (KP)^{i-1} \quad (10)$$

Como la suma de todas las fracciones de la superficie es igual a la unidad (toda la superficie), se tiene:

$$1 = \theta_v + \sum_{i=1} \theta_i = \theta_v + \sum_i \theta_1 (KP)^{i-1} \quad (11)$$

$$1 = \theta_v + \theta_1 (1 + (KP) + (KP)^2 + (KP)^3 + \dots) \quad (12)$$

Si suponemos que el proceso prosigue indeterminadamente y $x = KP$, se asume que $n \rightarrow \infty$ (donde i es el número de capas), $\left(1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{(1-x)} \right)$, por lo que la ecuación anterior se puede escribir de la siguiente manera:

$$1 = \theta_v + \frac{\theta_1}{1-KP} \quad (13)$$

Utilizando la condición de equilibrio para la primera capa adsorbida (ec. 1), se puede ver que

$$\theta_v = \frac{\theta_1}{K_1 P},$$

Definiendo una nueva constante como $C = \frac{K_1}{K}$, entonces se obtiene:

$$1 = \theta_1 \left(\frac{1}{CKP} + \frac{1}{1-KP} \right) \quad (14)$$

$$\theta_1 = \frac{CKP(1-KP)}{1+(C-1)KP} \quad (15)$$

Sea N el número total de moléculas adsorbidas por unidad de masa de adsorbente y C_s el número total de sitios en la superficie por unidad de masa. Entonces, $C_s\theta_1$ es el número de sitios que contienen una molécula, $C_s\theta_2$ es el número de sitios que contienen dos moléculas, y así sucesivamente, obteniéndose que:

$$N = C_s (\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots) = C_s \sum_i i\theta_i \quad (16)$$

De la ecuación (10), tenemos $\theta_i = \theta_1 (KP)^{i-1}$, lo cual da a N la forma:

$$N = C_s \theta_1 \sum_{i=1} iKP^{i-1} = C_s \theta_1 (1 + 2(KP) + 3(KP)^2 + 4(KP)^3 + \dots) \quad (17)$$

Esta serie es la primera derivada de la serie anterior,

$$1 + 2x + 3x^2 + \dots = \frac{d}{dx} (1 + x + x^2 + x^3 + \dots) = \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1-x} \right) = \frac{1}{(1-x)^2} \quad (18)$$

Utilizando el resultado de la ecuación anterior en la expresión para N (ec. 17), se obtiene:

$$N = \frac{C_s \theta_1}{(1-KP)^2} \quad (19)$$

Si la superficie completa estuviera cubierta con una monocapa, entonces se adsorberían N_m moléculas; $N_m = C_s$

$$N = \frac{N_m \theta_1}{(1-KP)^2} \quad (20)$$

Empleando el valor de θ_1 de la (ec. 15), esta se convierte en:

$$N = \frac{N_m CKP}{(1-KP)[1+(C-1)KP]} \quad (21)$$

La cantidad adsorbida se presenta generalmente como el volumen del gas adsorbido, medido a

STP. El volumen es proporcional a N , de forma que $\frac{N}{N_m} = \frac{V_a}{V_m}$, o también

$$V_a = \frac{V_m CKP}{(1-KP)[1+(C-1)KP]} \quad (22)$$

V_a = Volumen del gas adsorbido a condiciones STP.

V_m = Volumen de N_2 que corresponde a la formación de una monocapa completa.

Y con la definición de $K = \frac{1}{P_0}$ se obtiene finalmente la ecuación de BET:

$$V_a = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]} \quad (23)$$

Para obtener las constantes C y V_m , se multiplican ambos miembros de la ecuación anterior por

$$\frac{(P_0 - P)}{P} :$$

$$\frac{V_a (P_0 - P)}{P} = \frac{V_m C}{1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right)} \quad (24)$$

A partir de la forma lineal de la ecuación de BET (Figura 4.1) podemos obtener el volumen de la monocapa (V_m):

$$\frac{P}{V_a (P_0 - P)} = \frac{\left(\frac{P}{P_0} \right)}{V_a \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (25)$$

$$b = \frac{1}{V_m C} \quad (26)$$

$$m = \frac{c - 1}{V_m C} \quad (27)$$

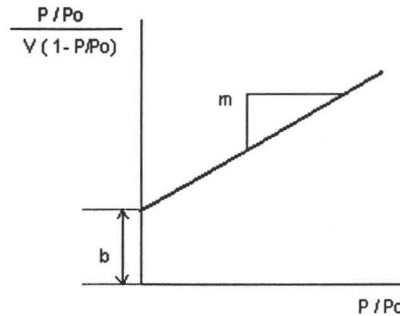


Figura 4.1 Forma lineal de la ecuación de BET.

El modelo de Brunauer, Emmet y Teller, es el más aplicado para determinar el volumen de monocapa (V_m) adsorbido y el área superficial (A_s), dado por la ecuación:

$$A_s = \frac{V_m}{22414} N_a \sigma \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad (28)$$

N_a : Número de Avogadro.

σ : área cubierta por una molécula de nitrógeno, cuyo valor generalmente aceptado es $0.162 \text{ nm}^2/\text{molécula}$.

4.5.1.2 Isotermas de adsorción

De acuerdo con IUPAC existen 6 tipos de isotermas de adsorción pero únicamente cuatro son frecuentemente encontradas (Figura 4.2) en la caracterización de catalizadores.

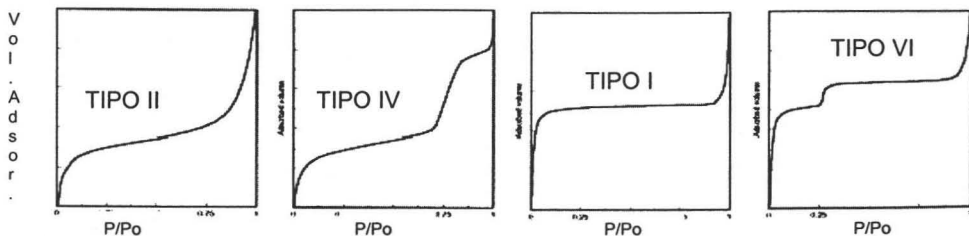


Figura 4.2 Cuatro tipos de isotermas frecuentemente encontradas en fisisorción de nitrógeno.

Las isothermas se presentan según el tipo de sólidos enlistados a continuación:

- Tipo I. Sólidos microporosos.
- Tipo II. Sólidos macroporosos.
- Tipo IV. Sólidos mesoporosos.
- Tipo VI. Sólidos uniformes ultramicroporos.

La desorción del adsorbato, después de que la saturación es alcanzada, es la opuesta a la adsorción, pero la evaporación en los mesoporos, habitualmente toma lugar a presiones más bajas que las de la condensación capilar, dando lugar a la histéresis. De acuerdo con IUPAC (Figura 4.3) existen cuatro tipos de histéresis.

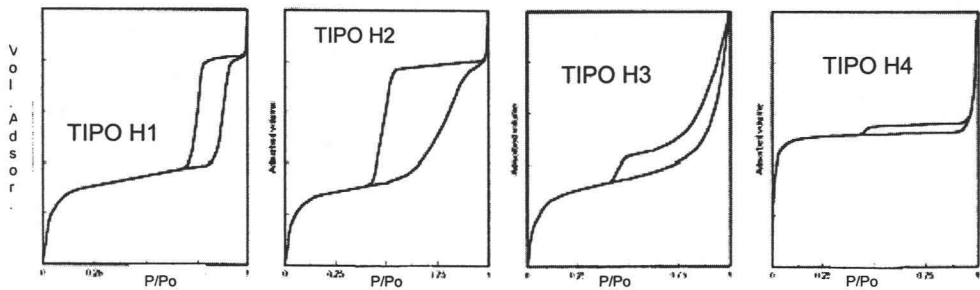


Figura 4.3 Cuatro tipos de histéresis de isothermas de adsorción frecuentemente encontradas por adsorción de nitrógeno.

Los tipos H1 y H2 son características de sólidos con partículas cruzadas por canales cilíndricos cercanos o hechos por agregados o aglomerados de partículas esféricas.

Los tipos H3 y H4 son frecuentemente encontradas en sólidos consistentes en agregados o aglomerados de partículas con poros en forma de fisuras con tamaño y/o forma uniforme (tipo H4) y no uniforme (tipo H3).

La ausencia de histéresis es el caso de poros con forma cilíndrica y en forma de cuña. Como los poros de los catalizadores son irregulares, podemos observar únicamente en ellos una histéresis reducida [43].

4.5.1.3 Volumen total de poros.

Se toma en cuenta un modelo de poros cilíndricos. Si un poro de radio r_c no está lleno completamente, sus paredes están cubiertas con gas condensado, formando una capa de espesor t , y de aquí el espacio que queda libre en el poro, estará dada por el radio r igual a: $r = r_c - t$.

A su vez el radio libre está relacionado con la presión del gas, que está en contacto con la moléculas condensadas por la ecuación de Kelvin:

$$r_c - t = - \frac{2r\omega \cos \alpha}{RT\rho \ln(P/P_0)} \quad (29)$$

donde:

r : Tensión superficial del adsorbato.

ω : Peso molecular del adsorbato.

ρ : Densidad del adsorbato.

α : Ángulo de contacto.

T : Temperatura absoluta.

R : Constante universal de los gases.

Para nitrógeno como adsorbato la ecuación es:

$$r_c - t = \frac{9.53}{\ln(P/P_0)} \quad (30)$$

Después de varios estudios se determinó que hay una relación empírica entre el espesor de la capa adsorbida de N_2 y la presión relativa, lo que es igual a :

$$t = 3.54(5 / \ln(P/P_0))^{1/3} \quad (31)$$

Los volúmenes de los poros pueden obtenerse de la siguiente manera; El volumen V_1 del gas desorbido de poros con radios entre r_0 y r_1 tal que $r_0 > r_1$ se da por:

$$V_1 = \left[\frac{\bar{r}_1}{r_1 - t_1} \right]^2 q_1 \quad (32)$$

donde:

\bar{r}_1 : Radio promedio de poro

q_1 : Volumen libre de los poros

t_1 : Es el grosor de la capa adsorbida sobre las paredes del poro aunque el poro no esté lleno completamente por condensados.

Generalizando, la ecuación para determinar el volumen de cualquier número de poros está dada por:

$$V_j = \left[\frac{\bar{r}_j}{r_j - t_j} \right]^2 \left[q_j - \sum_{i=1}^{j-1} \left[\frac{\bar{r}_j}{r_j - t_j} \right]^2 V_i \right] \quad (33)$$

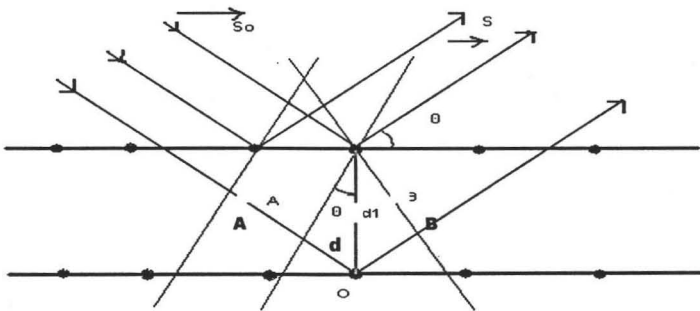
El volumen q_j es medido por el instrumento, estos valores se introducen en esta ecuación para obtener los volúmenes de poro V_j deseados. [32]

4.5.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los espacios interatómicos de los cristales son de orden de 1 a 10 Å. La radiación electromagnética cuya longitud de onda es de alrededor 1 – 10 Å corresponde a los rayos X, por lo tanto los cristales actúan como redes de difracción de rayos X ; este hecho constituye la base para la determinación de estructuras cristalinas.

4.2.1 Ley de Bragg

Se debe suponer que cada uno de los planos de átomos actúa como un espejo casi transparente que sólo refleja una parte de la intensidad incidente; no se obtienen rayos difractados más que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos, interfieren de manera aditiva, como se muestra en la Figura 4.4.



$$\left. \begin{array}{l} AO + OB = n\lambda \\ AO = OB = 2d \sin \theta \end{array} \right\} \Rightarrow 2d \sin \theta = n\lambda$$

Figura 4.4 Demostración de la Ley de Bragg.

Se considera que:

- 1) La dispersión es elástica, o sea que la longitud de onda del fotón no se modifica con la reflexión (dispersión coherente).
- 2) Los planos paralelos son equidistantes.
- 3) La distancia interreticular (o interplanar) es d .

La diferencia del camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes es, $2 \cdot d \cdot \sin \theta$, en donde θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente (Figura 4). Por otro lado la interferencia aditiva se produce sólo cuando dicha interferencia de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda λ . Así la condición de interferencia aditiva para un haz incidente queda condensada en la relación:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (36)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg y es el fundamento de la radiocristalografía, muestra como se puede evaluar las distancias reticulares de los cristales haciendo medidas de difracción, siempre y cuando se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada [32].

El análisis se realizó en un equipo SIEMENS D5000 de 35V y de 30 mA con un monocromador secundario de grafito, el barrido se realizó en un intervalo de 3 a 80° en la escala de 2θ y la radiación empleada es de CuKα ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

4.5.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-VIS (DRS)

La interacción de la luz con los soportes y catalizadores ha sido una herramienta útil para su caracterización [44-45]. Por la naturaleza de estas especies de áreas elevadas, se presentan dificultades en el fenómeno de dispersión de luz en las zonas de infrarrojo cercano (NIR), visible y ultravioleta del espectro. La técnica DRS permite estudiar las propiedades superficiales de los soportes y catalizadores. Las dimensiones de las partículas son comparables con la longitud de onda, por lo cuál, se puede distinguir tres tipos de fenómenos; reflexión, refracción y difracción. La intensidad de la luz dispersada por una capa de material "empacado infinitamente" es comparada con la dispersión que da un material no absorbente que sirve de referencia a una longitud de onda dada. Esta relación se registra en función de la longitud de onda y constituye el espectro DRS. La luz que se dispersa por la muestra y la referencia es colectada y detectada por un fotomultiplicador, en el caso de UV. Los espectros experimentales contienen una parte que corresponde a absorción y otra emisión. Para partículas con alto grado de empaquetamiento, el rayo de luz se somete a una múltiple dispersión en un gran número de partículas.

Para dar explicación a estos fenómenos, existen dos aproximaciones. La más empleada es la teoría de Shuster-Kubelka-Munk (SKM) [46]. Esta teoría está basada en un modelo en el cuál el campo de radiación se aproxima a dos fluxes, I+ que viaja de la superficie de la muestra, e I- que viaja hacia la superficie iluminada. La ecuación SKM se plantea de la siguiente manera:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (34)$$

y

$$R_{\infty} = \frac{\text{Intensidad de la luz reflejada de la muestra}}{\text{Intensidad de la luz reflejada de la referencia}} \quad (35)$$

donde:

R : Se obtiene directamente del espectrómetro.

S: Constante de dispersión.

K : Constante de absorción.

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

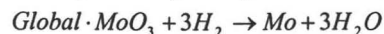
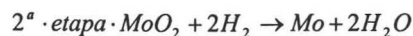
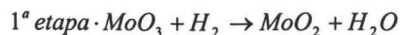
4.5.4 Reducción a temperatura programada TPR

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

La posición del pico determina la naturaleza de cada compuesto y en el caso de compuestos soportados, la fuerza de la interacción del compuesto con la superficie del soporte y la dispersión del compuesto. La ventaja del método es una alta sensibilidad por lo cual se puede caracterizar de una manera precisa las especies metálicas y no depende de ningún otro factor más que la

capacidad de reducción del sólido. Las etapas en las cuales se da la reducción de níquel (II) y molibdeno (VI) son las siguientes [47]:

Molibdeno:



Níquel:



Las etapas para realizar este experimento fueron:

- Pretratamiento de la muestra a 400°C en flujo de aire para eliminar los gases adsorbidos.
- Tratamiento de la muestra con una corriente de H₂ en Ar (90/10) alevándose la temperatura hasta 1000°C con una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min.

El equipo utilizado para realizar el análisis fue un ISRI RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica

4.5.5 Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM)

Esta variación de la microscopia electrónica permite obtener información sobre la morfología del catalizador y realizar su análisis químico, el cuál se puede obtener en forma global como mapa de distribución de diferentes elementos químicos o como un perfil de concentraciones lineal. En esta técnica un rayo electrónico se enfoca en una prueba fina y posteriormente se barre una superficie rectangular pequeña. El área interactúa con la muestra creando varias señales (electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc.) las cuales pueden ser detectadas apropiadamente. Estas señales pueden ser altamente localizadas directamente en el área bajo el haz y se usan para modular la brillantez de un tubo de rayos catódicos, el cual es barrido en sincronía con el haz de electrones y se forma una imagen sobre la pantalla, la cual es altamente

amplificada y usada como un vistazo a la imagen del microscopio tradicional pero con mayor profundidad de campo.

Se realizó el análisis de microscopia de barrido en un equipo JEOL 5900 LV con análisis químico (EDX) realizado en un equipo OXFORD ISIS.

4.6 Evaluación de la actividad catalítica

4.6.1 Sulfuración del catalizador

Retirada la humedad del catalizador, manteniéndolo en una estufa a 100°C por 24 horas, se pesaron 0.15 g del mismo y se colocaron en el reactor tubular de vidrio en forma de "U". La muestra se introdujo en un horno conectado a un control de temperatura, los gases que pasan por el reactor se dirigen a una trampa de sosa para mitigar las emisiones de gases desprendidos durante la sulfuración.

