



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"CATALIZADORES PREPARADOS CON BASE EN HPMo Y SU
EVALUACION EN HDS DE COMPUESTOS REFRACTARIOS
DEL AZUFRE"

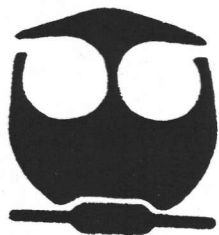
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R O Q U I M I C O

P R E S E N T A :

SERGIO ALFONSO GUZMAN AVENDAÑO



MEXICO, D.F.

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2005

m. 347741



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: Rafael Herrera Nájera
Vocal: Pedro Roquero Tejeda
Secretario: Tatiana Eugeniévna Klimova Berestneva
1°. Suplente: María Rafaela Gutiérrez Lara
2°. Suplente: María Guadalupe Lemus Barajas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

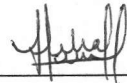
Laboratorio 222,
Conjunto E, Facultad de Química, UNAM,
México, D. F.

Asesor

Supervisor Técnico

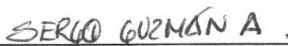


Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva



Q. Lilia Y. Lizama Hoth

Sustentante



Sergio A. Guzmán Avendaño

Agradecimientos:

A la Dra. Tatiana Klimova, muchas gracias por la oportunidad de permitirme trabajar a su lado, y por su excelente dirección y apoyo en el desarrollo del presente trabajo.

A la Q. Lilia Lizama Hoth por su paciencia y ayuda durante la realización de la tesis.

A la Q. I. Ma. Cecilia Salcedo Luna por su colaboración en la elaboración de los análisis de difracción de rayos X de polvos.

Al M. En c. Manuel Aguilar Franco por su colaboración en la elaboración de los análisis de Difracción de Rayos X de ángulos bajos.

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

Al proyecto DGAPA IN-103102 por el apoyo brindado para la elaboración del proyecto.

A todos mis amigos, que a lo largo de todo este tiempo me han ayudado. Gracias por todos esos momentos.

A mi familia, porque todo se lo debo a ustedes. Gracias por todo.

Y desde luego a la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México.

Capítulo	Página
1 Introducción.....	1
2 Antecedentes.....	3
3 Objetivos.....	13
4 Desarrollo experimental.....	16
4.1 Síntesis de los soportes.....	16
4.2 Preparación de los catalizadores.....	17
4.3 Métodos de caracterización.....	19
4.3.1 Fisisorción de nitrógeno.....	19
4.3.2 Difracción de rayos X (DRX).....	31
4.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)..	33
4.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR).....	35
4.3.5 Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM).	37
4.4 Evaluación de la actividad catalítica.....	38
4.4.1 Sulfuración del catalizador.....	38
4.4.2 Condiciones de la reacción de HDS.....	38
5 Resultados.....	40
5.1 Fisisorción de nitrógeno.....	40
5.1.1 Catalizadores soportados en MCM-41.....	40
5.1.2 Catalizadores soportados en SBA-15.....	42
5.2 Difracción de rayos X (DRX).....	45
5.2.1 DRX de polvos.....	45
5.2.2 Determinación de tamaño de cristal.....	47
5.2.3 DRX de ángulos Bajos.....	49
5.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV- Vis (DRS).....	52
5.4 Reducción a temperatura programada (TPR).....	57
5.5 Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM).....	60

5.6	Reacción de Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT.....	62
5.6.1	Catalizadores soportados en MCM-41.....	64
5.6.2	Catalizadores soportados en SBA-15.....	66
6	Discusión.....	69
7	Conclusiones.....	73
8	Bibliografía.....	76
9	Apéndices.....	78

1. Introducción

Todo desarrollo tecnológico lleva consigo un aumento en el consumo desmedido de algunos recursos y por ende, la destrucción de otros. Actualmente la preocupación mundial se ha enfocado entre otras cosas, en la emisión de los contaminantes al medio ambiente puesto que, muchos de ellos producen efectos irreversibles en éste, y en los seres humanos. Por lo tanto para alcanzar este objetivo es necesario el desarrollo de nuevos procesos o, en el mejor de los casos, el mejoramiento de los ya existentes.

En los últimos años, las restricciones ambientales en cuanto al contenido de azufre en los combustibles han sido cada vez más severas, por ejemplo, en Estados Unidos la concentración máxima permisible en la gasolina y diesel es de 500 ppm y se espera que para junio de 2006 se disminuya a 15 ppm. Las expectativas por ahora son que para el próximo año se cuente con un diesel con contenido de azufre por debajo de las 50 ppm y por debajo de las 10 ppm para el 2008 [1].

El azufre presente en los combustibles se encuentra en forma de diferentes compuestos organosulfurados, y una vez que los combustibles son sometidos al proceso de combustión, éstos reaccionan con el oxígeno para formar compuestos tales como SO_2 y SO_3 . Los gases de SO_2 y SO_3 son incoloros y de sabor ácido picante, los principales efectos que producen en el organismo pueden ser variables, por ejemplo, el aumento de la frecuencia respiratoria y cardiaca e irritación en ojos, nariz y garganta. Estos gases, a su vez pueden reaccionar con el vapor de agua para producir H_2SO_3 y H_2SO_4 , que son compuestos no sólo corrosivos y altamente tóxicos para el ser humano sino que, son además los precursores de la lluvia ácida.

Debido a todos los problemas causados por los contaminantes que contienen azufre y para cumplir con las normas establecidas en cuanto al contenido de azufre, se requiere reducir las emisiones de los contaminantes antes mencionados de una manera cada vez más drástica. Para reducir la cantidad de azufre presente en los combustibles, éstos son sometidos a un proceso de hidrodesulfuración. En este proceso, la reacción se lleva a cabo a altas presiones y temperaturas, y en presencia de un catalizador. Por lo tanto, para obtener mejoras en el proceso se requiere cambiar las condiciones de operación (P y T) y/o, utilizar catalizadores más activos y selectivos que los convencionales (NiMo o CoMo soportados en γ -alúmina).