Es necesario verificar que no existan fugas en el sistema y asegurar la posición del termopar para que este registre la temperatura del reactor en la posición en donde se depositó el catalizador. Se hizo pasar una corriente de nitrógeno a un flujo volumétrico de 20 mL/min hasta alcanzar una temperatura de 150°C. Al llegar a dicha temperatura, se retiró el flujo de nitrógeno y se permitió la entrada de una corriente de H₂ y H₂S (15% volumen de H₂S) a un flujo volumétrico de 15 mL/min hasta alcanzar una temperatura de 400°C que se mantuvo constante durante 4 horas. Después de esto llegó un descenso de temperatura para alcanzar los 150°C nuevamente y así cambiar el flujo otra vez a nitrógeno a un flujo volumétrico de 20 mL/min con el fin de enfriar y alcanzar una temperatura ambiente. Durante este tratamiento se formaron los cristales de MoS₂ y NiS.

4.6.2 Reacción de HDS

En el reactor, de tipo Batch, se colocaron 40 mL de una solución de 4,6-DMDBT (500 ppm de azufre) y se adicionó el catalizador. Se desaloja el aire por medio de una corriente de H₂ presurizando a 300 psi y dejando escapar el gas dentro de una campana de extracción. Nuevamente se presurizó el reactor con H₂ a 700 psi, para poder iniciar la reacción a esta presión.

Se calentó a 300°C con agitación constante para que al alcanzar esta temperatura se tomara la muestra uno de nueve (esta muestra corresponde al tiempo cero de la reacción). Las muestras tomadas se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 C con inyección automática, bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura inicial del horno = 90 °C.
- Temperatura final del horno = 200 °C.
- Velocidad de calentamiento del horno = 20 °C/min.
- Temperatura del inyector = 180 °C
- Temperatura del detector = 225 °C
- Flujo de aire = 400 mL/min.
- Flujo de nitrógeno = 14 mL/min.
- Flujo de helio = 1 mL/min.
- Flujo de H₂ = 40 mL/min
- Presión de la columna = 150 kPa.

La reacción de HDS del 4,6-DMDBT comprende dos rutas posibles: la desulfuración directa (DSD) y la hidrogenación (HYD) que se ilustran en la Figura 4.5:

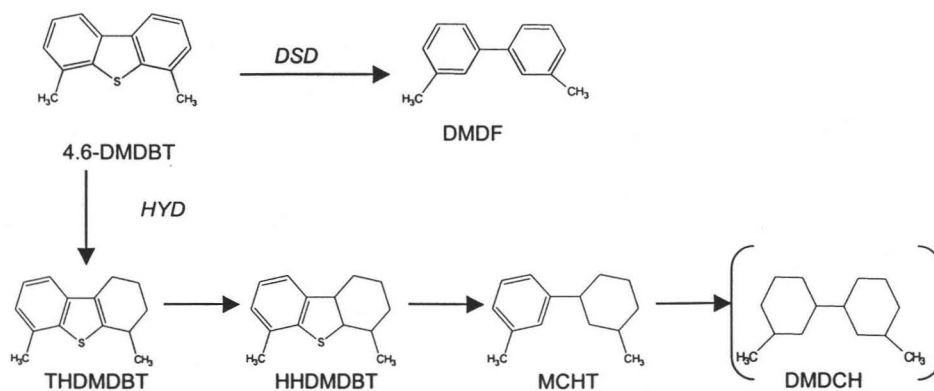


Figura 4.5 Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT

Las estructuras y nombres de IUPAC del 4,6-DMDBT, así como los productos principales de la reacción de HDS de este compuesto son los siguientes:



La selectividad se calculó como la relación de productos de hidrogenación (MCHT) y desulfuración directa (DMDF) al 50 % de conversión. Con esto se distingue la ruta preferida para llevar a cabo la reacción.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de los soportes

5.1.1 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los soportes determinadas por fisisorción de N₂ se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Propiedades texturales de los soportes SBA-15 y SBA-15 modificados con zirconio

Soporte	Sg ¹ (m ² /g)	Sμ ² (m ² /g)	V _T ³ (cm ³ /g)	Vμ ⁴ (cm ³ /g)	D _P ⁵ (Å)
SBA15	830	113	1.107	0.042	75
ZrSBA15 -inj	583	105	0.769	0.043	70
ZrSBA15 -imp	623	88	0.740	0.033	64
ZrSBA15 -m.n	531	66	0.657	0.024	66
ZrSBA15(II) -imp	434	52	0.472	0.019	56
ZrSBA15(II) -m.n	471	74	0.549	0.029	64

¹ Área específica

² Área de microporos

³ Volumen total de poros

⁴ Volumen de microporos

⁵ Diámetro de poros

Como se observa en la Tabla 5.1, las áreas específicas de los soportes modificados con zirconio disminuyeron en comparación con el soporte SBA-15 puro. Se puede ver que el método de impregnación incipiente lleva al menor descenso del área específica, seguido por el método de injertado y por último por el de impregnación modificada. Sin embargo, el área de microporos es

mayor en el soporte obtenido por injertado químico. Con esto podemos decir que en el método de impregnación incipiente se obstruyen poros en mayor proporción que el de injertado químico, pero el área de los aglomerados de ZrO_2 compensa la pérdida de área. En el caso de impregnación modificada, el área de los aglomerados no compensa la pérdida de área. Sin embargo, al aumentar la carga de ZrO_2 hasta 40 % en peso se observa que el área superficial mayor presenta la muestra preparada por impregnación modificada.

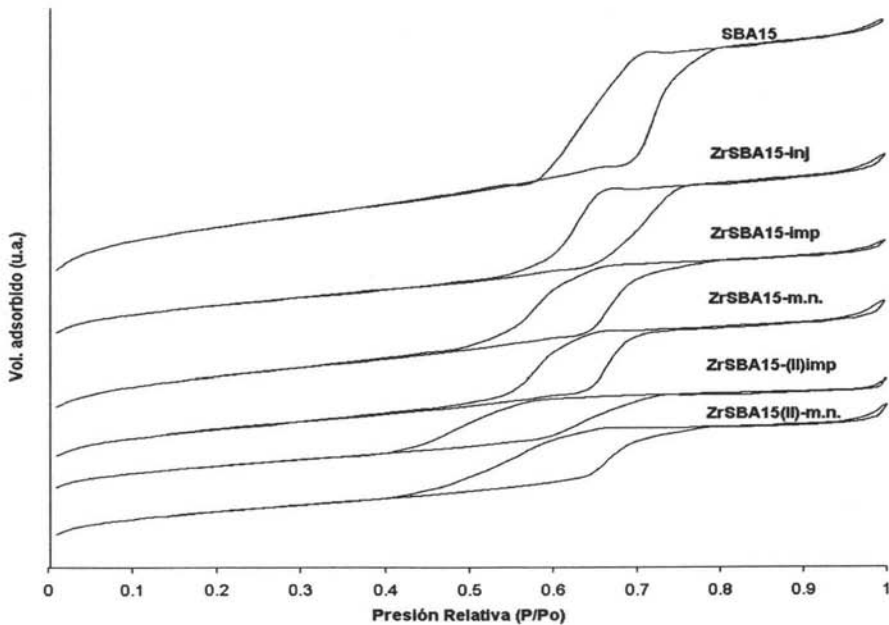


Figura 5.1 Isotermas de adsorción y desorción para soportes SBA-15 de sílice pura y ZrSBA-15 .

En la Figura 5.1 se puede apreciar que todas las isotermas son características de materiales mesoporosos, y pertenecen al tipo IV, según la caracterización dada por IUPAC. En estas isotermas se nota que a presiones bajas ($P/Po \sim 0$) ocurre una adsorción en microporos, posteriormente en el intervalo de $P/Po = 0 - 0.6$ en monocapa en los mesoporos, después en el intervalo de $P/Po = 0.6 - 0.8$ la región de condensación capilar de N_2 en mesoporos y finalmente en el intervalo de $P/Po = 0.8 - 1$ (P/Po) se tiene la adsorción en multicapas en los espacios entre

partículas, todo estos para los soportes SBA-15 y SBA-15 modificados con zirconio. De manera análoga se puede observar que para los soportes modificados con zirconio a carga de 40% en peso de ZrO_2 , se presenta un intervalo de condensación capilar menor y un volumen adsorbido menor. Además se observa que el volumen adsorbido disminuye más para el método de impregnación modificada, debido a que este tiende a obstruir en mayor proporción los poros. Para el caso de SBA-15 sin modificar, se tendrá siempre el mayor volumen adsorbido ya que no hay presencia de ZrO_2 en la superficie del soporte, ni en los poros.

La histéresis que se puede notar en las isotermas corresponde a la presencia de poros cilíndricos, característicos del SBA-15. Esta histéresis se da en el intervalo de $P/P_0 = 0.6 - 0.8$, para las muestras con 25% en peso de zirconia y en el intervalo de $P/P_0 = 0.4 - 0.8$ para las muestras con 40% en peso de zirconia.

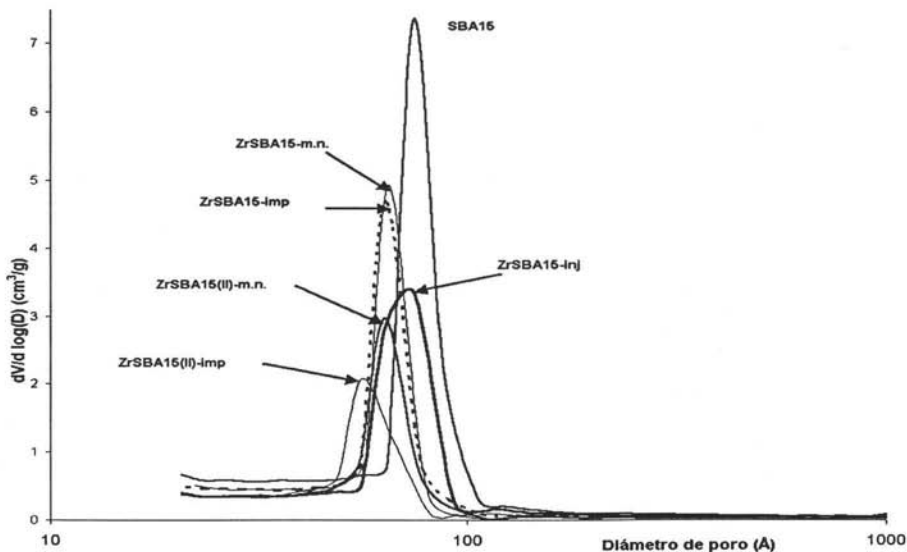


Figura 5.2 Distribución de diámetro de poros para soportes SBA-15 y ZrSBA-15.

En la Figura 5.2 se observa la distribución de poros para los soportes. Si el soporte SBA-15 de sílice pura presenta el diámetro de poro de $\sim 75 \text{ Å}$ los soportes que contienen ZrO_2 presentan

diámetro de poro menores (entre 56 y 70 Å). El diámetro de poro mayor (~ 70 Å) lo mostró la muestra con 25% en peso de ZrO_2 preparada por injertado químico y el diámetro de poro menor (~ 56 Å) tuvo la muestra con 40% en peso de ZrO_2 de zirconia preparada por impregnación incipiente.

5.1.2 DRX de ángulos bajos

Los difractogramas de ángulos bajos para los soportes SBA-15 y SBA-15 modificados con zirconio se muestran en la Figura 5.3.

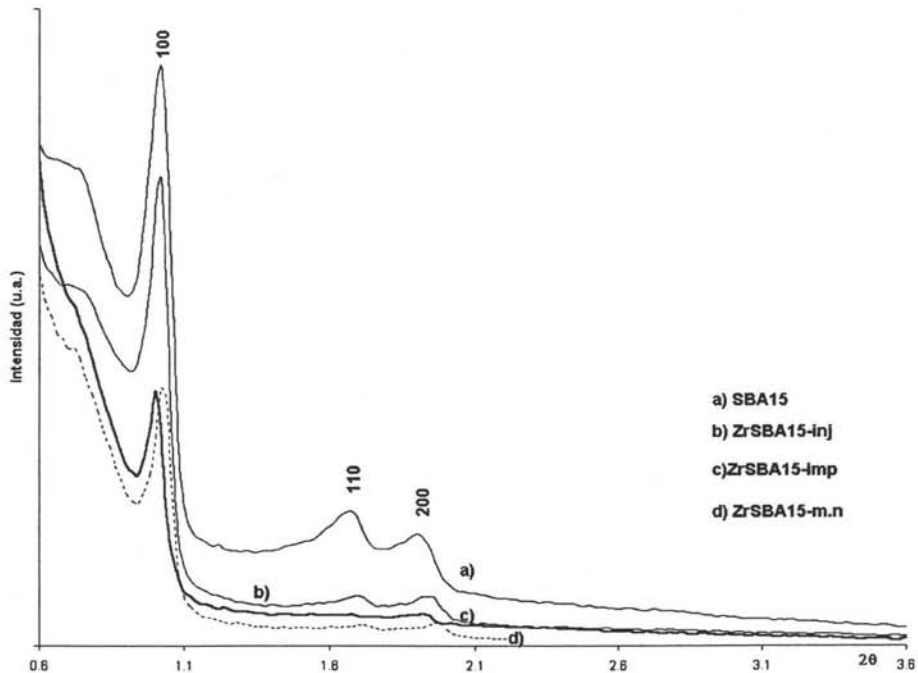


Figura 5.3 DRX de ángulos bajos para los soportes SBA-15 de sílice pura y ZrSBA-15.

En los difractogramas (Figura 5.3) se aprecian picos los cuales pertenecen a las reflexiones (100), (110) y (200) asociadas a una estructura cuyo arreglo de poros es hexagonal bidimensional. Para todos los casos, incluido el de SBA-15 puro, los difractogramas para los diferentes métodos de incorporación de zirconio, presentan un pico de gran intensidad en el intervalo 1 a 1.02° en el eje 2θ y dos picos de menor intensidad en el intervalo de 1.7 a 2.1° en el eje 2θ .

En la Tabla 5.2 se muestran los valores de los diámetros de poro, la distancia entre planos (100), los parámetros de celda a_0 , así como el espesor de pared, los cálculos se muestran en el anexo 2.

Tabla 5.2 Espesor de pared para los soportes SBA-15 de sílice pura y ZrSBA-15.

Soporte	D_p (Å)	$d_{(100)}$	a_0 (Å)	Espesor, δ (Å)
SBA15	75	86.5	99.9	25
ZrSBA15 -inj	70	87.4	100.9	31
ZrSBA15 -imp	64	86.5	99.9	36
ZrSBA15 -m.n	66	88.3	101.9	36

Se observa que el espesor de pared aumenta con la incorporación de zirconio en el soporte SBA-15. La muestra ZrSBA15 preparada por el método de injertado químico muestra el espesor de pared más pequeño, mientras que las muestras preparadas por impregnación incipiente e impregnación modificada ambos exhiben espesor de pared iguales y mayores que injertado químico. La intensidad en los picos que ostentan los difractogramas, para los diferentes métodos, dan a notar que el ordenamiento hexagonal de los poros se conserva, independientemente del método de incorporación de zirconia, cabe recalcar que en el caso de impregnación incipiente las reflexiones (110) y (200) se pierden más, esto indica que en este método, la zirconia se puede aglomerar sobre la superficie del soporte disminuyendo así su ordenamiento debido al taponamiento de algunos mesoporos que forman parte del ordenamiento hexagonal. Además de estas tendencias se puede apreciar la relación inversa que existe entre el diámetro de poro y el espesor de pared, es decir, a diámetro de poro grande, corresponderá un espesor de pared pequeño. Este efecto se debe a que las especies de ZrO_2 se depositan en el interior de los mesoporos recubriendo sus paredes.

5.1.3 DRX de polvos

Los difractogramas de rayos X de polvos para los soportes SBA-15 y ZrSBA-15 modificados con 25 y 40 % en peso de ZrO_2 se presentan en la Figura 5.4.

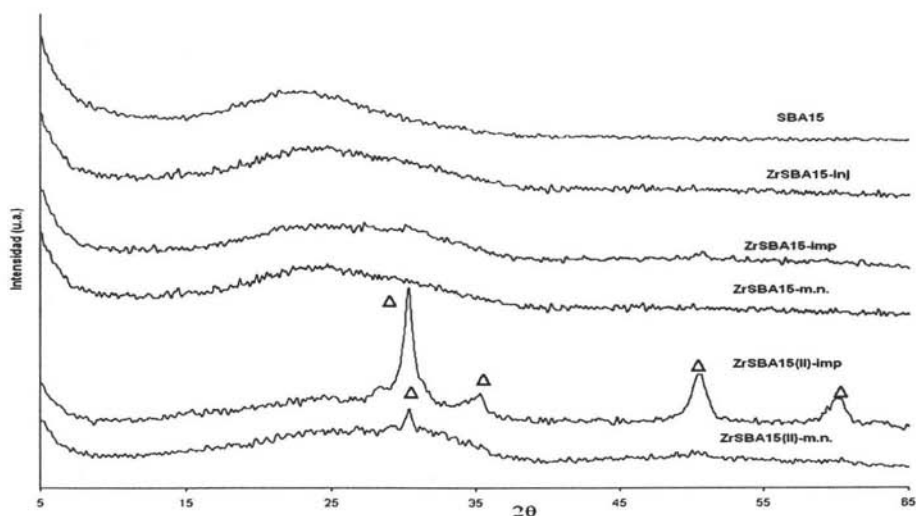


Figura 5.4 Difracción de rayos X de polvos para los soportes SBA-15 de sílice pura y ZrSBA-15. El símbolo (Δ) corresponde a ZrO_2 tetragonal.

Los difractogramas de SBA-15 modificados con 25% en peso de ZrO_2 no muestran señales de fases cristalinas de zirconia lo que significa que el ZrO_2 se dispersa bien en el soporte SBA-15 y se encuentra presente como cristales muy pequeños ($< 50 \text{ \AA}$) y bajo esta técnica de caracterización no se puede notar su presencia para los tres métodos de incorporación de zirconio. Para el caso de las muestras con 40 % en peso de zirconio, se hace notable la presencia de una fase cristalina, la cual al identificarse con tarjetas de la JCPDS (anexo 6) corresponde a la fase tetragonal. La presencia de zirconia tetragonal se observa tanto para la muestra preparada por impregnación incipiente como para la preparada por impregnación modificada. Sin embargo, el método de

impregnación incipiente nos conduce a obtener una mayor proporción de ZrO_2 de manera cristalina.