Numerosos esfuerzos se han hecho por el mejoramiento del sistema catalítico tradicional mediante el uso de un segundo promotor (P, B, F, etc.) [2], el uso de nuevas fases activas (RuS_2), o mediante el reemplazo de la alúmina por otros soportes.

En el presente trabajo se pretende aumentar la actividad del catalizador en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, al variar tres distintos parámetros; la naturaleza del soporte (MCM-14 y SBA-15), el precursor de la fase activa (MoS_2) y finalmente la carga de las especies metálicas.

2. Antecedentes.

PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN

En los últimos años, la hidrodesulfuración (HDS), se ha convertido en uno de los principales intereses de la industria de la refinación, y esto debido a la necesidad de cumplir con las severas restricciones en cuanto al contenido de azufre en los combustibles.

La reactividad relativa de las especies que contienen azufre varía significativamente con su estructura molecular, con la localización del átomo de azufre, al igual que con los grupos sustituyentes que se encuentren cercanos a éste [3]. A continuación se presentan los principales compuestos sulfurados presentes en el petróleo, y la reactividad que éstos presentan en la reacción de HDS.

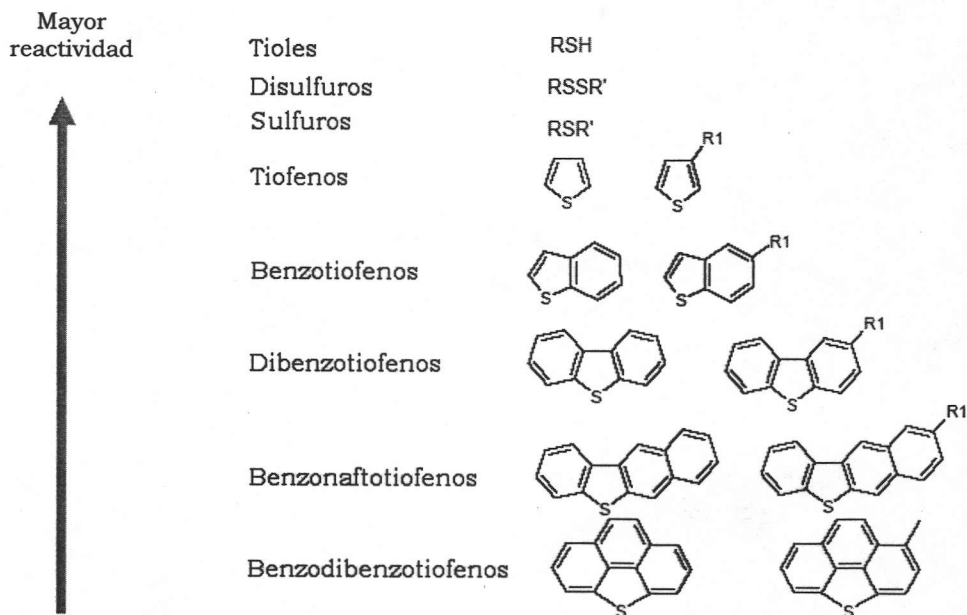


Fig. 2.1 Compuestos refractarios del petróleo y su reactividad en la reacción de HDS.

Dentro de las moléculas más refractarias que se encuentran en la fracción de diesel (Fig. 2.2) tenemos al dibenzotiofeno (DBT), el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y especialmente el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Este último se encuentra dentro de los compuestos más difíciles de hidrodesulfurar debido al impedimento estérico que ofrecen los grupos metilo [4].

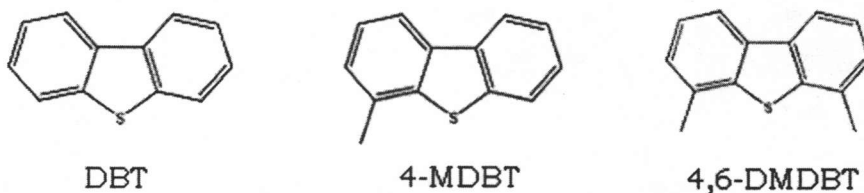


Fig. 2.2 Algunas de las moléculas más refractarias del petróleo

El proceso de hidrodesulfuración se lleva a cabo mediante una hidrogenación catalítica en la cuál se hidrogenan enlaces dobles y se remueven átomos de S. Para llevar a cabo este proceso se requieren condiciones de temperatura y presión altas y, la presencia de catalizadores.

Catalizadores de HDS

Un catalizador es una sustancia que afecta la rapidez o la dirección de una reacción química sin que se consuma de manera considerable.

Los catalizadores más usados para llevar a cabo la hidrodesulfuración generalmente consisten de cristales de MoS_2 soportados en alúmina y promovidos por Ni o Co [5].

La preparación de estos catalizadores consiste en la impregnación del soporte con soluciones de las sales de molibdeno y de níquel y, posteriormente, se someten a un pretratamiento que consiste en la calcinación y sulfuración, para transformar al precursor de la fase oxidada (MoO_3), en la sulfurada (MoS_2), que es la fase activa para la hidrodesulfuración.

Los catalizadores de hidrodesulfuración están constituidos por:

1. El soporte

El soporte catalítico (γ -alúmina, sílice, entre otros) tiene gran importancia para la dispersión de la fase activa, es deseable que cuente con un área específica grande y, una distribución uniforme de poros. Debe presentar además estabilidad a las condiciones en que se lleve a cabo la reacción [6].

Los soportes usados para la preparación de los catalizadores a evaluar en el presente trabajo son MCM-41 y SBA-15. Los materiales MCM-41 y SBA-15 están formados por el arreglo hexagonal de los poros cilíndricos, de tamaño regular y tienen área específica y volumen de poro grande ($700-1500 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.7-1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente), que superan las características similares de los soportes catalíticos tradicionales. La síntesis de estos materiales se realiza en condiciones hidrotérmicas y se utiliza un agente tensoactivo (iónico, en el caso de MCM-41, o no iónico, en el caso de SBA-15). La base química de estos materiales mesoestructurados es la sílice.

2. El promotor

El promotor (Ni o Co) tiene como objetivo mejorar la actividad y/o selectividad del catalizador, así como mejorar la dispersión de la fase activa. El promotor está presente en pequeñas cantidades y presenta por sí mismo poca actividad catalítica en HDS.

Debido al interés por mejorar el sistema catalítico, se ha propuesto el uso de un segundo promotor. El fósforo es uno de los elementos más usados en los catalizadores comerciales para este fin. A pesar de su gran uso, aún no se sabe con exactitud, las propiedades que éste ofrece al catalizador. Numerosos investigadores han reportado la siguiente información sobre el comportamiento de fósforo:

- La adición de fósforo en los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta la actividad en hidrocraqueo. Esto indica que el fósforo tiene también un efecto indirecto sobre la acidez de Brønsted del catalizador [7].

- Incrementa el tamaño y el apilamiento de los cristales de MoS_2 [8].
- Disminuye las interacciones entre el metal y el soporte [9].
- Aumenta la sulfuración del molibdeno [10].

El precursor usado en nuestro trabajo para la impregnación de las especies de Mo, fue ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Este compuesto forma parte de la familia de los heteropoliácidos [11].

3. La fase activa

La fase activa (MoS_2 , WS_2), tiene por objetivo efectuar la eliminación del azufre presente en la molécula refractaria.

El MoS_2 es un compuesto con estructura en capas formado por bloques de S-Mo-S unidos entre sí por fuerzas de Van der Waals.

La naturaleza de los sitios activos de los catalizadores de HDS aún no se ha podido explicar por completo. Sin embargo, es aceptado que la actividad en HDS se relaciona con la presencia de estructuras Ni-Mo-S que consisten en pequeños aglomerados de MoS_2 con átomos del promotor enlazados en los bordes por medio de puentes de azufre (Fig. 2.3).

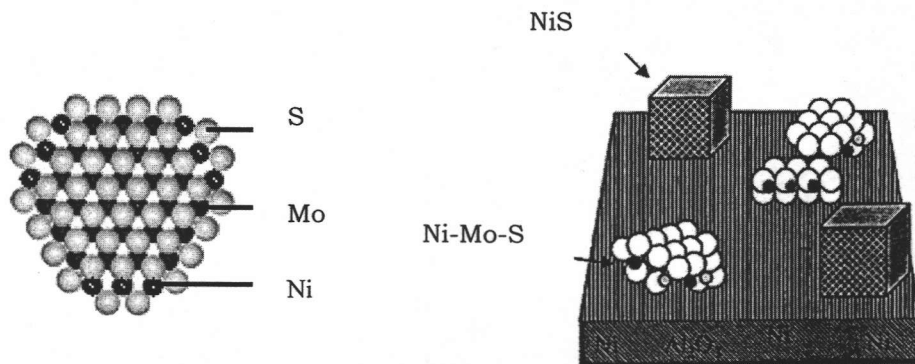


Fig. 2.3 Estructura de la fase activa Ni-Mo-S [29,30]

Diferentes estudios indican que existen dos distintos tipos de sitios activos (Fig. 2.4).

1. Sitios esquina. Responsables de la desulfuración directa producida por la vacancia de 1 átomo de azufre en la superficie del cristal de MoS₂.
2. Sitios borde: Responsables de la hidrogenación, la cuál se relaciona con la vacancia de 3 átomos de azufre en el cristal.

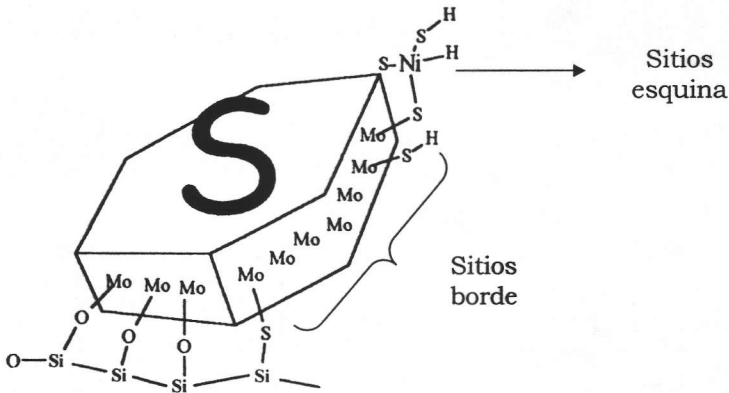


Fig. 2.4 Representación de los sitios activos en un cristal de MoS₂ [29]

La cantidad y disponibilidad de los sitios catalíticamente activos, depende de la dispersión que presenten las fases activas sulfuradas en el soporte. Los cristales de dichas especies pueden encontrarse formando monocapas y multicapas. Cuando existan monocapas, habrá un mayor número de sitios activos que cuando se aglomeren en multicapas [12].

Heteropoliácidos

Los Heteropoliácidos (HPAs) con aniones de Keggin [13] y sus sales, exhiben multifuncionalidades catalíticas, que se presentan en sus propiedades ácidas y redox [14,15]. La versatilidad de estos sistemas está relacionada con sus propiedades fisicoquímicas y su estructura. Por ejemplo, el ácido fosfomolibdico $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ (Fig. 2.5) exhibe una alta conductividad protónica.