En la Tabla 5.3 se presentan los valores calculados (anexo 3) de tamaño de cristal para los soportes con 40 % en peso de zirconia.

Tabla 5.3 Tamaño de cristal para los soportes SBA-15 modificados con zirconio

Soporte	Tamaño de cristal de ZrO_2 (Å)
ZrSBA15(II)-imp	94
ZrSBA15(II)-m.n.	65

5.1.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

En la Figura 5.5 se presentan los espectros de DRS UV-Vis de soportes SBA-15 de sílice pura y modificados con zirconio, así como también de ZrO_2 puro.

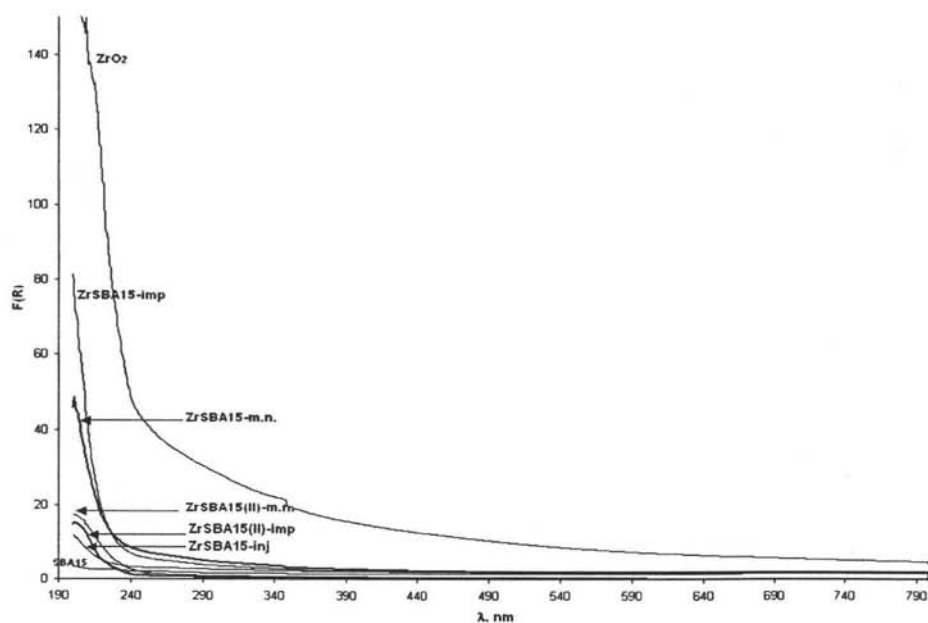


Figura 5.5 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de SBA-15, SBA-15 modificados con zirconio y

ZrO_2

La figura 5.5 muestra que ZrO_2 tiene un máximo de absorción en 216 nm, para el caso de los soportes modificados con 25 % en peso de ZrO_2 preparados por los tres diferentes métodos, se nota que esta banda de absorción disminuye a 200 nm la cual se asocia a una mejor dispersión de especies oxidadas de zirconio [49]. La Tabla 5.4 presenta los valores calculados (anexo 4) de las energías de borde correspondientes a ZrO_2 puro y soportes SBA-15 modificados con zirconio.

Tabla 5.4 Energía de borde para los soportes SBA-15 modificados con zirconio y ZrO_2

Soporte	Energía de borde (eV)
ZrSBA15 -inj	5.8
ZrSBA15 -imp	5.4
ZrSBA15 -m.n	5.3
ZrSBA15(II)-imp	5.6
ZrSBA15 (II)-m.n.	5.5
ZrO_2	5.1

Los valores de la energía de borde cambian de 5.3 a 5.8 eV según el método de incorporación de zirconio. La energía de borde más baja presentó la muestra ZrSBA15-m.n. Si estos valores se comparan con el de ZrO_2 puro (5.1 eV) se puede decir que las diferencias en los valores de las energías de borde de ZrO_2 puro y los materiales modificados con zirconio por los tres métodos indican que el grado de aglomeración de las especies de zirconio en estas muestras es diferente [50]. El valor de energía de borde de ZrO_2 puro preparado por nosotros (5.1 eV) concuerda muy bien con el valor bibliográfico reportado para ZrO_2 tetragonal [50]. Los valores de energía de borde de las muestras de ZrSBA-15 son mayores que el de óxido de zirconio cristalino, lo que puede deberse a una mejor dispersión de ZrO_2 en estas muestras. Así, la presencia de enlaces Zr-O-Si en la muestra preparada por injertado químico explicó la aparición del valor de energía de borde de 5.8 eV, lo que corresponde al valor de especies de zirconio aisladas. Una ligera disminución de energía de borde en las muestras preparadas por impregnación incipiente e impregnación modificada con la adición de agua indican que en estas muestras es posible la presencia de dominios de Zr-O-Zr.

5.1.5 Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM)

Con esta técnica se determina el contenido de zirconio en los soportes para confirmar que carga de zirconia se incorporó en el soporte SBA-15 en cada caso. Fueron tomadas cinco regiones distintas de la superficie del soporte, analizando así la composición química promediada de toda la región escogida. Los resultados se presentan en la tabla 5.5.

Tabla 5.5 Composición química de los soportes

Soporte	% en peso de ZrO ₂		% Error
	Teórico	Real	
ZrSBA15-inj	25	19	24
ZrSBA15-imp	25	30	20
ZrSBA15-m.n.	25	25	0
ZrSBA15(II)-imp	40	50	25
ZrSBA15(II)-m.n.	40	38	5

Para el caso de ZrSBA15(II)-m.n. la cantidad de zirconio que se deposita no es toda la deseada ya que algunas situaciones durante el desarrollo experimental no previstas, pueden hacer que se pierda zirconia durante el filtrado y/o lavado del soporte modificado. Probablemente, los valores experimentales obtenidos para las muestras preparadas por impregnación incipiente que resultaron ser más elevadas que los valores teóricos, esto se deben a la distribución no homogénea de zirconia en estas muestras. Es decir la superficie externa y las bocas de los mesoporos son más ricas en ZrO₂ que el espacio interior de las partículas de SBA-15.

5.2 Pruebas de estabilidad térmica

5.2.1 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales, determinadas por fisisorción de N_2 , de los materiales SBA-15 y SBA-15 modificados con zirconio sometidos a pruebas de estabilidad térmica se presentan en la Tabla 5.6 y de ZrO_2 sometidos a pruebas de estabilidad térmica se muestran en la Tabla 5.7

Tabla 5.6 Propiedades texturales de los soportes SBA-15 de sílice pura y Zr SBA-15 después de las pruebas de estabilidad térmica.

Muestra	S_g (m^2/g)	S_μ (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_μ (cm^3/g)	D_p (Å)
pt1 – sba	830	113	1.107	0.042	75
pt2 – sba	751	89	1.022	0.032	75
pt3 – sba	715	61	1.000	0.018	74
pt4 – sba	499	50	0.700	0.017	63
pt5 – sba	259	0	0.315	0	44
pt1 – inj	583	105	0.769	0.043	68
pt2 – inj	509	66	0.605	0.024	61
pt3 – inj	487	42	0.600	0.013	65
pt4 – inj	358	26	0.454	0.007	55
pt5 – inj	229	0	0.290	0	42
pt1 – imp	623	88	0.740	0.033	64
pt2 – imp	555	67	0.675	0.025	66
pt3 – imp	515	46	0.642	0.015	64
pt4 – imp	376	14	0.482	0.014	55
pt5 – imp	251	0	0.310	0	42

Tabla 5.7 Propiedades texturales de muestras de ZrO_2 puro después de las pruebas de estabilidad térmica.

Muestra	Sg (m^2/g)	V_T (cm^3/g)
pt1- ZrO_2	9	0.0211
pt2- ZrO_2	7	0.0201
pt3- ZrO_2	7	0.0272
pt4- ZrO_2	9	0.0420
pt5- ZrO_2	7	0.0310

En la Tabla 5.6 se advierte que el área específica disminuye al aumentar la temperatura de calcinación de los soportes SBA-15 y ZrSBA-15 modificado con zirconio, lo mismo sucede con las demás propiedades texturales. Esto porque se destruye parte de los mesoporos y microporos (estos últimos dejan de existir a 1000 °C como temperatura de calcinación) del soporte SBA-15.

Para el caso del ZrO_2 , éste tiene áreas superficiales bajas y sus valores no presentan ninguna tendencia, ya que al calcinar sólo estamos formando nuevas fases cristalinas de ZrO_2 . Se observa que estos cambios en fases cristalinas del soporte no se reflejan en un cambio notable de las propiedades texturales.

La Tabla 5.8 muestra los porcentajes relativos de área específica en comparación con el área específica del soporte original calcinado a 550 °C.

Tabla 5.8 Porcentajes relativos de área específica de las muestras después de las pruebas de estabilidad térmica.

Temperatura de calcinación (°C)	% Sg		
	ZrSBA15-imp	Zr-SBA15 -inj	SBA15
550	100	100	100
700	89	87	90
800	83	83	86
900	60	61	60
1000	40	40	31

La Tabla 5.8 nos deja ver los porcentajes de disminución de área después de tratamiento térmico de 700-900 °C son muy parecidos para todas las muestras SBA-15 (con y ZrO_2). Sin embargo, cuando la muestra se trata a 100 °C por una hora se observa que el área específica de SBA-15 de sílice pura disminuye más significativamente comparada con las muestras de SBA-15 que tienen ZrO_2 lo que indica que la incorporación de óxido de zirconio mejora la estabilidad térmica de materiales de sílice a temperaturas muy altas.

La Figura 5.6 muestra que la forma característica de la isoterma de SBA-15 no se pierde sino hasta 1000 °C y que la histéresis de la isoterma se va perdiendo conforme la temperatura de calcinación aumenta. Esto se debe a que están desapareciendo los poros y los microporos en el SBA-15 de sílice pura.

En la Figura 5.7 se nota como la distribución de diámetro de poros no se ve afectado de manera significativa sino hasta la temperatura de 1000 °C, donde la cantidad de mesoporos disminuye drásticamente.

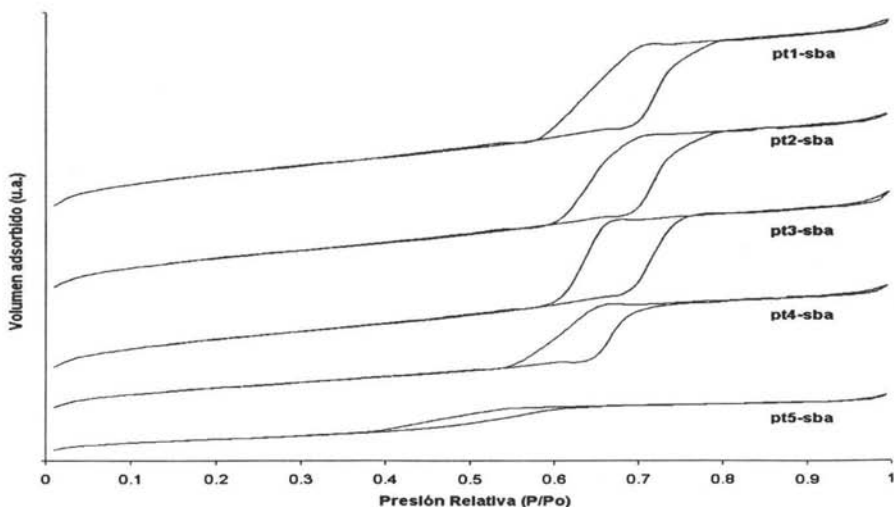


Figura 5.6 Isotermas de adsorción y desorción de N_2 para las muestras de SBA-15 después de las pruebas de estabilidad térmica.

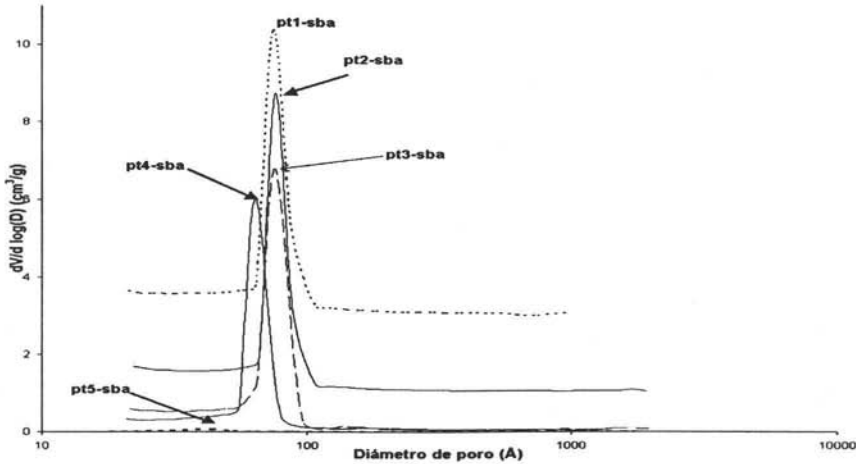


Figura 5.7 Distribución de diámetro de poros para para las muestras de SBA-15 después de las pruebas de estabilidad térmica.

En la Figura 5.8 se presentan las isotermas de adsorción y desorción para los soportes SBA-15 modificados con zirconio por el método de injertado químico, las cuales no cambian significativamente después de que dicho soporte se calcinó a diferentes temperaturas. La distribución de poros (Figura 5.9) no varía mucho si la temperatura de tratamiento térmico es menor de 900 °C, donde se observa una ligera disminución del diámetro de poro. Sin embargo, a diferencia del soporte de sílice pura, en el caso de ZrSBA15 se observa la presencia de mesoporos aún después del calentamiento a 1000 °C. Lo mismo sucede con la isotermas para el método de impregnación incipiente (Figura 5.10) y su respectivo gráfico de volumen de poro (Figura 5.11). Dados estos comportamientos, se puede decir que la incorporación de zirconio al soporte SBA-15 puede ayudar a conservar su textura a altas temperaturas de calcinación.

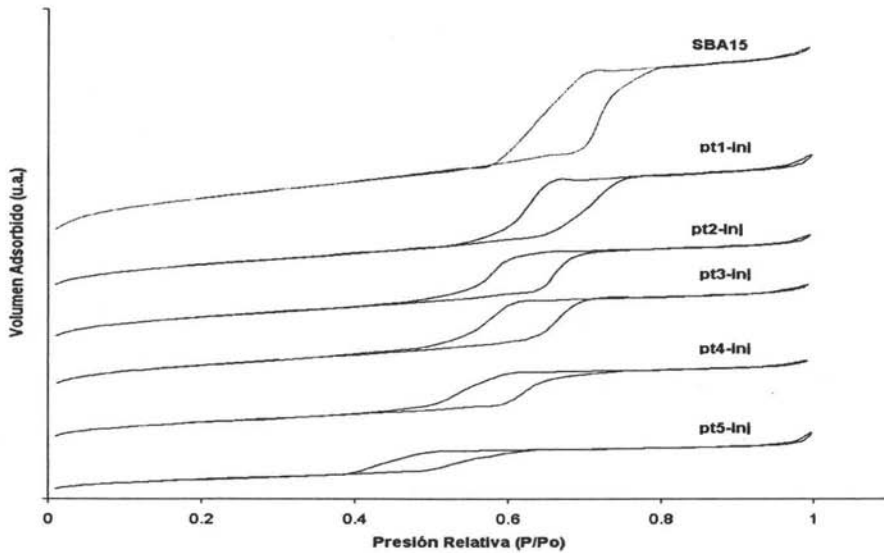


Figura 5.8 Isothermas de adsorción y desorción de N_2 para las muestras de ZrSBA15-inj después de las pruebas de estabilidad térmica.

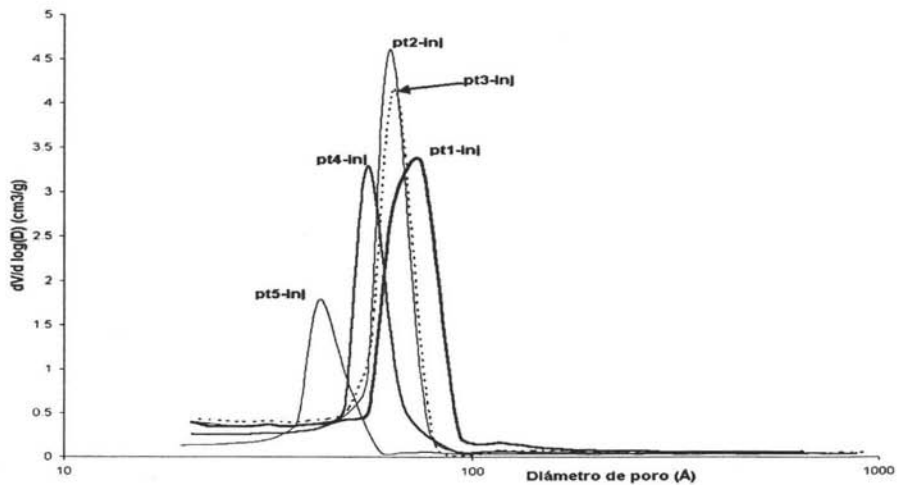


Figura 5.9 Distribución de diámetro de poros para las pruebas de ZrSBA15-inj después de las pruebas de estabilidad térmica.