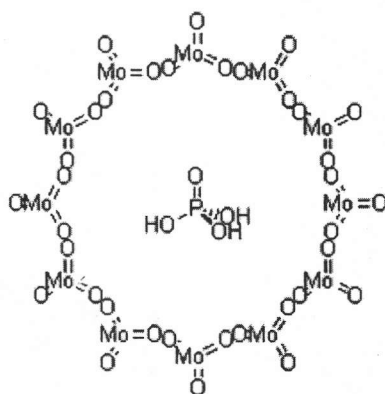


Fig. 2.5 Estructura del ácido fosfomolibdico

Los HPAs tienen varias ventajas como catalizadores: tienen un precio económico y son ambientalmente atractivos. Por una parte, HPAs presentan características ácidas de tipo Brønsted; por otra, son oxidantes altamente eficientes. Además de esto, poseen una solubilidad muy alta en disolventes polares y una alta estabilidad térmica en estado sólido.

Estructura de los HPAs

El anión fosfomolibdato ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) consiste de 12 octaedros que tienen los átomos de Mo (VI) en el centro y están unidos por medio de enlaces Mo-O-Mo en los bordes. Estos octaedros rodean a un tetraedro de PO_4 (estructura primaria de Keggin).

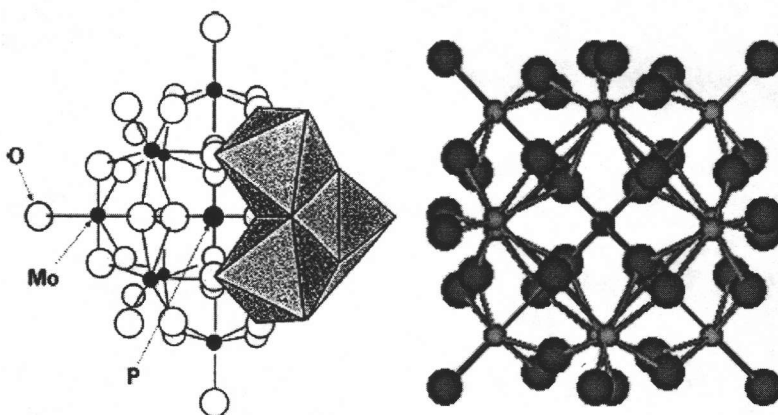


Fig. 2.6. Estructura de la unidad de Keggin del anión fosfomolibdato.

Aunque otros metales pueden ser usados como átomos centrales, el fósforo conduce a obtener aniones más estables y está presente en la mayoría de los policompuestos usados como catalizadores.

Estos aniones, llamados unidades de Keggin (UK), pueden ser balanceados o por cualquier protón que es hidratado a temperatura ambiente (H_3O^+ o H_5O_2^+) o, por otros cationes (Fig. 2.7).

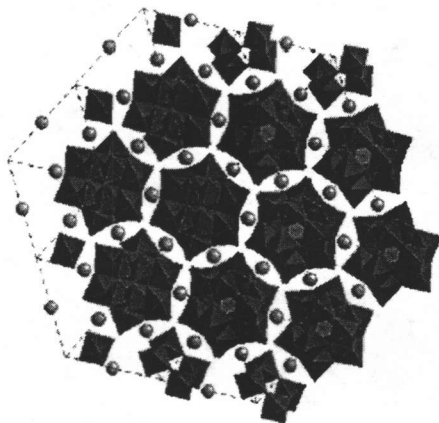


Fig. 2.7 Estructura secundaria cúbica de la sal de Cesio [16].

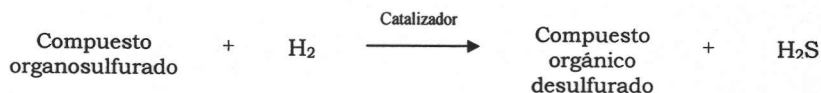
La estructura del cristal depende de la cantidad de moléculas de agua hidratantes que se pueden eliminar entre la temperatura ambiente y 250°C [16]. La estructura secundaria del heteropoliácido tiene una flexibilidad única, que puede ser exitosamente usada en el diseño de los catalizadores.

REACCIONES DE HDS

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

1. Adsorción (coordinación) del compuesto azufrado en el sitio activo.
2. Hidrogenación de enlaces C = C.
3. Ruptura de 2 enlaces C-S.
4. Adición de hidrógeno a los enlaces rotos de C - S.
5. Desorción del producto desulfurado del sitio catalítico.
6. Desorción de H₂S del sitio.

El proceso de HDS en términos generales se resume en la siguiente reacción:



HDS de 4,6-DMDBT

La figura 2.8 muestra el esquema de la reacción de la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT. La figura muestra claramente que la reacción de hidrodesulfuración se lleva a cabo mediante dos reacciones paralelas; desulfuración directa (DDS) y desulfuración mediante hidrogenación (HYD). En la primera se elimina directamente el átomo de azufre rompiendo los enlaces C-S. La segunda comienza con una hidrogenación y posteriormente se lleva a cabo la eliminación del azufre [17].

Para el DBT la desulfuración directa (DDS) es más rápida que la desulfuración por hidrogenación (HYD) pero, para el 4,6-DMDBT la DDS es más lenta. Esto se debe al impedimento estérico que ofrecen los dos grupos metilo que se encuentran en las posiciones 4 y 6 de la molécula.

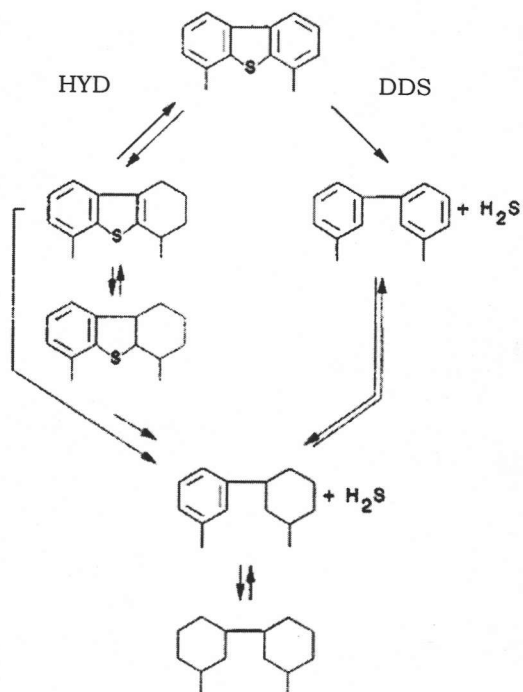


Fig. 2.8. Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT [17]

3. objetivos

De la literatura se sabe que:

- Los materiales MCM-41 y SBA-15 están formados por el arreglo hexagonal de los poros cilíndricos, de tamaño regular y tienen área específica y volumen de poro grande ($700-1500 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.7-1.5\text{cm}^3/\text{g}$, respectivamente) que superan las características similares de los soportes catalíticos tradicionales (γ -alúmina).
- La aplicación de los heteropoliácidos tales como los ácidos fosfomolibdico y fosfotúngstico en diferentes campos de la catálisis heterogénea en los últimos años ha atraído el interés de muchos investigadores debido los buenos resultados obtenidos en reacciones de alquilación, isomerización, entre otras. Sin embargo, a la fecha hay muy pocos trabajos donde usan estos compuestos para preparar catalizadores de hidrotratamiento.

Por lo anterior en el presente trabajo se hizo el intento de preparar nuevos catalizadores de HDS usando el ácido fosfomolibdico (HPMo) como precursor de la fase activa y sólidos mesoporosos ordenados como soportes. El objetivo principal es evaluar la viabilidad del uso de estos catalizadores en HDS de compuestos refractarios de azufre, como el 4,6-DMDBT.

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

1. Evaluar el efecto que tiene la textura de soportes mesoestructurados en el desempeño de catalizadores de HDS, preparados usando HPMo.

2. Elegir el disolvente adecuado para llevar a cabo la impregnación de las fases metálicas en los soportes.
3. Estudiar el efecto que tiene la variación de las cargas de las especies metálicas presentes en los catalizadores.
4. Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Las actividades realizadas para alcanzar los objetivos antes planteados fueron:

Primera Etapa:

1. Síntesis de los soportes MCM-41 y SBA-15.
2. Caracterización de los soportes mesoporosos MCM-41 y SBA-15 de sílice pura por:
 - Fisisorción de nitrógeno: determinación del área específica, tamaño y forma de poro, y distribución del volumen de poro.
 - Difracción de Rayos X de ángulos bajos: caracterización del ordenamiento de los poros en el material.
3. Síntesis de los catalizadores de Mo promovidos por Ni y P, soportados en MCM-41 utilizando dos diferentes disolventes.
4. Caracterización de los catalizadores por:
 - Fisisorción de nitrógeno (propiedades texturales).
 - Difracción de Rayos X de polvos (formación de especies cristalinas) y de ángulos bajos.
5. Evaluación de la actividad catalítica en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.
6. Selección del soporte y disolvente adecuados para la síntesis de los catalizadores posteriores.

Segunda Etapa

1. Síntesis y caracterización de los catalizadores de Mo con diferentes cargas promovidos por Ni y P, soportados en SBA-15.
2. Caracterización de los catalizadores:
 - Fisisorción de N₂
 - Difracción de Rayos X de polvos y ángulos bajos (DRX).
 - Espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa (DRS).
 - Reducción a temperatura programada (TPR).
3. Evaluación de la actividad catalítica en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.
4. Análisis y discusión de resultados.

4. Desarrollo Experimental

4.1 Síntesis de los soportes:

Para la preparación de los catalizadores, se llevó a cabo previamente la síntesis de los soportes MCM-41 y SBA-15.

4.1.1 MCM-41

El soporte MCM-41 [18], se sintetizó a partir de LUDOX AS-40 (40% en peso de sílice coloidal en agua, Aldrich), una solución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 20 % en peso, Merck) y de cloruro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMACl, 25% en peso, Fluka). El sólido obtenido se secó durante 24 horas a 100 °C y posteriormente se calcinó a 600 °C durante 22 horas.

4.1.2 SBA-15

Se pesaron 4g de polímero Pluronic P-123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) en un vaso de precipitado y se le agregaron 30 mL de agua. La mezcla a disolver, se colocó en una parrilla con agitación constante por un periodo de aproximadamente 2 horas, tiempo durante el cual se le añadieron pequeñas cantidades de HCl 2M (24 mL de HCl 37 % en peso + 96 mL de agua) cada ½ hora hasta completar 120 mL.

Una vez disuelto el polímero, la solución se trasvasó al autoclave y se mantuvo, con agitación vigorosa, a 35 °C. Una vez que llegó a 35 °C, se le agregaron 8.5 mL de tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) por medio de una bureta, durante 30 min. Posterior a la adición del TEOS, se disminuyó la agitación y la solución se dejó así por un periodo de 20 horas. Después de dicho periodo, se quitó la agitación y el autoclave se

cerró y la temperatura de la solución se elevó a 80 °C manteniendo esta temperatura por un periodo de 48 horas.

Terminando el periodo de 48 horas, el autoclave se destapó y el sólido se filtró al vacío. Al inicio del filtrado, el soporte se lavó con ½ L de agua para retirar todo el surfactante remanente. Finalmente, el soporte se calcinó a 550 °C / 6h con una velocidad de calentamiento de 0.8 °C / min con una rampa a 300 °C / 30 min.

4.2 Preparación de los Catalizadores

La preparación de los catalizadores (Apéndice 1) se llevó a cabo utilizando el método de impregnación incipiente. Para los catalizadores preparados con MCM-41 se utilizaron H₂O (A) y CH₃OH (M) como disolventes, para evaluar el efecto de éstos sobre la actividad catalítica. Una vez seleccionado el disolvente adecuado (CH₃OH, para este caso), se prepararon los catalizadores con SBA-15, variando la carga de las especies metálicas (NiO, MoO₃ y P₂O₅). La relación molar de MoO₃/NiO se mantuvo constante, en todos los catalizadores y fue igual a 2.