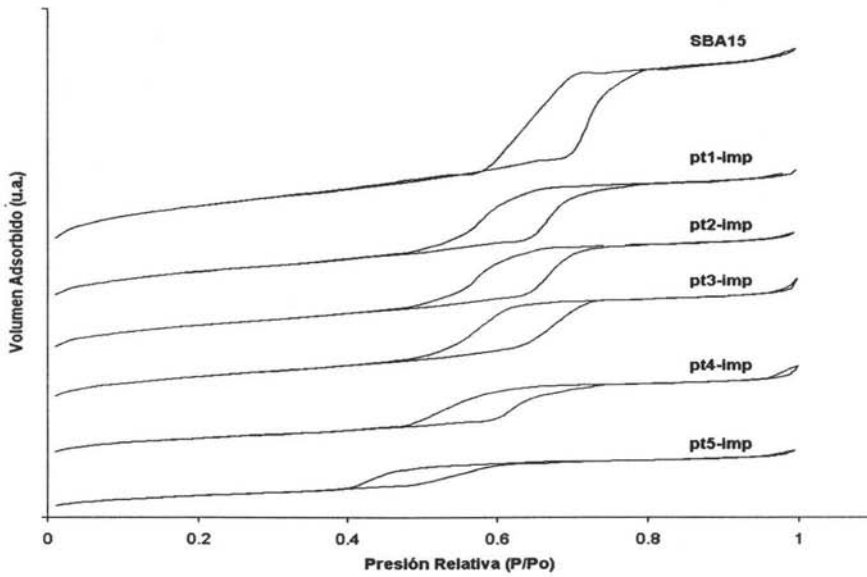


Figura 5.10 Isothermas de adsorción y desorción de N_2 para las muestras de ZrSBA15-imp después de las pruebas de estabilidad térmica.

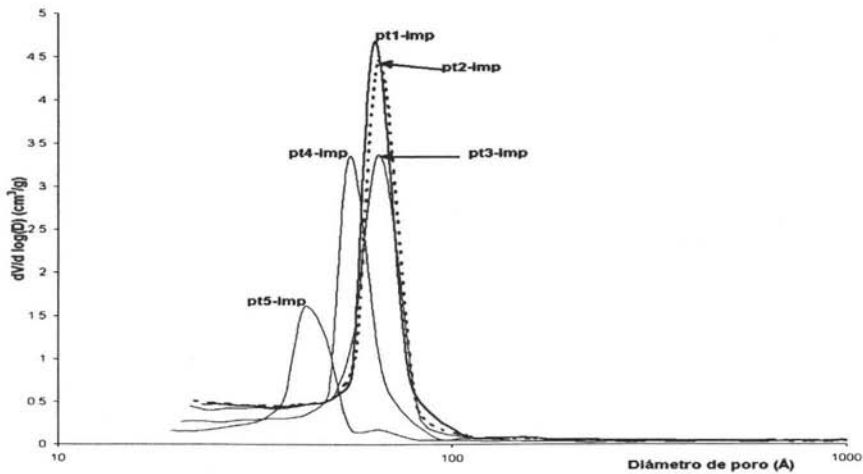


Figura 5.11 Distribución de diámetro de poros para las muestras de ZrSBA15-imp después de las pruebas de estabilidad térmica.

Las isothermas de ZrO_2 pura (Figura 5.12) muestran como a 500 °C, el óxido posee una isoterma cuyo ciclo de histeresis, del tipo H3 que es muy grande y presenta valores de presión relativa de 0.37 a 1.0 P/Po, lo que indica la forma de sus poros no es regular, para todas las temperaturas de calcinación. Conforme el soporte es calcinado a mayor temperatura, también es mayor el volumen que éste adsorbe.

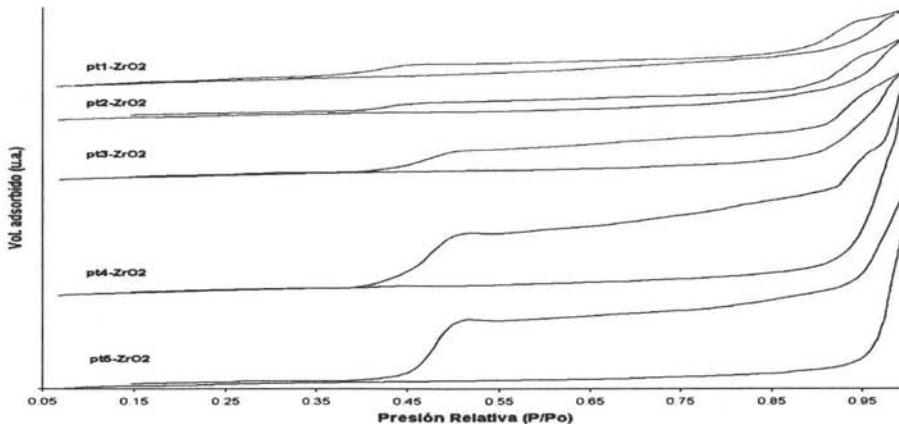


Figura 5.12 Isothermas de adsorción y desorción de N_2 para las muestras de ZrO_2 puro después de las pruebas de estabilidad térmica.

5.2.2 DRX de polvos

En las Figuras 5.11, 5.12 y 5.13 se presentan los difractogramas de los soportes después de las pruebas de estabilidad térmica. Se puede observar las fases cristalinas de zirconio que surgen a las diferentes temperaturas de calcinación, tanto para ambos métodos de incorporación de zirconio, como para el ZrO_2 puro. Dichas fases fueron la tetragonal (Δ) y la monoclinica (\uparrow) las cuales se identificaron con las tarjetas de la JCPDS (anexo 6).

Para el método de injertado químico (Figura 5.13), se observa la aparición de la fase tetragonal de zirconio a la señal de $2\theta \sim 32^\circ$, a partir de temperatura de calcinación 800 °C y a partir de 900 °C aparece la fase monoclinica de ZrO_2 . Los valores del tamaño de cristal se muestran en la Tabla 5.9, para los casos en donde se identifican fases cristalinas de zirconia (anexo 3).

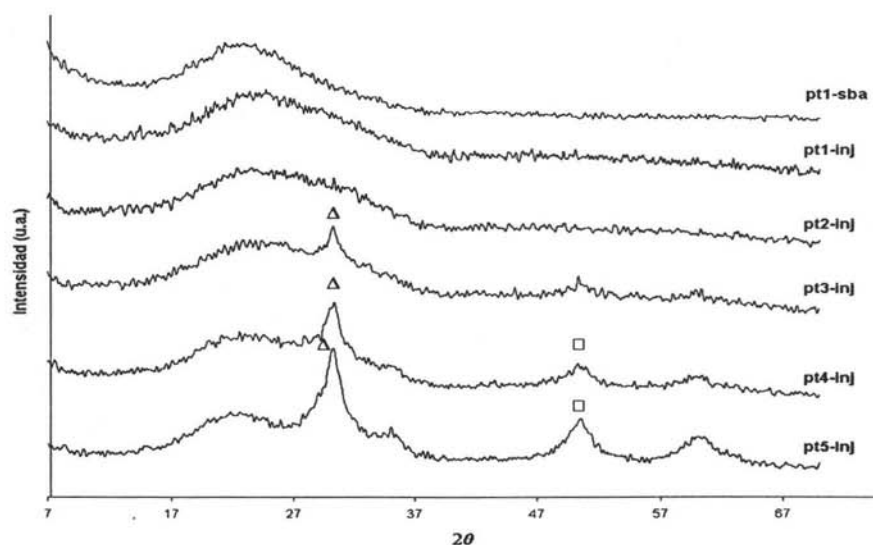


Figura 5.13 Difracción de rayos X de polvos para las muestras ZrSBA15-inj después de pruebas térmica. El símbolo (Δ) corresponde a ZrO_2 tetragonal y (\square) a monoclinica.

Tabla 5.9 Valores de tamaño de cristal determinado para las muestras ZrSBA15-inj después de pruebas de estabilidad térmica.

Muestra	Fase cristalina	Tamaño de cristal (Å)
pt3-inj	Tetragonal	80
pt4-inj	Monoclinica	81
pt4-inj	Tetragonal	230
pt5-inj	Monoclinica	87
pt5-inj	Tetragonal	316

La Figura 5.14 muestra los difractogramas de las muestras ZrSAB15 preparadas por impregnación incipiente después del tratamiento térmico a las diferentes temperaturas. La aparición de la fase tetragonal de zirconia ($2\theta \sim 33^\circ$) se observa a partir de 700°C como temperatura de calcinación y sólo a 1000°C , aparece la fase monoclinica de ZrO_2 . Esto hace deducir, que bajo el método en

discusión, a más altas temperatura se puede tener sólo óxido de zirconio tetragonal en el soporte, siendo esta la fase más útil para varios fines.

Los valores del tamaño de cristal se muestran en la Tabla 5.10, para los casos en donde se identifican fases cristalinas de zirconia.

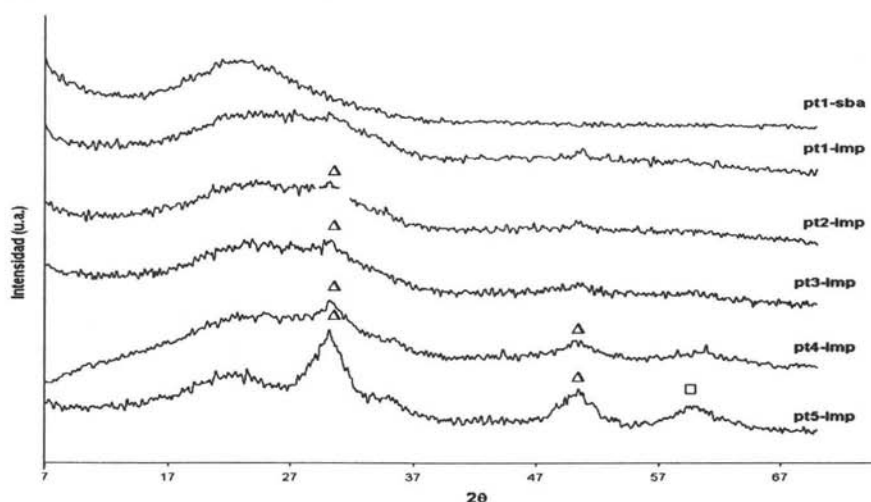


Figura 5.14 Difracción de rayos X de polvos para las muestras ZrSBA15-imp después de pruebas térmica. El símbolo (Δ) corresponde a ZrO₂ tetragonal y (\square) a monoclinica.

Tabla 5.10 Valores de tamaño de cristal para muestras de pruebas térmicas de soportes modificados con zirconio por impregnación incipiente.

Muestra	Fase cristalina	Tamaño de cristal (Å)
pt3-imp	Tetragonal	51
pt4-imp	Tetragonal	90
pt5-imp	Monoclinica	81
pt5-imp	Tetragonal	325

Los resultados de difracción de rayos X de polvos para ZrO₂ puro (Figura 5.15) indican la presencia de ambas fases cristalinas de ZrO₂ tetragonal y monoclinica a temperatura de

calcinación de 550 °C a 800 °C. La fase monoclinica se encuentra presente bajo todas las temperaturas de calcinación. Al observar los difractogramas, así como los datos de la Tabla 5.11, se ve como después de 800 °C, los picos que indican la presencia de ZrO_2 tetragonal ($\sim 30,50$ y $60^\circ 2\theta$) se transforman en aquellos de fase monoclinica. Las muestras calcinadas a 900 y 1000 °C muestran sólo la presencia de ZrO_2 monoclinica. En cuanto al tamaño de cristal para la fase tetragonal, (muestras calcinadas a 550-700 °C), aumenta y a la siguiente temperatura disminuye ligeramente dando lugar a la fase monoclinica. El tamaño de cristal de zirconia monoclinica, aumenta con el aumento de la temperatura. Con esto se puede deducir que a bajas temperaturas de calcinación de ZrO_2 preparada por el método descrito en el desarrollo experimental, a temperaturas por debajo de los 900 °C, se tiene la certeza de que el ZrO_2 aparecerá en sus fases tetragonal y monoclinica.

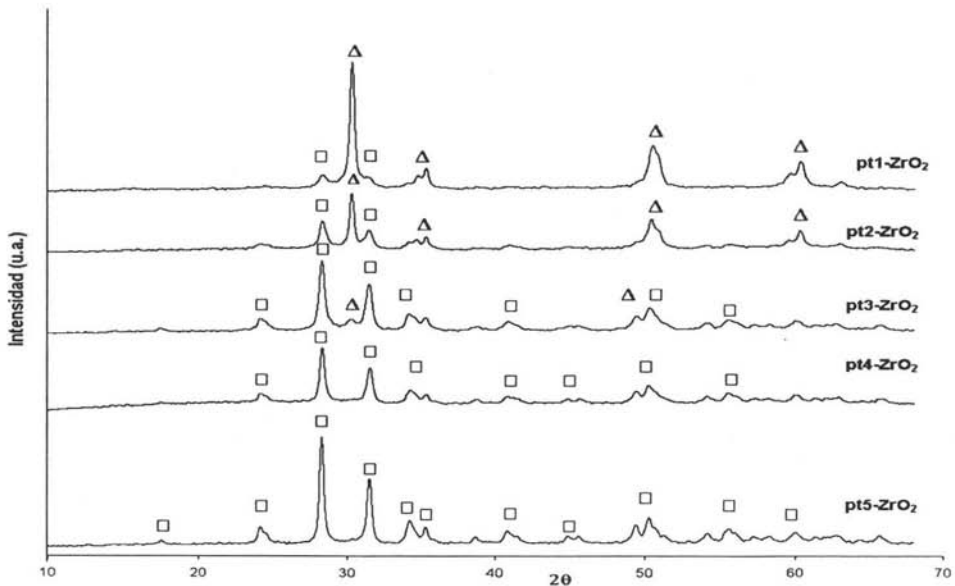


Figura 5.15 Difracción de rayos X de polvos para las muestras de ZrO_2 puro después de pruebas térmica. El símbolo (Δ) corresponde a ZrO_2 tetragonal y (\square) a monoclinica.

Tabla 5.11 Valores de tamaño de cristal para muestras después de pruebas térmicas de ZrO₂

Muestra	Fase cristalina	Tamaño de cristal (Å)
pt1-ZrO ₂	Tetragonal	262
pt1-ZrO ₂	Monoclínica	240
pt2-ZrO ₂	Tetragonal	366
pt2-ZrO ₂	Monoclínica	275
pt3-ZrO ₂	Tetragonal	331
pt3-ZrO ₂	Monoclínica	310
pt4-ZrO ₂	Monoclínica	319
pt5-ZrO ₂	Monoclínica	346

5.2.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

Los resultados de espectroscopia de reflectancia difusa para las muestras ZrSBA15-inj después de pruebas térmicas, se muestran en la Figura 5.16. Como se ve en la Figura, 5.16 el máximo del pico de absorbancia en los espectros de las muestras pt1-inj hasta pt3-inj es de 200 nm. Esta señal se hace más notable y se recorre ligeramente a 208 nm en los espectros de las muestras pt4-inj y pt5-inj. Se ha encontrado que la zirconia soportada en sílice tiene una banda de absorción con un máximo entre 205 y 215 nm [51], que se atribuye a la ZrO₂ en coordinación tetraédrica.

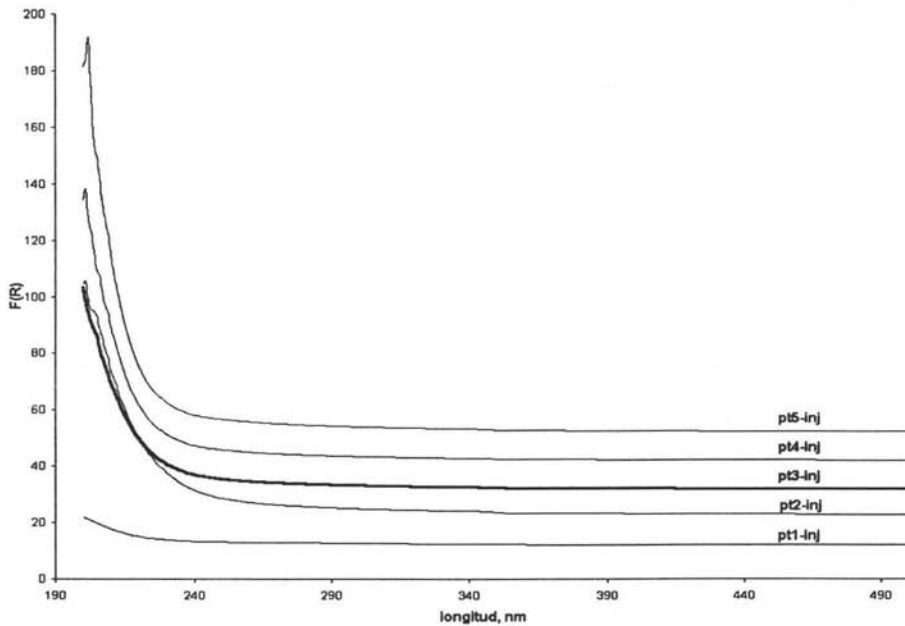


Figura 5.16 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras ZrSBA15-inj después de las pruebas térmicas.

Las energías de borde (Tabla 5.12) mayores a 5.8 eV, están relacionadas a especies de zirconia aisladas. La disminución de la energía de borde de absorción con el aumento de la temperatura de calcinación de las muestras, indica que las especies de zirconio empiezan a aglomerarse dando lugar a la formación de dominios donde existen enlaces Zr-O-Zr que concuerda con los resultados obtenidos por DRX, donde a mayores temperaturas de calcinación se observó la formación de zirconia cristalina.

Tabla 5.12 Energía de borde para las muestras después de las pruebas térmicas de injertado químico

Muestra	Energía de borde (eV)
pt1-inj	3.80
p2-inj	5.62
pt3-inj	5.75
pt5-inj	5.74
pt4-inj	5.65

En el caso de los espectros DRS de las muestras ZrSBA15-imp (Figura 5.17), se presenta una banda de absorción con el máximo entre 206 y 211 nm. Solamente la muestra pt1-imp presenta una banda de absorción con el máximo localizado a longitud de onda menor a 200 nm, lo que indica la ausencia de fases cristalinas de zirconia en esta muestra.