El procedimiento para la preparación de los catalizadores comprende dos etapas.

Etapas A

- El soporte se impregna con una solución de ácido fosfomolibdico. La cantidad de éste depende del porcentaje en peso de MoO₃ requerido en el soporte.
- El catalizador se deja madurar 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente se deja secar por otro periodo de 24 h a una temperatura de 100 °C.

- El catalizador seco se calcina a una temperatura de 350 °C durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

Etapa B

- El catalizador se impregna con una solución de nitrato de níquel. La cantidad de éste depende del por ciento en peso de NiO requerido en el soporte.
- El catalizador se deja madurar 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente se deja secar por otro periodo de 24 h a una temperatura de 100 °C.
- El catalizador seco se calcina a una temperatura de 350 °C durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

Los catalizadores preparados se resumen en las siguientes tablas:

Soporte	Disolvente	% MoO ₃	%NiO	%P ₂ O ₅	Nomenclatura
Etapa A					
MCM-41	H ₂ O	12.37	0	0.51	MoP12/MCM-41(A)
	CH ₃ OH	12.37	0	0.51	MoP12/MCM-41(M)
Etapa B					
MCM-41	H ₂ O	12	3	0.49	NiMoP12/MCM-41(A)
	CH ₃ OH	12	3	0.49	NiMoP12/MCM-41(M)

Tabla 4.1. Catalizadores soportados en MCM-41

% MoO ₃	%NiO	%P ₂ O ₅	Nomenclatura
Etapa A			
12.37	0	0.51	MoP12/SBA-15
17.35	0	0.71	MoP16/SBA-15
21.82	0	0.90	MoP20/SBA-15
32.43	0	1.33	MoP30/SBA-15
44.44	0	1.83	MoP40/SBA-15
Etapa B			
12	3	0.49	NiMoP12/SBA-15
16.6	4.16	0.68	NiMoP16/SBA-15
20.7	5.23	0.85	NiMoP20/SBA-15
30	7.5	1.23	NiMoP30/SBA-15
40	10	1.64	NiMoP40/SBA-15

Tabla 4.2. Catalizadores soportados en SBA-15

4.3 Métodos de Caracterización

4.3.1 Fisisorción de Nitrógeno

Esta técnica es la más usada para determinar el área específica de los catalizadores y para caracterizar su textura porosa. El punto principal es la obtención de la isoterma de adsorción, la cual representa el volumen adsorbido de nitrógeno contra su presión relativa (P/P°). Los datos que se obtienen por medio de esta técnica son:

- área específica (S_g)
- volumen de poros (V_p)
- distribución del diámetro de poros (D_p)

Esta técnica consta de una primera etapa que consiste en la desgasificación de la muestra, y una segunda en la cual son medidas las cantidades adsorbidas y desorbidas de nitrógeno.

La forma de la isoterma obtenida depende de la textura del sólido. De acuerdo con la clasificación de IUPAC existen 6 tipos de isotermas, pero sólo 4 de ellas (Fig. 4.1) se encuentran con mayor frecuencia en la caracterización de los catalizadores [19].

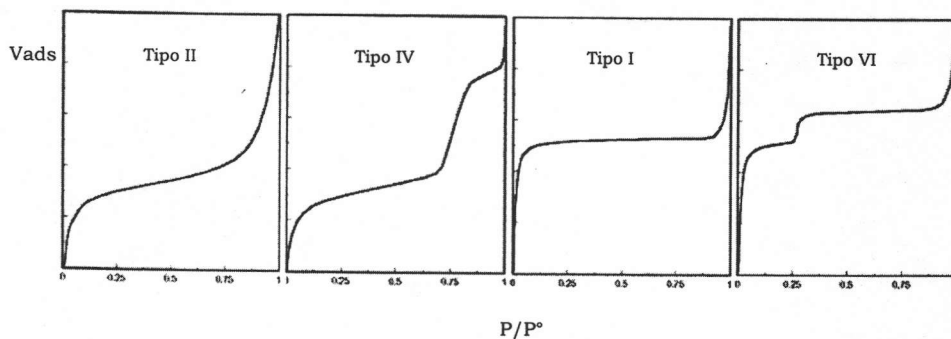


Fig. 4.1 Isotermas de adsorción características de los catalizadores [4]

La curva IV es característica de los materiales mesoporosos. En esta isoterma se observa claramente el predominio de la formación de la monocapa al principio, y conforme aumenta la presión relativa se lleva a cabo la condensación capilar en los mesoporos dando como resultado un incremento del volumen adsorbido. Una vez que los mesoporos han sido llenados, la adsorción continúa sobre la superficie externa.

La desorción del adsorbato, se lleva a cabo una vez que se ha alcanzado la saturación y es el proceso inverso a la adsorción. Sin embargo, la evaporación que se lleva a cabo en los mesoporos normalmente ocurre a una presión menor de la presión a la que se llevó a cabo la condensación capilar, dando como resultado una histéresis en la curva de desorción con respecto a la de adsorción.

Para el análisis de los resultados se utilizó el método de BET [20], el cual se basa en el modelo de adsorción física 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 sólo se formaba la primera capa adsorbida. La ecuación de BET nos dice que no hay un límite en el número de capas adsorbidas del gas. Desde el punto de vista experimental la ecuación de BET, es fácil de utilizar y los resultados que se arrojan son considerablemente consistentes. La ecuación se ha convertido en un estándar para las determinaciones prácticas de las áreas cuando se utiliza nitrógeno como adsorbato. 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 determinación de las propiedades texturales se utilizó el equipo ASAP 2000 de Micromeritics.

Determinación del área específica

El área específica (m^2/g) de cualquier sólido es el área en m^2 por cada gramo de éste. Esta propiedad al igual que la estructura porosa del sólido, son parámetros muy importantes para la disponibilidad de superficie accesible que se tenga en el catalizador.