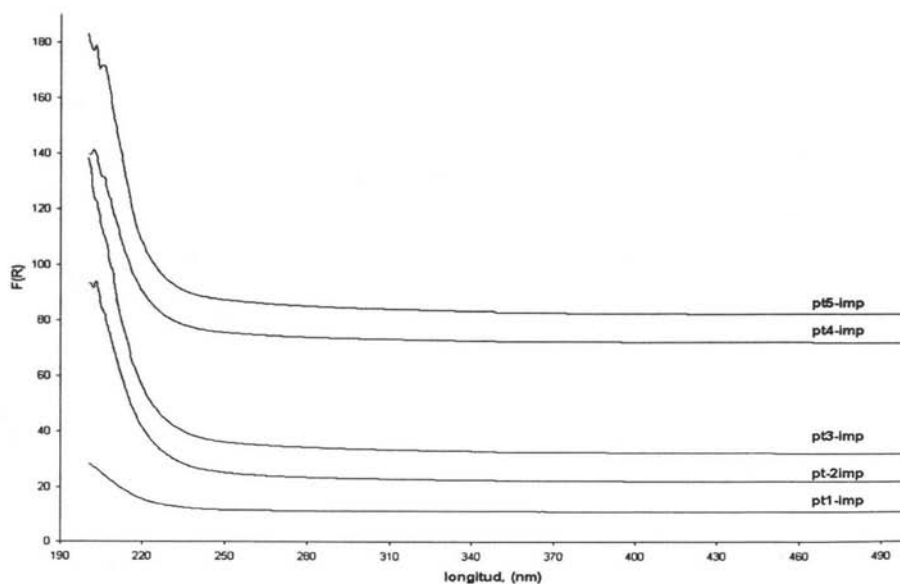


Figura 5.17 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de muestras ZrSBA15-imp después de pruebas térmicas.

La Tabla 5.13 que presenta los valores de energía de borde. Todas las muestras tienen los valores de energía de borde mayores de 5.45 eV que indica la presencia de especies de zirconio aisladas o como aglomerados Zr-O-Zr.

Tabla 5.13 Energía de borde para las muestras después de pruebas térmicas de impregnación incipiente

Muestra	Energía de borde (eV)
pt1-imp	5.45
p2-imp	5.65
pt3-imp	5.79
Pt4-imp	5.75
Pt5-imp	5.71

Los espectros para ZrO_2 puro (Figura 5.18) muestran bandas de adsorción máxima a valores de longitud mayores de 220 nm. Estas bandas se van presentando a longitudes de onda mayores conforme aparecen fases cristalinas de zirconio diferentes, para pt4-imp y pt5-imp, los espectros tienen máximos más alejados por existir únicamente zirconio monoclinico en éstas. Se podría asignar el pico con el máximo de absorción en $\sim 230\text{nm}$ por la aparición de la zirconia monoclinica (según resultados de la Figura 5.15).

Las energías de borde se presentan en la Tabla 5.14. Se observa que el cambio de la fase cristalina de la tetragonal, a la monoclinica, no resulta en un cambio significativo de energía de borde de absorción.

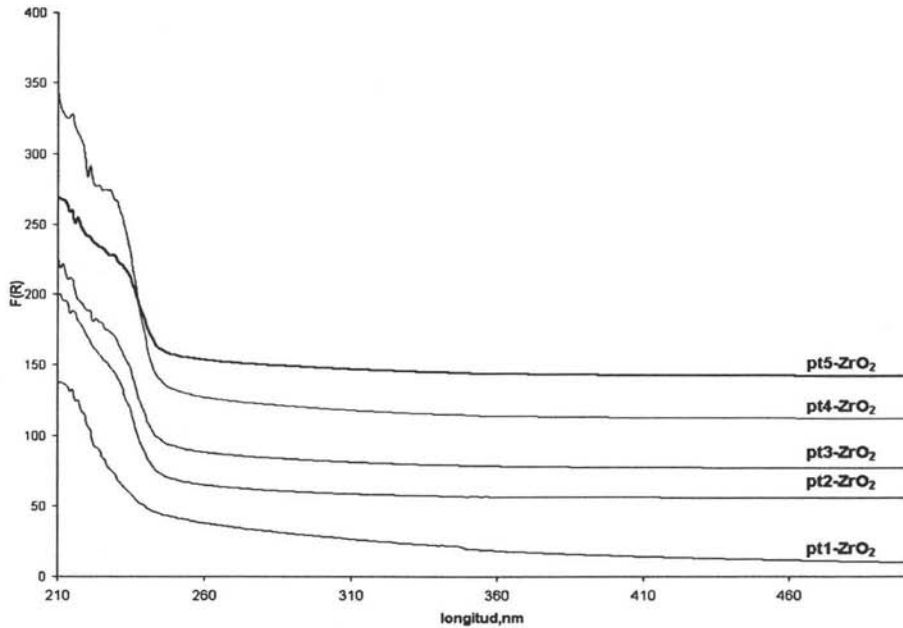


Figura 5.18 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras ZrO_2 después de pruebas térmicas.

Tabla 5.14 Energía de borde para pruebas térmicas de ZrO puro.

Muestra	Energía de borde (eV)
pt1- ZrO_2	5.10
p2- ZrO_2	5.15
pt3- ZrO_2	5.16
pt4- ZrO_2	5.17
pt5- ZrO_2	5.05

5.3 Catalizadores de molibdeno

5.3.1 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los catalizadores de molibdeno determinadas por fisisorción de N₂ se muestran en la Tabla 5.15.

Tabla 5.15 Propiedades texturales de los catalizadores de molibdeno

Catalizador	S _g (m ² /g)	S _μ (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _μ (cm ³ /g)	D _P (Å)
Mo/SBA15	602	82	0.851	0.030	75
Mo/ZrSBA15 -inj	419	53	0.592	0.020	64
Mo/ZrSBA15 -imp	498	43	0.532	0.015	65
Mo/ZrSBA15 -m.n	410	55	0.534	0.021	76
Mo/ZrSBA15(II) -imp	334	30	0.383	0.010	56
Mo/ZrSBA15(II) -m.n	331	33	0.408	0.012	65

Como se aprecia en la Tabla anterior después de la incorporación de molibdeno el área específica y área de microporos disminuye, con respecto al soporte correspondiente. La Tabla 5.16 muestra los porcentajes de disminución de área con respecto a los soportes correspondientes.

Tabla 5.16 Porcentajes de disminución de área de los catalizadores de molibdeno con respecto al soporte

Catalizador	Disminución de área (%)
Mo/SBA15	27
Mo/ZrSBA15 -inj	28
Mo/ZrSBA15 -imp	20
Mo/ZrSBA15 -m.n	23
Mo/ZrSBA15(II) -imp	23
Mo/ZrSBA15(II) -m.n	30

Si hablamos de los catalizadores con 25% en peso de zirconia en el soporte podemos indicar que la disminución de área es menor para los soportes preparados por impregnación incipiente e impregnación modificada. Por lo anterior se puede esperar que estos soportes dispersan mejor las especies oxidadas de molibdeno. Sin embargo, esta diferencia en la magnitud de disminución de área ya no se observa tan claramente a mayores cargas de ZrO_2 en el soporte.

Las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno para los catalizadores de molibdeno (Figura 5.19) repiten el mismo patrón que las isothermas de sus correspondientes soportes. El volumen adsorbido disminuye con el aumento de la carga de zirconia, mientras que por los métodos de incorporación de zirconio, el volumen adsorbido no parece variar significativamente.

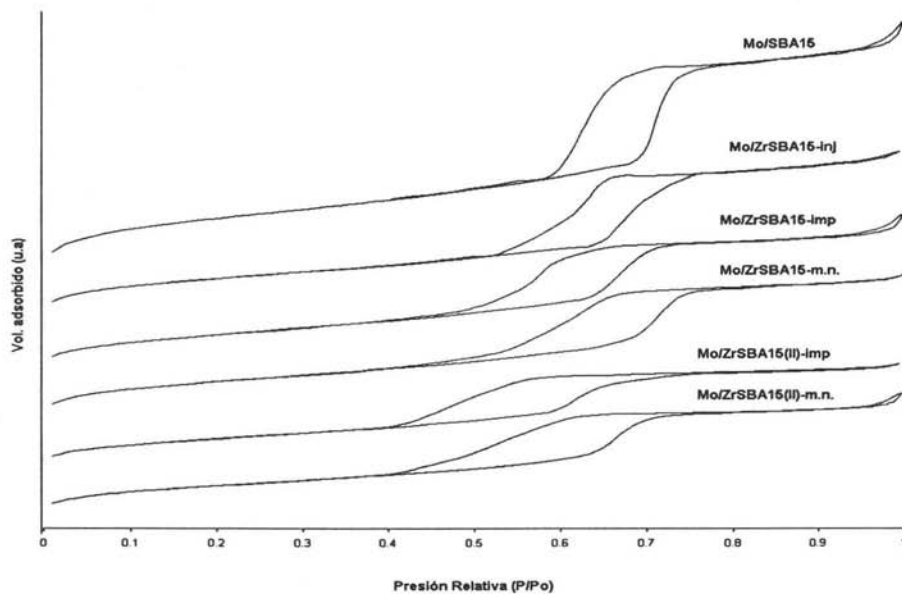


Figura 5.19 Isothermas de adsorción y desorción de N_2 para catalizadores de molibdeno.

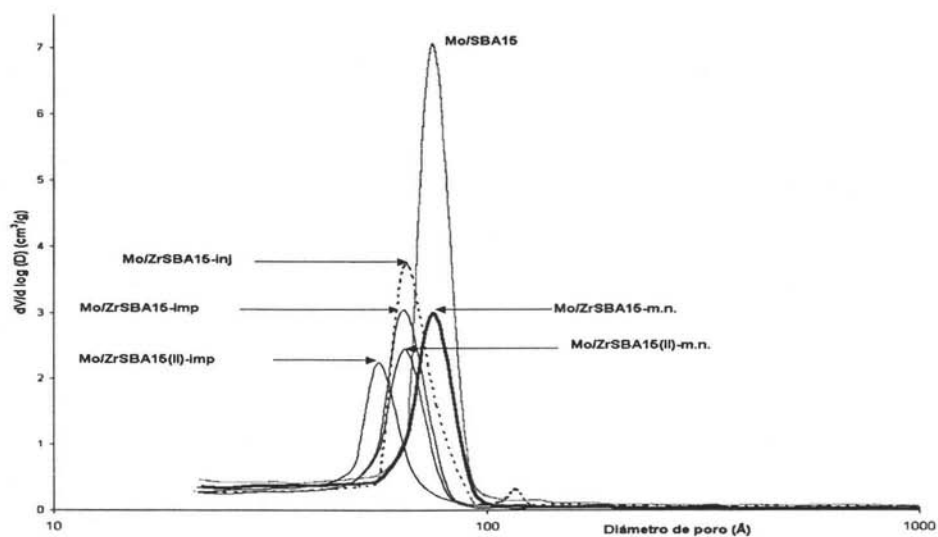


Figura 5.20 Distribución de diámetro de poros para catalizadores de molibdeno.

En cuanto a la distribución de diámetro de poro, mostrado en la Figura 5.20, ésta se conserva casi igual a la original del respectivo soporte para cada catalizador.

5.3.2 DRX de polvos

En la Figura 5.21 se muestran los difractogramas de rayos X de polvos para los catalizadores de molibdeno. El comportamiento que siguen los difractogramas es el mismo que en el caso de los soportes, los picos correspondientes a zirconia tetragonal se repiten. Sólo para el caso de catalizador de NiMo/SBA15 y se observa la formación de MoO_3 (Mo) cristalino. Lo que confirma que la adición de zirconia al soporte mejora drásticamente la dispersión de las especies de molibdeno depositadas.

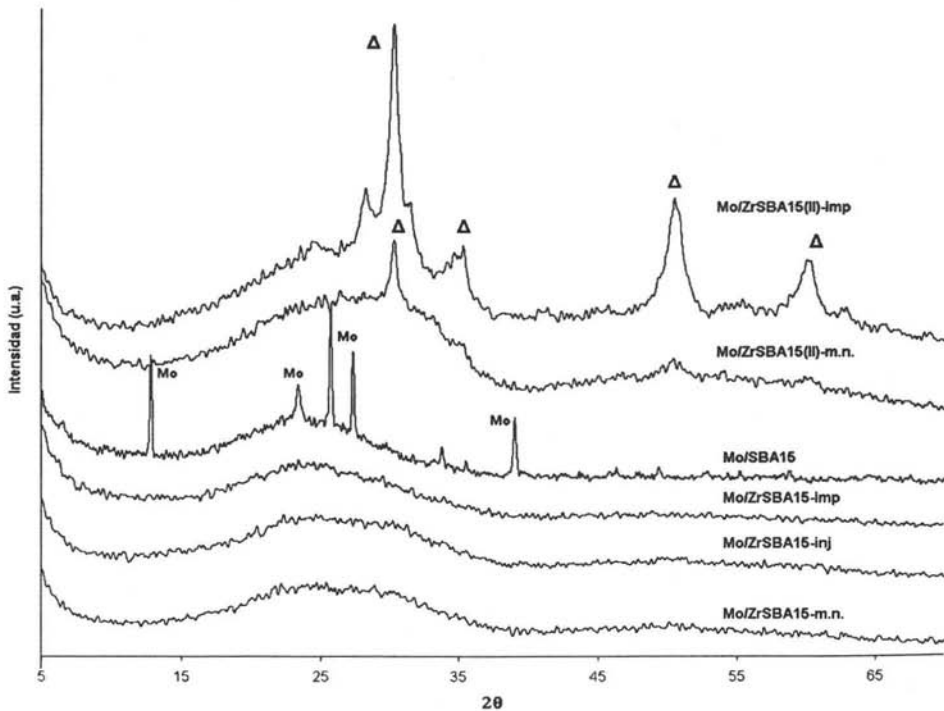


Figura 5.21 Difracción de rayos X de polvos para catalizadores de Mo. El símbolo (Mo) corresponde a MoO_3 cristalino y (Δ) a ZrO_2 tetragonal.

5.4 Catalizadores de níquel-molibdeno

5.4.1 Fisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los catalizadores de níquel-molibdeno determinadas por fisorción de N_2 se muestran en la Tabla 5.17.

Tabla 5.17 Propiedades texturales de los catalizadores de níquel-molibdeno

Catalizador	S_g (m^2/g)	S_μ (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_μ (cm^3/g)	D_p (Å)
NiMo/SBA15	543	71	0.784	0.026	75
NiMo/ZrSBA15 -inj	379	44	0.552	0.016	65
NiMo/ZrSBA15 -imp	416	44	0.456	0.016	75
NiMo/ZrSBA15 -m.n	350	33	0.456	0.011	55
NiMo/ZrSBA15(II) -imp	292	21	0.358	0.006	50
NiMo/ZrSBA15(II) -m.n	301	22	0.402	0.007	63

De acuerdo con la Tabla 5.18, se puede visualizar que con la incorporación de níquel (3 % en peso del NiO), el porcentaje de disminución del área específica del soporte aumenta aún más. La reducción de área específica es ligeramente menor para los catalizadores soportados sobre ZrSBA-15 preparados por impregnación incipiente.

Tabla 5.18 Porcentajes de disminución de área de los catalizadores de níquel-molibdeno con respecto al soporte

Catalizador	Disminución de área (%)
NiMo/SBA15	35
NiMo/ZrSBA15 -inj	34
NiMo/ZrSBA15 -imp	33
NiMo/ZrSBA15 -m.n	34
NiMo/ZrSBA15(II) -imp	33
NiMo/ZrSBA15(II) -m.n	36

Con las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno para los catalizadores de níquel-molibdeno sucede lo mismo que con los que sólo tienen molibdeno, así que la incorporación de la fase activa molibdeno y el promotor níquel no afecta en gran medida las características representativas del soporte SBA-15 modificado con zirconio y sin modificar (SBA-15 de sílice pura). De acuerdo a la Figura 5.22 se puede ver que con la incorporación de una carga más alta de ZrO_2 , disminuye el volumen adsorbido y la presión relativa a la que se da la etapa de llenado de mesoporos.

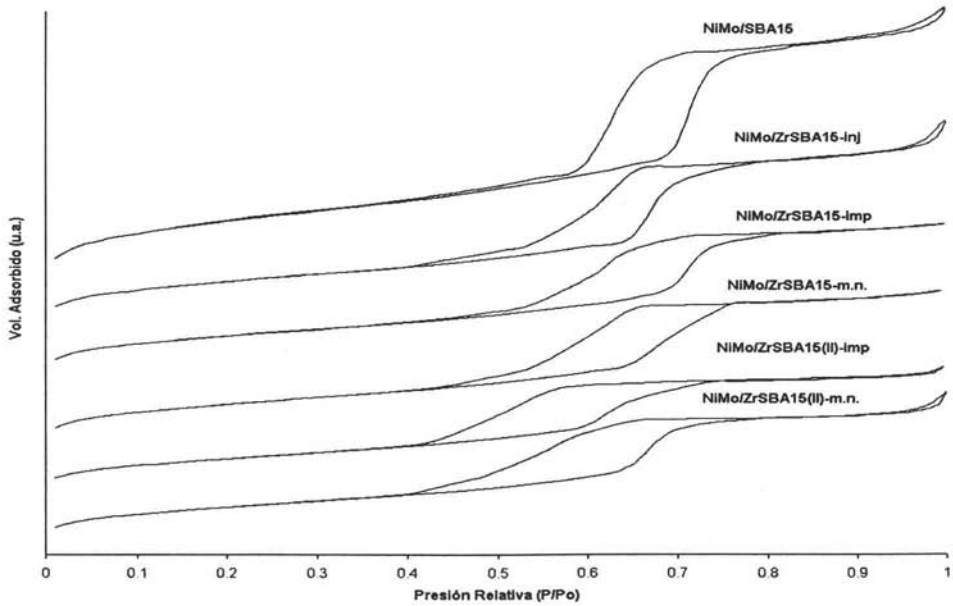


Figura 5.22 Isothermas de adsorción y desorción de N_2 para catalizadores de níquel-molibdeno.

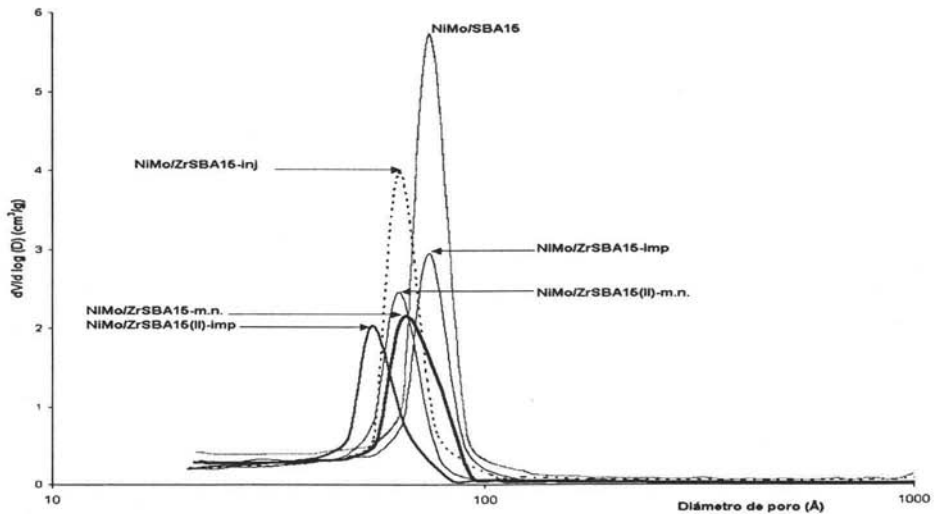


Figura 5.23 Distribución de diámetro de poros para catalizadores de níquel-molibdeno.

La distribución de diámetro de poro (Figura 5.23) es casi la misma para NiMo/ZrSBA15-m.n., NiMo/ZrSBA15-(II)m.n. y NiMo/ZrSBA15-inj. Para NiMo/ZrSBA15-imp y NiMo/SBA15, NiMoZrSBA15-(II)imp ostentan disminución del diámetro de poros.

5.4.2 DRX de polvos

En la Figura 5.24 se muestran los difractogramas de rayos X de polvos para los catalizadores de NiMo. Con respecto a las fases cristalinas de zirconia se observa que los catalizadores soportados sobre los materiales que contienen zirconia tetragonal, siguen mostrando la presencia de esta fase cristalina. En el caso de NiMo/SBA15 sigue observando la presencia de MoO_3 cristalino pero la intensidad de picos disminuye después de la adición de níquel. En ningún catalizador se detecta la presencia de NiO cristalino.

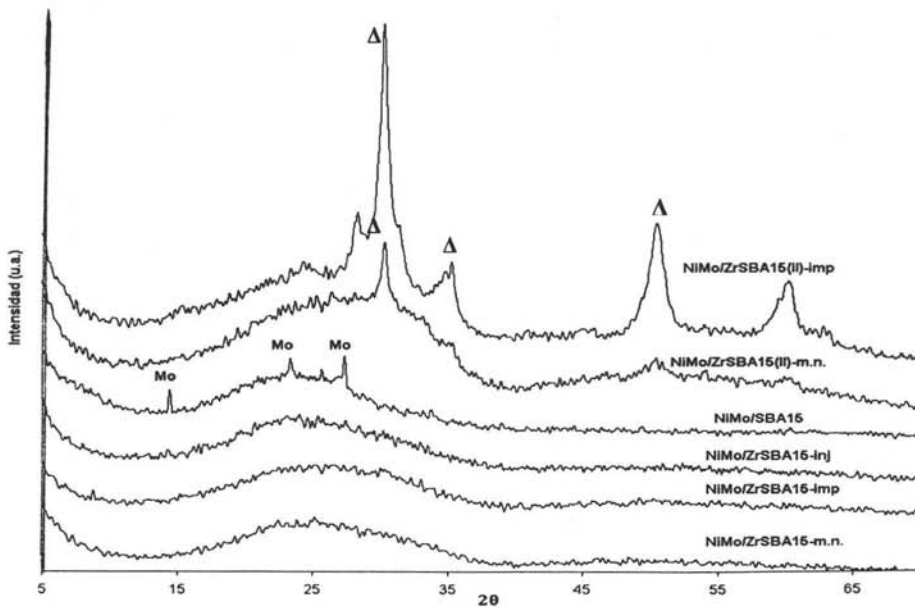


Figura 5.24 Difracción de rayos X de polvos para catalizadores de NiMo. El símbolo (Mo) corresponde a MoO_3 cristalino y (Δ) a ZrO_2

5.4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

Como el Mo^{+6} tiene una configuración electrónica d^0 la absorción observada es la debida a la transferencia de carga ligando-metal (LMCT), $\text{O}^{2-}-\text{Mo}^{+6}$, que se espera en el intervalo de 200 a 400 nm. Se ha reportado que las bandas de absorción en el intervalo de 230 a 280 nm y 300 a 330 nm se asignan a los molibdeno tetraédrico ($\text{Mo}(\text{td})$) y octaédrico ($\text{Mo}(\text{oh})$), respectivamente [47].

Los espectros de los catalizadores de níquel-molibdeno soportados en SBA-15 modificado y sin modificar así como de ZrO_2 puro como soporte se presentan en la Figura 5.25. Para todos los casos se nota una absorción debida a la transferencia de carga $\text{O}-\text{Mo}^{+6}$, de igual forma se nota como sólo en el catalizador soportado en ZrO_2 puro, existe molibdeno octaédrico y tetraédrico y para el resto de catalizadores se observa solamente molibdeno tetraédrico.

Las energía de borde para los catalizadores en cuestión se dan en la Tabla 5.19.

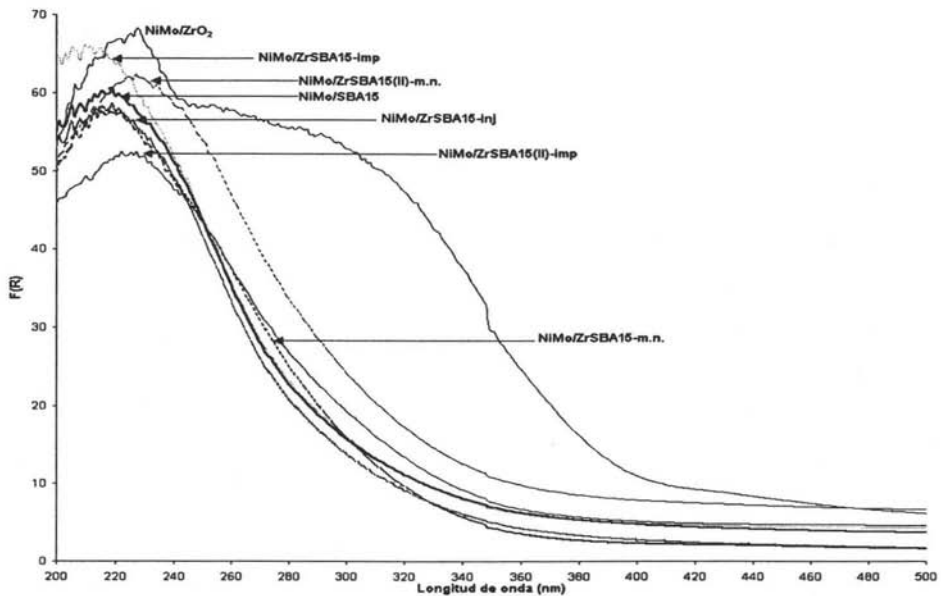


Figura 5.25 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de catalizadores de níquel-molibdeno.

Al revisar las energías de borde obtenidas para los catalizadores, también podemos hacer un análisis del tipo de molibdeno que existe en dichos catalizadores. A energía de borde menor de 3.5 eV existe la presencia de molibdeno octaédrico. Cabe destacar que la energía de borde de absorción corresponde a la presencia de MoO_3 cristalino en el intervalo de 2.9 a 3.1 eV, y a energías mayores de 3.5 eV se tiene la presencia de molibdeno tetraédrico [51]. Con esto podemos corroborar que existe molibdeno tetraédrico en todos los catalizadores preparados y sólo en los catalizadores soportados sobre ZrO_2 puro y SBA-15 de sílice pura se observa un valor de borde de absorción que corresponde a la presencia de MoO_3 cristalino.

Tabla 5.19 Energía de borde para los catalizadores níquel-molibdeno.

Soporte	Energía de borde (eV)
NiMo/SBA15	3.18
NiMo/ZrSBA15 -inj	3.82
NiMo/ZrSBA15 -imp	3.91
NiMo/ZrSBA15 -m.n	3.76
NiMo/ZrSBA15(II) -imp	3.73
NiMo/ZrSBA15 (II)-m.n	3.69
NiMo/ ZrO_2	2.96

5.4.4 DRX de ángulos bajos

La Figura 5.26 presenta los difractogramas de ángulos bajos obtenidos para los catalizadores de níquel-molibdeno en donde se notan los picos característicos de los materiales de arreglo hexagonal SBA-15. Por lo anterior se demuestra que el ordenamiento hexagonal de los poros del soporte no se pierde en gran medida después de la incorporación de níquel y molibdeno. No obstante, se nota una disminución en la intensidad del pico de difracción en los materiales

producida tal vez por el taponamiento de los poros por la presencia de especies de níquel y molibdeno aglomeradas.

En la Tabla 5.20 se presenta el espesor de pared de los soportes SBA-15, el cual prácticamente no cambia del soporte a su respectivo catalizador.

Tabla 5.20 Espesor de pared para los catalizadores SBA-15 y SBA-15 modificado con zirconio

Soporte	D_p (Å)	$d_{(100)}$	a_0 (Å)	Espesor, δ (Å)
NiMo /SBA15	75	59.1	100.9	26
NiMo/ZrSBA15 -inj	65	61.2	102.5	38
NiMo/ZrSBA15 -imp	75	61.2	102.5	28
NiMo ZrSBA15 -m.n	55	60.3	100.8	46

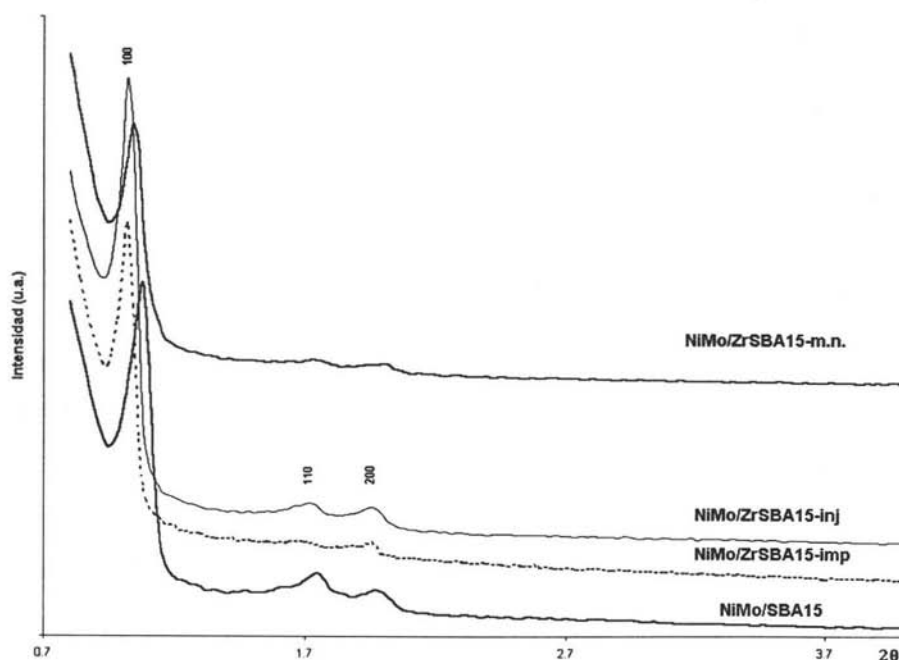


Figura 5.26 DRX de ángulos bajos de catalizadores níquel-molibdeno.

5.4.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Existen cuatro zonas principales de reducción para el molibdeno; las etapas de reducción se presentan en la Tabla 5.21 y sus reacciones en la Tabla 5.22.

Tabla 5.21 Reducción del molibdeno [47].

Zona	Tipo de molibdeno	Temperatura de reducción ($T_{m\acute{a}x}$) catalizadores NiMO
1	Reducción del molibdeno en bicapas. Coordinación octaédrica (Mo(oh) disperso)	200 – 450 °C
2	Reducción de especies poliméricas. Coordinación octaédrica (Mo(oh) polimérico)	450 – 550 °C
3	Reducción de MoO ₃ cristalino (MoO ₃ cristalino)	550 – 600 °C
4	Reducción de varias especies: Segunda etapa de reducción del molibdeno octaédrico, polimérico y cristalino, así como la primera etapa de reducción del molibdeno tetraédrico.	600 – 1050 °C

Tabla 5.22 Reacciones de reducción del molibdeno.

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

La importancia de la reducción del molibdeno radica en la facilidad que tendrá un catalizador a sulfurarse.

Al examinar la Figura 5.27 se puede ver como los tres métodos diferentes de incorporación de zirconio afectan los procesos de reducción de Mo^{+6} . En todos los catalizadores son especies de Mo en coordinación octaédrica con diferente grado de aglomeración. El TPR del catalizador soportado sobre SBA-15 de sílice pura se observa claramente el pico de reducción en $\sim 570^\circ\text{C}$, que corresponde a la reducción de MoO_3 cristalino que se detectó por DRX de polvos. En el intervalo de temperatura entre 600 y 850°C se observa la segunda etapa de reducción especies de molibdeno octaédrico con diferente grado de polimerización : el pico de reducción en $\sim 750^\circ\text{C}$ que se observa en los catalizadores soportados sobre SBA-15 que contienen ZrO_2 también puede ser asignado a la reducción de especies de molibdeno en coordinación tetraédrica, la presencia de los cuales se detectó por DRS.

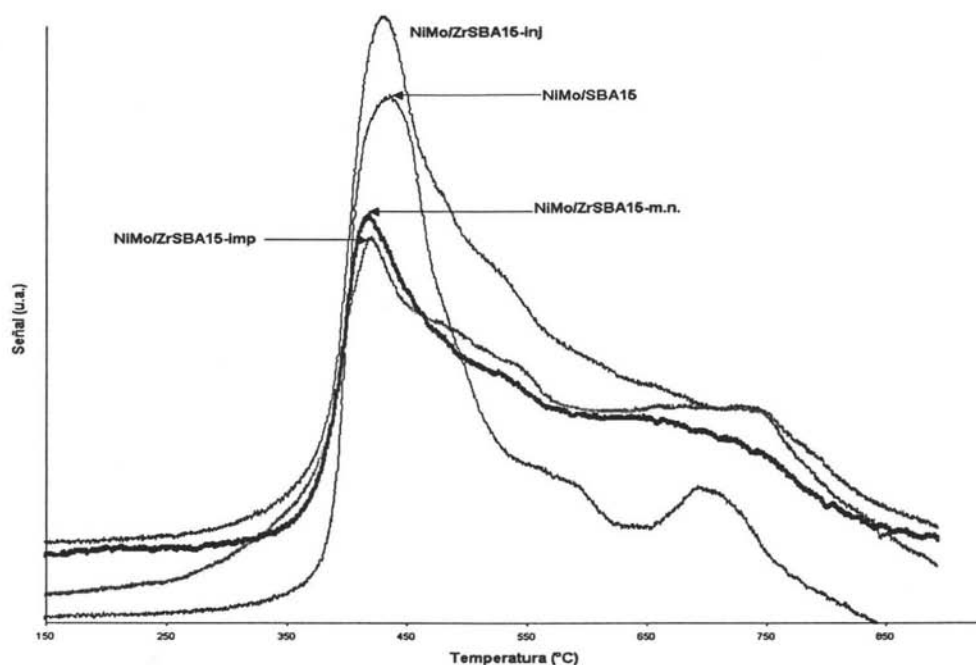


Figura 5.27 Termogramas de los catalizadores.

NiMo/SBA15: despliega una señal en 425 °C en la zona de reducción del MoO_3 octaédrico y otra señal en 690 °C que corresponde a la segunda etapa de reducción de Mo^{4+} a Mo^0 .

NiMo/ZrSBA15-inj: presenta una señal a 425 °C en la zona de reducción del MoO_3 octaédrico y un pico a 740 °C que corresponde a la segunda etapa de reducción de Mo^{4+} a Mo^0 .

NiMo/ZrSBA15-imp: presenta un pico a 410 °C, temperatura a la cual corresponde a la primera reducción del MoO_3 octaédrico con diferente grado de polimerización y otra a 730 °C que se puede deber a la segunda etapa de reducción del molibdeno, así como a la primera reducción del molibdeno tetraédrico.

NiMo/ZrSBA15-m.n. presenta señal a 410 °C en la zona de reducción del MoO_3 octaédrico y otra a 670 °C que corresponde a la segunda etapa de reducción del molibdeno.

5.5 Reacción de hidrodesulfuración del 4,6- dimetildibenzitiofeno.

Las conversiones obtenidas con los catalizadores en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT se presentan en la Tabla 5.23.

Tabla 5.23 Conversión del 4,6-DMDBT en HDS durante 8 horas.