Brunauer, Emmett y Teller desarrollaron un modelo para la adsorción en multicapas. Este método establece que la formación de la primera capa adsorbida se describe de la siguiente forma:



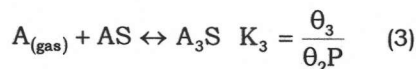
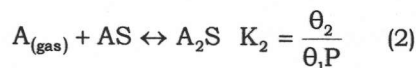
K_1 = Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

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.

Posteriormente aceptaron que las moléculas adicionales se acomodaran una sobre otra para formar multicapas. 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:

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

K = Constante de equilibrio del sistema N_2 (gas) \leftrightarrow N_2 (líquido). Entonces:

$$K = \frac{1}{P^0} \quad (6)$$

P_0 = Presión de saturación del gas adsorbido.

Al utilizar las condiciones de equilibrio, se pueden calcular los valores de las θ_i , con lo cual se tiene que:

$$\theta_2 = \theta_1 KP \quad (7)$$

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

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

combinando las ecuaciones (2) y (3), se ve 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 es igual a la unidad, 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 $KP = x$, y el proceso prosigue indeterminadamente, se asume que $n \rightarrow \infty$ (donde i es el número de capas), $(1 + x + x^2 + x^3 + \dots = 1/(1 - x))$, por lo que la serie anterior se puede escribir como:

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

Utilizando la condición de equilibrio para la primera adsorción (ec. 1), se puede ver que $\theta_v = \theta_1/K_1P$. Definiendo una nueva constante como $C = K_1/K$, 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:

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

Esta serie es la 1ª 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), ésta 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 $N/N_m = V_a/V_m$, 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.

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 $(P_0 - P)/P$:

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

Sacando el recíproco de ambos miembros y reorganizando se obtiene:

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

Al acomodar los términos de la ecuación (25) como se muestra en la figura 4.1 se pueden obtener las constantes C y V_m .

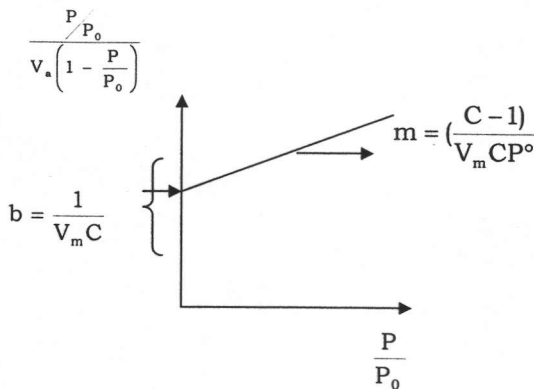


Figura 4.2. Representación gráfica de la forma lineal de la isoterma de BET.

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

$$V_m = \frac{1}{m + b}, \text{ donde :}$$

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

$$b = \frac{1}{V_m C} \quad (27)$$

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

$$S = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad (28)$$

Donde:

S = Área específica (m^2/g).

σ = Área ocupada por la molécula de nitrógeno adsorbida ($16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$).

N_a = Número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$).

V_m = Volumen de una monocapa completa de N_2 (mL/g).

V = Volumen molar de gas adsorbido a STP (22414 mL/mol).

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

$$S = \frac{4.35}{b + m} \quad (29)$$

Volumen total de poros

El volumen vacío interno total del sólido por unidad de masa se conoce como volumen total de poros. Este valor comprende el volumen interno accesible (con la excepción de los poros rodeados completamente por el sólido), así como el volumen de espacios vacíos entre partículas del polvo.

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

Distribución del volumen de poros

Esta determinación resulta de gran interés ya que da una idea de la efectividad en la difusión de un catalizador poroso. Se pueden utilizar dos métodos:

- Adsorción física de un gas, el cuál es aplicable en poros con diámetro en el intervalo de 2 nm a 60 nm.
- Penetración de mercurio, aplicable a poros con diámetros mayores a 3.5 nm [21].

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

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

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\tau\omega \cos \alpha}{RT\rho r_k} \quad (30)$$

Donde:

τ = Tensión superficial del adsorbato.

ω = Peso molecular del adsorbato.

α = Ángulo de contacto.

T = Temperatura (77.2 K).

R = Constante universal de los gases.

ρ = Densidad del adsorbato.

r_k = Radio de curvatura o radio de Kelvin.

Considerando un sólido poroso en contacto con un vapor a una presión relativa P/P^0 , y el nitrógeno mojando la superficie se tiene que $\cos \alpha = 1$, una capa adsorbida de grosor t estará presente en las paredes de todos los poros que no se encuentren llenos. Se asume que el radio real del menisco de estos poros no es r_k sino que éste ha disminuido por la capa adsorbida, t , por lo tanto:

$$r_k = r_c - t \quad (31)$$

r_c = Radio físico del poro cilíndrico.

t = Espesor de la capa adsorbida.

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

$$r_c - t = - \frac{2\tau_w \cos \alpha}{RT\rho \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (32)$$

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

$$r_c - t = - \frac{9.53}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (33)$$

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

$$t = 3.54 \left(\frac{-5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (34)$$

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

4.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es un método experimental de gran utilidad para estudiar la estructura atómica de un sólido cristalino. Si hay un sólido cristalino se puede considerar como un cierto conjunto de planos atómicos paralelos (figura 4.3). Si una radiación incide sobre ellos en forma de onda plana, con un ángulo θ respecto al plano atómico en cuestión y la longitud de onda es del orden de la separación entre los átomos, cada plano se comportará como una superficie parcialmente reflectora.

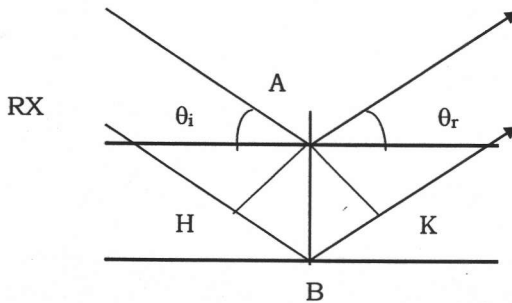


Fig. 4.3 Difracción de Rayos X por átomos de planos paralelos.