Catalizador	tiempo (h)			
	2	4	6	8
NiMo/SBA15	10	31	47	59
NiMo/ZrSBA15-inj	22	51	75	83
NiMo/ZrSBA15-imp	27	50	72	86
NiMo/ZrSBA15-m.n.	26	54	77	90
NiMo/ZrSBA15(II)-imp	33	62	83	93
NiMo/ZrSBA15(II)-m.n.	24	51	72	89
NiMo/ZrO ₂	1	3	7	11

El catalizador que muestra la menor actividad catalítica es el soportado en ZrO₂ puro, esto era de esperarse ya que ZrO₂ tiene un área superficial muy pequeña y su morfología no es ordenada lo cual no origina una buena dispersión de la fase activa. La conversión de 4,6-DMDBT de NiMo soportado sobre SBA-15 de sílice pura es de 59 %. Se puede ver que la adición de ZrO₂ al SBA-15 mejoran la actividad catalítica, ya que las conversiones que se obtienen con estos catalizadores son de 83-93 %. El catalizador que presenta una mayor actividad catalítica es el NiMo/ZrSBA15(II)-imp (93.27 %). Los catalizadores NiMo/ZrSBA15-m.n. y NiMo/ZrSBA15-(II) m.n. no muestran diferencia significativa en su actividad, lo que da a entender que el aumento de carga de zirconio en este método no influye en la actividad del catalizador.

En la Figura 5.28 se presenta el gráfico con las conversiones de 4,6-DMDBT obtenidas con diferentes catalizadores a lo largo de 8 horas de reacción.

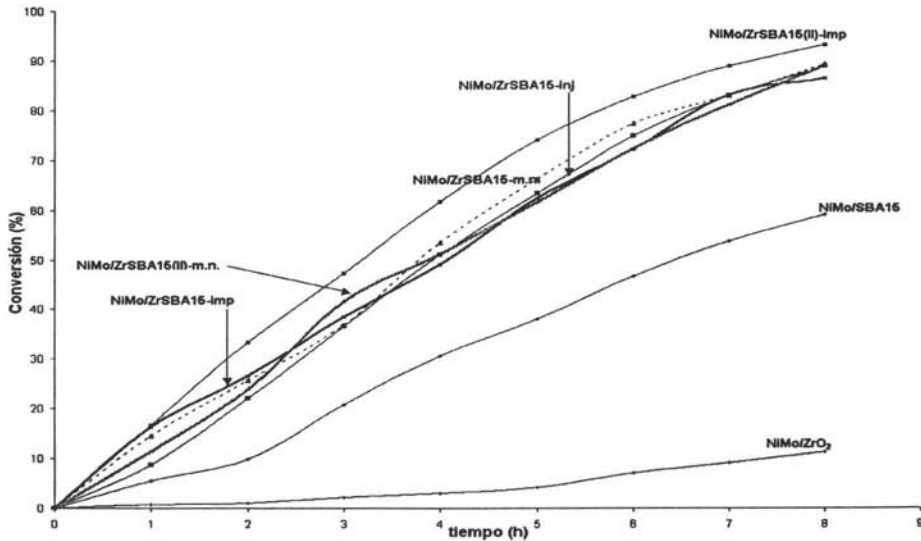


Figura 5.28 Conversión del 4,6-DMDBT en HDS

Para poder caracterizar la selectividad de diferentes catalizadores (véase sección 5.5) se determinó la cantidad de cada producto a 50% de conversión total de 4,6-DMDBT (Tabla 5.24).

Tabla 5.24 Tiempo y porcentaje de los distintos productos al 50 % de conversión del 4,6-DMDBT

Catalizador	Tiempo (h)	Porcentaje de los productos				
		THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMDF	DMDCH
NiMo/SBA15	6.6	13.77	3.57	60.22	10.20	12.24
NiMo/ZrSBA15-inj	4.4	9.71	2.51	64.35	9.71	13.71
NiMo/ZrSBA15-imp	4.2	14.49	2.40	63.49	8.14	11.47
NiMo/ZrSBA15-m.n.	4.0	12.77	3.05	55.75	8.34	20.08
NiMo/ZrSBA15(II)-imp	3.4	8.27	2.06	69.08	6.20	14.38
NiMo/ZrSBA15(II)-m.n.	4.0	9.85	2.34	61.91	9.11	16.78

Usando los datos de la Tabla 5.24 se determinó la relación de las rutas HYD/DSD, que se presentan en la Tabla 5.25. Se observa que en todos los casos el camino preferido para que se

lleve a cabo la reacción es el de HYD. El catalizador NiMo/ZrSBA15(II)-imp posee la mayor actividad hidrogenante con respecto a los otros catalizadores analizados.

Tabla 5.25 Relación de rutas HYD/DSD en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT (a 50% de conversión de 4,6-DMDBT).

Catalizador	S _{HYD/DSD}
NiMo/SBA15	5.90
NiMo/ZrSBA15-inj	6.63
NiMo/ZrSBA15-imp	7.80
NiMo/ZrSBA15-m.n.	6.68
NiMo/Zr SBA15(II)-imp	11.14
NiMo/ZrSBA15(II)-m.n.	6.79

Para ilustrar mejor la ruta de hidrogenación de los catalizadores, en la Figura 5.29 se muestran los productos de la reacción de HDS a lo largo de 8 horas de reacción para el catalizador NiMo/ZrSBA15(II)-imp. Se observa que los productos principales de la reacción son el MCHT y el DMDCH.

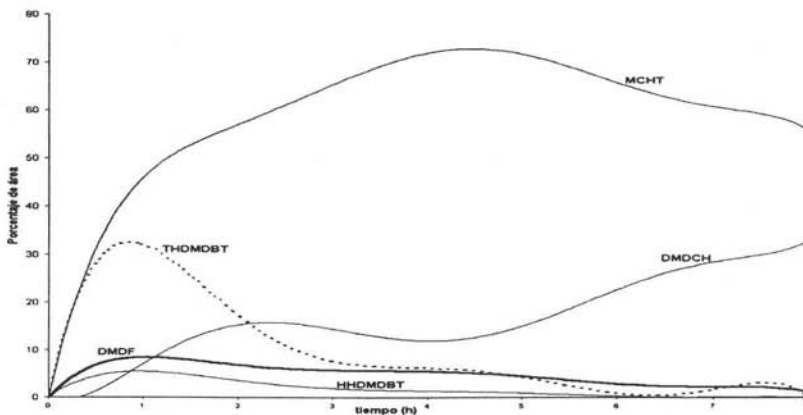


Figura 5.29 Porcentaje de área normalizado de los productos obtenidos durante 8 horas en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT de NiMo/Zr SBA15(II)-imp.

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones a las que se llegaron terminado este trabajo de tesis son:

- Se prepararon y caracterizaron tres soportes tipo SBA-15 que al modificarse con zirconio via tres métodos post-sintéticos, llevan a nuevos soportes con propiedades texturales y químicas diferentes según el método de incorporación y la carga del óxido de zirconio (ZrO_2). El ordenamiento hexagonal de los poros de SBA-15 se conserva después de incorporar ZrO_2 .
- El método de injertado químico lleva a la incorporación de especies de zirconio dispersas en la superficie del material SBA-15, no obstante la cantidad de zirconia con la que se puede modificar el material está limitado por el número de grupos OH^- en la superficie del soporte, debido a las especies de zirconio que se unen a estos grupos.
- El método de impregnación incipiente permite incorporar una carga de ZrO_2 mayor en SBA-15 que la obtenida en el injertado químico. Sin embargo, cuando la cantidad de zirconia es mayor a 25 % en peso se favorece la aparición de la fase cristalina tetragonal de zirconia.
- El método de impregnación modificada con adición de agua, logró incorporar una cantidad mayor del 25% en peso de zirconia. Para este caso, cuando la cantidad de zirconia es mayor de 25 % en peso se favorece, como en el caso de impregnación incipiente, la aparición de la fase cristalina tetragonal de zirconia pero en menor proporción que en el método de impregnación incipiente.

- La estabilidad térmica del soporte SBA-15 y SBA-15 modificado con zirconio, se mantiene hasta una temperatura de calcinación de 900 °C. A esta temperatura, los materiales muestran aún las características texturales adecuadas para considerarse como buenos soporte. Adicionalmente, a mayor temperatura surgen fases de zirconio útiles como lo es la tetragonal.
- En el ZrO_2 puro hay una mezcla y diferentes fases cristalinas (tetragonal y monoclinica). A partir de la temperatura de calcinación de 800 °C ZrO_2 está presente en su fase monoclinica. La depositación de las especies de zirconio en la superficie del SBA-15 inhibe la aparición y transformación de las fases cristalinas, además de que se estabiliza la fase tetragonal de zirconio, la cual es más útil.
- Los soportes Zr-SBA15 nos llevan a catalizadores con un grado de dispersión de molibdeno mayor, que el soporte SBA-15 de sílice pura, lo cual se atribuye al efecto del zirconio sobre la química del soporte y su interacción con las especies de molibdeno depositadas.
- La incorporación de zirconio en el soporte mejora apreciablemente la actividad del catalizador en HDS de compuestos refractarios de azufre como el 4,6-DMDBT.
- A cargas mayores de zirconia, se tiene una mejor dispersión de las especies activas de MoS_2 con lo que se favorece la conversión de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.
- El método de incorporación de zirconio no es determinante en la actividad del catalizador, sino la carga de zirconia.
- El método de impregnación incipiente es donde se ve más favorecido la ruta de HYD, lo que puede deberse a la presencia en el soporte de las especies aglomeradas de ZrO_2 tetragonal que puede cambiar la morfología y desempeño catalítico de las especies sulfuradas de molibdeno.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] LGEEPA. CAPÍTULO II. Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera ARTICULO 110.
- [2] Semarnat, INE, Dirección General de Calidad del Aire y Registro de Contaminantes. México. 2002.
- [3] NOM-086-ECOL-1994, Contaminación atmosférica-Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles.
- [4] G. Mestl, and T. Srinivasan, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 40 (1998) 451-570.
- [5] J.M. López Padilla, *Evaluación de nuevos materiales del tipo SBA como soportes para catalizadores de HDS de compuestos refractarios de azufre. Tesis de licenciatura.* UNAM. 2004.
- [6] D. Duayne, T. Isoda and I. Mochida; *Advances in Catalysis*, 42 (1998) 345-471.
- [7] A.N. Startsev, *Kinetics and Catalysis* 40, 6 (1999) 898-905.
- [8] Y. Okamoto *Journal of Catalysis*, 120 (1989) 29-45.
- [9] A.Wambeke, I. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. P. Grimblot, and J. P. Bonelle *Journal of Catalysis*, 109 (1988) 320.
- [10] F. Bataille, J.-L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse and S. Kasztelan, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 409.
- [11] L.Y. Lizama Hoth, *Síntesis y caracterización de nuevos materiales Al-SBA para catalizadores de hidrot ratamiento.* Tesis de licenciatura. UNAM. 2003.
- [12] A. Corma, V. Formes, M. T. Navarro and J. Pérez-Pariente. *J. Cat.*, 148 (1994) 569.
- [13] M. A. Calderón de Anda, *Desarrollo de catalizadores de HDS soportados sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41.* Tesis de licenciatura. UNAM, 2003.
- [14] C. T. Kresge, M. E. Loenowicz, W.J. Roth, J. C. Vartulli and J. S. Beck, *Let. Nat.* 359 (1992) 710-712.

- [15] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian and P. Yao. *J. Catalysis* 210 (2002) 319-327.
- [16] P. Van Der Voort, M. Benjelloun, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem B* 106 (2002) 9027-9032.
- [17] 27 Beck J. S., Vartulli J. C., Roth W. J., Leonowicz M., Kresge C., Schmitt K., Chu C., Olson D., Sheppard E., McCullen S., Higgins J., Schlenker J., *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834
- [18] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, M. Nicholas, et al. *Science*, 279 (1998) 548-542.
- [19] C. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schuth. *Chem. Mater.*, 2003 (15) 3739-3741.
- [20] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024-6036.
- [21] L. B. Newalkar, J. Olanrewaju and S. Komarneni, *J. Phys Chem B* 106 (2001) 8356-8360.
- [22] T. Yamaguchi, *Catal. Today* 20 (1994) 199-218.
- [23] J. R. Sohn, and H. J. Jang, *J. Mol. Catal* 64 (1991) 349
- [24] T. Yamaguchi, K. Tanabe, and Y.C. Kung, *Mater. Chem. Phys.* 16 (1986) 67.
- [25] M. Fröba, S. Schwarz, M. S. Morey and G. D. Stucky, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 2037.
- [26] R. Srinivasa and B.H. Davis, *Catal. Lett.* 14 (1992) 165.
- [27] Z.X. Cheng and V. Ponc, *J. Catal.* 148 (1994) 607.
- [28] R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 1238.
- [29] G. Štefanić. S. Musić, *Croat. Chem. Acta* 75 (2002) 727-767.
- [30] G. Štefanić. S. Musić, *Croat. Chem. Acta* 273 (1996) 119-133.
- [31] D. J. Kim, S. H. Hyum, S. G. Kim, M. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1994) 597-599.
- [32] *Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores*. Series Científicas del IMP. V. 2. Cáp. 1. México, 1986.
- [33] Z. Wembang and F.F. Glasser, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 1129.
- [34] J. Ramírez, L. Ruíz, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat and M. Breysse, *Appl. Catal, A. General*, 93 (1993) 163.
- [35] M. Vrinat, D. Hamon, M. Breysse, B. Durant and T. des Courieres, *Catal. Today*, 20 (1994) 273-282.
- [36] M. Vrinat, D. Hamon, M. Breysse, B. Durant, F. Beauchesne and T. des Courieres, *Catal. Today*, 10 (1991) 933.
- [37] M. Vrinat, D. Hamon, M. Breysse, B. Durant and T. des Courieres, *Catal. Today*, 20 (1994) 273-282.
- [38] M. Morey, S. O'Brien, S. Schwartz, G. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 898-911.
- [39] Z. Luan, E. Maes, P. Heide, D. Zhao, R. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3680-3686.

-
- [40] R. Van Grieken, J. Aguado, M.J. López-Muñoz, J. Marugán, *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 11 (2002) 315-322.
- [41] T. Klimova, M.L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas, J. Ramírez, *Microporous and mesoporous materials*, 20 (1998) 293-306.
- [42] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [43] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today*. 41 (1998) pp. 207-219.
- [44] R.S. Weber, *J. Catalysis*. 151 (1995) 470-474.
- [45] S. Klein, B. Weckhuysen, J. Martens, W. Maier, P. Jacobs. *J. Catalysis* 163 (1996) 489-491.
- [46] Wachs, I.E., Fitzpatrick L.E. (editors) *Characterization of catalytic materials* Materials characterization series, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [47] J.M. Herrera Alonso. *Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/MCM-41 modificados con fósforo*. Tesis de licenciatura. UNAM. 2003.
- [48] Dora Alicia Solís Casados *Síntesis y caracterización de catalizadores Ni-Mo-HNaY-Al₂O₃*, Tesis de doctorado. UNAM. 2003.
- [49] G. Zaitseva, Y. Gushinkem, *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 611-617.
- [50] G. Xingtao, J. L.G. Fierro and I.E. Wachs. *Langmuir*. 15 (1999) 3169-3178.
- [51] L. Newalkar, J. Olanrewaju and S. Komarneni. *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 8356-8360.
- [52] R. S. Weber. *J. Catal.* 151 (1995) 470-474.

8. ANEXOS

Anexo 1

Para preparar muestras de ZrSBA15 con diferentes porcentajes en peso de zirconia fueron utilizadas las siguientes cantidades de reactivos:

Impregnación incipiente:

25% de ZrO_2

Para una pureza de 70% de propóxido de zirconio (p-Zr) y cuya densidad es de 1.058 g/mL.

$$1.0g \cdot SBA15 \times \left(\frac{0.25gZrO_2}{0.75gSBA15} \right) = 0.33gZrO_2 \times \left(\frac{1molZrO_2}{123.188g} \right) = 0.0027mol$$

$$0.0027molZrO_2 \times \left(\frac{1mol \cdot p-Zr}{1molZrO_2} \right) \times \left(\frac{327.58g \cdot p-Zr}{1mol \cdot p-Zr} \right) \times \left(\frac{100}{70} \right) = 1.2635g \cdot p-Zr$$

$$1.2635g \cdot p-Zr / 1.058g/mL = 1.1942mL \cdot p-Zr$$

$$\left(\frac{3.0988mL \cdot CH_3CH_2OH}{1g \cdot SBA} \right) \times 1g - 1.1942mL \cdot p-Zr = 1.9046mL \cdot CH_3CH_2OH$$

40% de ZrO_2

$$1.0g \cdot SBA15 \times \left(\frac{0.40gZrO_2}{0.60gSBA15} \right) = 0.66gZrO_2 \times \left(\frac{1molZrO_2}{123.188g} \right) = 0.0054mol$$

$$0.0054molZrO_2 \times \left(\frac{1mol \cdot p-Zr}{1molZrO_2} \right) \times \left(\frac{327.58g \cdot p-Zr}{1mol \cdot p-Zr} \right) \times \left(\frac{100}{70} \right) = 2.5270g \cdot p-Zr$$

$$2.5270g \cdot p-Zr / 1.058g/mL = 2.3886mL \cdot p-Zr$$

$$\left(\frac{3.333mL \cdot CH_3CH_2OH}{1g \cdot SBA} \right) \times 1g - 2.3886mL \cdot p-Zr = 0.9453mL \cdot CH_3CH_2OH$$

Injertado químico:

25% de ZrO₂

$$1.0g \cdot SBA15 \times \left(\frac{0.25gZrO_2}{0.75gSBA15} \right) = 0.33gZrO_2 \times \left(\frac{1molZrO_2}{123.188g} \right) = 0.0027mol$$

$$0.0027molZrO_2 \times \left(\frac{1mol \cdot p - Zr}{1molZrO_2} \right) \times \left(\frac{327.58g \cdot p - Zr}{1mol \cdot p - Zr} \right) \times \left(\frac{100}{70} \right) = 1.2635g \cdot p - Zr$$

$$1.2635g \cdot p - Zr / 1.058g / mL = 1.1942mL \cdot p - Zr$$

con · 100 · mL · de · CH₃CH₂OH

40% de ZrO₂

$$1.0g \cdot SBA15 \times \left(\frac{0.40gZrO_2}{0.60gSBA15} \right) = 0.66gZrO_2 \times \left(\frac{1molZrO_2}{123.188g} \right) = 0.0054mol$$

$$0.0054molZrO_2 \times \left(\frac{1mol \cdot p - Zr}{1molZrO_2} \right) \times \left(\frac{327.58g \cdot p - Zr}{1mol \cdot p - Zr} \right) \times \left(\frac{100}{70} \right) = 2.5270g \cdot p - Zr$$

$$2.5270g \cdot p - Zr / 1.058g / mL = 2.3886mL \cdot p - Zr$$

con · 100mL · de · CH₃CH₂OH

Impregnación modificada con adición de agua:

25% de ZrO₂

$$1.0g \cdot SBA15 \times \left(\frac{0.25gZrO_2}{0.75gSBA15} \right) = 0.33gZrO_2 \times \left(\frac{1molZrO_2}{123.188g} \right) = 0.0027mol$$

$$0.0027molZrO_2 \times \left(\frac{1mol \cdot p - Zr}{1molZrO_2} \right) \times \left(\frac{327.58g \cdot p - Zr}{1mol \cdot p - Zr} \right) \times \left(\frac{100}{70} \right) = 1.2635g \cdot p - Zr$$

Para · una · relación · 1 : 8 · de · p - Zr : CH₃CH₂OH · en · peso;

1.2635 : 10.108

Para · una · relación · 1 : 160 · mol · de · p - Zr : H₂O · en · peso;

$$0.0039molZrO_2 \times \left(\frac{1mol \cdot p - Zr}{1molZrO_2} \right) \times \left(\frac{100}{70} \right) = 0.0055mol \cdot p - Zr$$

$$0.0055mol \cdot p - Zr \left(\frac{160molH_2O}{1molp - Zr} \right) \left(\frac{18g}{1molH_2O} \right) = 16.0457g \cdot H_2O$$

40% de ZrO₂

$$1.0g \cdot SBA15 \times \left(\frac{0.40gZrO_2}{0.60gSBA15} \right) = 0.66gZrO_2 \times \left(\frac{1molZrO_2}{123.188g} \right) = 0.0054mol$$

$$0.0054molZrO_2 \times \left(\frac{1mol \cdot p - Zr}{1molZrO_2} \right) \times \left(\frac{327.58g \cdot p - Zr}{1mol \cdot p - Zr} \right) \times \left(\frac{100}{70} \right) = 2.5270g \cdot p - Zr$$

Para una relación 1:8 de p-Zr : CH₃CH₂OH en peso;
12.5270 : 20.2160

Para una relación 1:160 mol de p-Zr : H₂O en peso;

$$0.00354molZrO_2 \times \left(\frac{1mol \cdot p - Zr}{1molZrO_2} \right) \times \left(\frac{100}{70} \right) = 0.0077mol \cdot p - Zr$$

$$0.0077mol \cdot p - Zr \left(\frac{160molH_2O}{1molp - Zr} \right) \left(\frac{18g}{1molH_2O} \right) = 22.2171g \cdot H_2O$$

Anexo 2

Cálculo del parámetro de celda

SBA-15 (Arreglo hexagonal)

El espacio interplanar d_{hkl} como la distancia perpendicular entre un par de planos adyacentes en una sección de un cristal, este espacio se evalúa a través de la Ley de Bragg.

Para el caso del arreglo hexagonal de SBA-15 con índices de Miller $h = 1$, $k = 0$ y $l = 0$ al sustituirlos en la ecuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left(\frac{l^2}{c^2} \right) = \frac{4}{3} \left(\frac{1^2 + 1 \times 0 + 0^2}{a^2} \right) + \left(\frac{0^2}{c^2} \right) =$$

$$a^2 = \frac{4}{3} \times d^2$$

Los espesores se calculan en base al parámetro de celda y el diámetro de poro (adsorción BJH) con las ecuaciones:

$$\delta = a_0 - D_p$$

Donde:

δ = espesor de pared

D_p = diámetro de poro de adsorción

Anexo 3

Tamaño de cristal

Ecuación de Scherrer

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \cdot 57.3$$

Donde:

 D = diámetro de la partícula (Å) λ = longitud de onda de la radiación (Å) k = constante de Scherrer (0.9) β = Altura de pico a altura media**Anexo 4**

Cálculo de la energía de borde aplicando la función de Kubelka-Munk

$$E = h\nu = h\left(\frac{c}{\lambda}\right)$$

Donde:

 E = energía de borde. $h = 6.626173E-34 \text{ J*s} = 4.14E-15 \text{ eV*s}$ $c = 2.99792458E8 \text{ m*s}^{-1}$ λ = longitud de onda en nm.

$$E = h\left(\frac{c}{\lambda}\right) = \frac{4.14E-15eV \cdot s \times 3E8m/s}{\lambda \cdot 10E-9m} = \frac{12.4218E2eV}{\lambda} = \frac{1242.18eV}{\lambda} = E$$

Anexo 5

Cálculos para la preparación de catalizador (NiMo/ZrSBA15-imp).

Obtención de 12% en peso de MoO_3 por impregnación, teniendo en cuenta que la solución tiene 99% de pureza y se necesita impregnar 0.2 g de soporte SBA-15 modificado con zirconio.

$$\left(\frac{0.12 \text{ g} \cdot \text{HMA}}{0.85 \text{ g} \cdot \text{SBA15}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol} \cdot \text{MoO}_3}{143.94 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol} \cdot \text{HMA}}{7 \text{ mol} \cdot \text{MoO}_3} \right) \left(\frac{1235.86 \text{ g}}{1 \text{ mol} \cdot \text{HMA}} \right) \left(\frac{100}{99} \right) = 0.1749 \left(\frac{\text{g} \cdot \text{HMA}}{\text{g} \cdot \text{sop}} \right)$$


$$0.1749 \left(\frac{\text{g} \cdot \text{HMA}}{\text{g} \cdot \text{SBA}} \right) \times 0.2 \text{ g} \cdot \text{sop} = 0.0350 \text{ g} \cdot \text{HMA}$$

$$2.5405 \frac{\text{mL} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{g} \cdot \text{SBA}} \times 0.2 \text{ g} \cdot \text{SBA} = 0.5081 \text{ mL} \cdot \text{H}_2\text{O}$$

Obtención de 3% en peso de NiO por impregnación y se necesita impregnar 0.1 g de soporte SBA-15 modificado con zirconio.

Anexo 6

Tarjetas de la *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*

14-0534		Wavelength= 1.5418			
(ZrO2)		d(Å)	Int	h	k l
Zirconium Oxide		2.949	100	1	1 1'
		2.684	20	0	0 2
		2.542	60	2	0 0
		1.904	100	2	0
		1.651	40	1	1 3
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp:		1.636	60	3	1 1
Cut off: Int. Estimation Ucor.:		1.474	40	2	2
Ref: Komisarova, Shtanov, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 5, 667 (1960)		1.291	40	0	0 4
		1.270	60	4	0 0
Sys.: Tetragonal S.G.:					
a: 5.09	b:	c: 5.19	A:	C: 1.0177	
α:	β:	γ:	Z:	mp:	
Ref: Ibid.					
Dc:	Dm:	SS/FCM: F _g = 2i(0.143, 32)			
CAS #: 1314-23-4. Deleted by 27-997. Mwt: 123.22.					
Volume CD: 134.20.					
					
© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved					
PCPDFWIN v. 2.2					

39-1438		Wavelength= 1.5418								
Zr(MoO ₄) ₂	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Zirconium Molybdenum Oxide	6.1296	77	1	1	0	2.0138	21	5	1	3
	5.4082	13	1	1	1	1.9844	9	0	4	0
	4.8243	23	2	0	0	1.8994	43	2	2	2
	3.9706	1	0	2	0	1.8785	1	5	1	0
	3.6941	13	2	0	2	1.8671	11	2	4	1
	3.4334	42	3	1	1	1.8579	14	0	2	3
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: Graph Mono d -sp: Diff.	3.3597	17	0	2	1	1.8473	8	4	0	4
Cut off: Int.: Diffract. Wcor.:	3.2962	12	1	1	2	1.8135	8	3	1	4
Ref: Aury, M., Querton, M., Tarte, P., Powder Diffraction, 4, 29 (1989)	3.2215	5	2	2	1	1.8028	2	3	3	3
	3.1523	67	0	0	2	1.7728	5	3	1	2
	3.0654	100	2	2	0	1.7488	3	2	4	2
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/c (15)	3.0470	23	3	1	2	1.7282	4	5	3	2
a: 11.4309(3) b: 7.9378(2) c: 7.4619(2) A: 1.4401 C: 0.9401	2.9833	19	3	1	0	1.7168	5	6	2	2
	2.7573	13	4	0	2	1.6945	13	5	3	1
2: 122.323(2) γ : Z: 4 mp:	2.7055	38	2	2	2	1.6796	19	0	4	2
Ref: Ibid.	2.5816	2	1	3	0	1.6734	9	2	4	1
	2.4913	3	1	3	1	1.6480	13	2	2	4
	2.4688	8	0	2	2	1.6356	6	5	3	3
	2.4506	2	2	2	1	1.6104	5	6	0	0
Dx: 4.773 Dm: 4.740 SS/FOM: F ₃₀ = 94(0.073, 44)	2.4150	4	4	0	0	1.5886	10	7	1	2
	2.3523	8	3	1	3	1.5886	5	1	1	
Integrated intensities. This is the low temperature form.	2.2936	11	3	1	1	1.5841	10	7	1	3
C.D. Cell: a=9.754, b=7.938, c=7.462, β =97.96,	2.1629	2	2	0	2	1.5767	6	0	4	
a/b=1.2288, c/b=0.9401, S.G.=I2/a(15). Silicon used as an	2.1365	9	1	3	2	1.5602	15	5	3	0
internal stand. PSC: mC44. To replace 3 β -1465. Mwt: 411.10.	2.1260	7	5	1	1	1.5474	2	2	4	3
Volume[CD]: 572.14.	2.0448	5	3	3	0	1.5332	5	4	4	0

43-0307		Wavelength= 1.5418								
ZrO ₂	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Zirconium Oxide	5.038	6	1	0	0	1.321	6	1	0	4
	3.89	18	0	1	1	1.309	2	3	2	
	3.83	14	1	1	0	1.298	2	2	1	3
Baddeleyite	3.157	100	1	1	1	1.269	2	4	0	0
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: Ni Beta d -sp: Debye-S. 114	2.834	66	1	1	1	1.261	2	1	4	0
Cut off: 12.0 Int.: Diffract. Wcor.:	2.817	20	0	2	0					
Ref: Lewis, General Electric Co., ANP Dept., Cincinnati 15, Ohio, USA, Private Communication	2.598	12	0	2	0					
	2.538	14	2	0	0					
	2.488	4	1	0	2					
	2.328	6	0	2	1					
	2.286	2	2	1	0					
Sys.: Monoclinic S.G.: P2 ₁ /a (14)	2.252	4	1	1	2					
a: 5.1477 b: 5.2030 c: 5.3196 A: 0.9894 C: 1.0218	2.213	14	2	1	1					
	2.182	6	3	2	1					
2: 99.38 γ : Z: 4 mp:	2.015	8	1	1	2					
Ref: Ibid.	1.989	8	2	1	1					
	1.845	18	0	2	2					
	1.818	12	2	2	0					
Dx: 5.827 Dm: 5.710 SS/FOM: F ₃₀ = 13(0.063, 45)	1.801	12	1	2	2					
	1.780	6	2	2	1					
2: 2.13 γ : 2.19 γ : 2.20 Sign: 2V: 3 $^\circ$	1.691	14	2	0	2					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.	1.656	14	0	1	3					
	1.640	8	1	3	0					
	1.608	8	2	1	2					
	1.591	4	1	3	1					
Color: Brown, colorless	1.581	4	2	2	2					
Chemical analysis (wt.%): Fe 0.055, C 0.04, Cr, Na 0.01 Hf,	1.541	10	3	0	2					
Mn, Ni, P, Ti, Zn <0.01 and traces of Li, S, V, W. Validated	1.508	6	1	3	0					
by calculated pattern 24-1165. Also called: zirconia,	1.496	10	2	3	0					
zirkia. C.D. Cell: a=5.316, b=5.203, c=5.148, β =99.38,	1.476	6	3	1	1					
a/b=1.0216, c/b=0.9894, S.G.=P2 ₁ /a(14). PSC: mP12. Deleted	1.447	4	0	3	2					
by 3 β -520 and 37-1484. Plus 34 lines to 0.8852. Optical	1.420	6	3	2	1					
data reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.,	1.358	2	1	3	2					
Structural reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.,	1.348	2	1	2	3					

37-1484		Wavelength= 1.5405981	
ZrO ₂		d(A)	Int h k l
Zirconium Oxide		5.0870	3 0 0 1
		3.0976	14 1 1 0
		3.0390	10 0 1 1
		3.1647	100 1 1 1
		2.8408	68 1 1 1
		2.0226	21 2 0 0
		2.0061	11 0 2 0
		2.0398	13 0 0 2
		2.4904	2 0 0 1
		2.3425	1 [2 1 0]
		2.3340	4 1 2 0
		2.2845	-1 0 1 2
		2.2527	-1 2 1 1
		2.2137	12 1 1 2
		2.1918	5 2 0 1
		2.1805	6 1 2 1
		2.0203	7 2 1 1
		1.9910	6 2 0 2
		1.8593	2 2 1 2
		1.8481	18 2 2 0
		1.8187	22 0 2 2
		1.8038	13 2 2 1
		1.7629	5 1 2 2
		1.6937	11 0 0 3
		1.6772	-1 2 2 1
		1.6607	11 1 2 2]
		1.6100	7 1 1 3
		1.6524	9 3 1 1
		1.6438	8 0 3 1
		1.5923	4 1 3 1
		1.5822	3 2 2 2
		1.5458	8 1 3 1
		1.5393	7 0 3 3
		1.5095	5 3 1 1
		1.4959	5 3 1 2
		1.4776	8 1 1 3
		1.4620	1 3 2 0
		1.4485	2 2 3 0
		1.4343	-1 0 3 2
		1.4281	2 3 3 1
		1.4200	6 0 2 3
		1.4165	4 1 3 2
		1.3615	1 2 3 1
Rad.: CuKα1: 1.540598	Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		
Cut off: 17.7	Int.: Diffract.	Vocr.: 2.6	
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 275 (1986)			
Sys.: Monoclinic	S.G.: P2 ₁ /a (14)		
a: 5.3129(4)	b: 5.2125(4)	c: 5.1471(5)	A: 1.0193 C: 0.0875
α:	β: 99.218(6)	γ:	Z: 4 mp:
Ref: Ibid.			
Dx: 5.817	Dm:	SS/FOM: F ₃₀ = 111(.0073, 37)	
Color: Colorless			
Peak height intensity. The mean temperature of the data collection was 25.7. Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and was heated to 130° for 48 hours. CAS #: 1314-23-4. Spectrographic analysis showed that this sample contained less than 0.01% each of Al, Hf and Mg and between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-In-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. (I _{obs}) = ±0.01. There are a number of polymorphic forms of Zr O ₂ stable at different temperatures and pressures. The structure of Zr O ₂ (baddeleyite) was determined by McCullough and Trueblood (1) and confirmed by Smith and Newkirk (2). O ₂ Zr type. Also called: zirconium dioxide, baddeleyite, syn. zirkon, zirconia, Zr O ₂ Silver, fluorophogopite used as an internal stands. PSC: mP12. To replace 13-307 and 38-420 and validated by calculated pattern 24-1185. See ICSD 18190 (PDF 72-1689); 15963 (PDF 72-6877); 25488 (PDF 74-818); See ICSD 80503 (PDF 78-50). Structural reference: (1) McCullough, J., Trueblood, K., Acta Crystallogr., 12, 607 (1959). Mw: 123.22. Volume[CD]: 140.70.			
© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved		PCPDFWIN v. 2.2	

05-0508		Wavelength= 1.5405	
MoO ₃		d(A)	Int h k l
Molybdenum Oxide		6.93	34 0 2 0
		3.81	82 1 1 0
		3.463	61 0 4 0
		3.280	100 0 2 1
		3.006	13 1 3 0
		2.702	19 1 0 1
		2.655	35 1 1 1
		2.607	6 1 4 0
		2.527	12 0 4 1
		2.332	12 1 3 1
		2.309	31 0 6 0
		2.271	18 1 5 0
		2.131	9 1 4 1
		1.998	4 1 6 0
		1.982	13 2 0 0
		1.980	17 2 1 0
		1.849	21 0 0 2
		1.821	11 2 3 0
		1.771	5 1 7 0
		1.756	5 1 6 1
		1.733	17 2 1 1
		1.693	8 2 2 1
		1.663	13 1 1 2
		1.631	13 0 4 2
		1.597	15 1 7 1
		1.587	6 1 6 0
		1.569	16 0 8 1
Rad.: CuKα1: 1.5405	Filter: Ni Beta d-sp:		
Cut off:	Int.: Diffract.	Vocr.: 3.00	
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, III, 30 (1954)			
Sys.: Orthorhombic	S.G.: Pbnm (62)		
a: 3.962	b: 13.858	c: 3.697	A: 0.2859 C: 0.2668
α:	β:	γ:	Z: 4 - mp: 1185
Ref: Ibid.			
Dx: 4.710	Dm:	SS/FOM: F ₃₀ = 58(.0114, 45)	
Color: Pink gray metallic			
Pattern taken at 26 C. Sample from Merck Chemical Company. Spectroscopic analysis: <0.1% Al, Co, Mn, Si; <0.01% Fe; <0.001% Cu, Mg; <0.0001% Ca. Merck Index, 8th Ed., p. 899. Color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 329. Mo O ₃ type. PSC: oP16. To replace 1-706 and 5-506. Mw: 143.94. Volume[CD]: 202.99.			
© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved		PCPDFWIN v. 2.2	