Aunque en cada plano la reflexión es especular ($\theta_i = \theta_r$), sólo en ciertos ángulos habrá interferencia constructiva de todos los haces reflejados en todos los planos de átomos paralelos. Mediante una simple construcción geométrica se ve que habrá interferencia constructiva sólo para aquellos ángulos θ que cumplen la relación:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (35)$$

Esta relación es conocida como la Ley de Bragg. Si cada plano fuera un reflector perfecto, entonces sólo el primer plano sería alcanzado por la radiación y cualquier longitud de onda sería reflejada. La Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red de átomos que forman el cristal.

En este método, un haz de rayos X, con una longitud de onda $\lambda \approx 0.5 \text{ \AA}$ a 2 \AA , se hace incidir sobre la muestra. La intensidad de los rayos X difractados es medida como función del ángulo de difracción 2θ y de la orientación del espécimen. El difractograma obtenido nos da información para identificar las especies cristalinas presentes y para medir sus propiedades estructurales como el tamaño y la orientación de los cristales. La DRX también nos ayuda a caracterizar defectos y determinar perfiles de concentración, grosor de las películas y arreglos atómicos en materiales en multicapas e incluso amorfos.

El análisis se realizó en un equipo SIEMENS D 5000 de 35 kV y 30 mA usando una rejilla de divergencia de 1 mm, de convergencia de 1 mm 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 fue de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$).

El análisis de difracción de rayos X de ángulos bajo se realizó en un equipo Broker D8 Advance de 40 kV y 30 mA usando una rejilla de divergencia de 0.002 mm, de convergencia de 0.002 mm con un monocromador secundario de grafito. El barrido se realizó en un intervalo de 0.6° a 4° en la escala de 2θ y la radiación empleada fue de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)

4.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

La interacción de la luz con los soportes y catalizadores ha sido utilizada como una herramienta para su caracterización [23]. 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 dos tipos de fenómenos; reflexión 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 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 a emisión. Para partículas con alto grado de empaquetamiento, el rayo de luz se somete a una múltiple dispersión en un gran número de partículas, lo cual crea un problema para dar una solución general cuantitativa.

Para dar solución a este problema, existen dos aproximaciones. La más popular es la teoría de Shuster-Kubelka-Munk (SKM) [23]. Esta teoría está basada en un modelo en el cuál el campo de radiación se aproxima a dos fluxes, I^+ que viaja hacia la superficie de la muestra, e I^- que viaja hacia la superficie iluminada. La ecuación SKM se plantea de la siguiente manera:

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

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

donde:

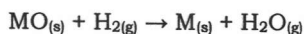
R_{∞} = se obtiene directamente del espectrómetro.

S = constante de dispersión.

K = constante de absorción.

4.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

La esencia de esta técnica es la reducción de un sólido por un gas al mismo tiempo que la temperatura del sistema se altera con una velocidad de calentamiento predeterminada. La información química es derivada de un registro de análisis de productos gaseosos. El sólido es reducido por un flujo de H_2 , cuya concentración es monitoreada después del reactor, el registro del análisis es simplemente el consumo de H_2 y es usualmente desplegado como una función de la temperatura del reactor. Un perfil de reducción consiste en una serie de picos donde cada intensidad representa un proceso de reducción distinto involucrando especies químicas particulares del sólido. La posición de cada pico en el perfil se determina por la naturaleza y ambiente del componente químico y el área de cada pico corresponde a la concentración del componente presente en el sólido. La reacción entre un óxido metálico (MO) e H_2 para formar el metal (M) y vapor de agua puede representarse por la ecuación:



El vapor de agua formado es constantemente evacuado de la zona de reacción.

La técnica de TPR es de gran utilidad para la caracterización de los catalizadores [24]. Cuando se lleva a cabo un experimento a temperatura programada, la muestra es expuesta a una serie de ambientes gaseosos y la temperatura es incrementada linealmente con respecto al tiempo. La respuesta del sistema al cambio de temperatura es monitoreada al medir distintos parámetros. Este grupo de técnicas dan información acerca de la naturaleza de compuestos sólidos (análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido), la cinética de la reducción de

óxidos metálicos (TPR), y la naturaleza y número de sitios ácidos (desorción de piridina o amoníaco a temperatura programada), entre otros.

En la técnica de TPR se realiza la reducción de un sólido por medio de H_2 , al mismo tiempo que la temperatura varía de forma predeterminada a la vez que se monitorea la cantidad de gas consumido. A la temperatura de reducción del sólido se registra un marcado consumo de H_2 y se representa por medio de una señal, y la temperatura del pico dependerá de la naturaleza del sólido analizado.

En el caso de los catalizadores, hay dos óxidos metálicos presentes, el NiO y MoO_3 . Las señales registradas darán información acerca del estado de coordinación, así como de la fuerza de interacción que presentan las fases dispersas con los soportes, ya que el único factor que interviene es la capacidad de reducción de los óxidos metálicos.

4.3.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Parte fundamental en el estudio de los catalizadores de HDS es la caracterización de la fase activa (sulfurada) del catalizador. La morfología de la fase activa MoS_2 , es decir, el tamaño del cristal y el apilamiento, es sumamente importante en este caso debido a que influye sobre la actividad y selectividad del catalizador. La caracterización de los catalizadores sulfurados se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión.

Un microscopio electrónico analítico es un instrumento construido a base de la columna de electrones que puede dividirse en el cañón de electrones o fuente de electrones de alta energía y se utilizan lentes electromagnéticos que se usan para controlar el haz y generar una imagen. Las señales generadas, colectadas y analizadas en el microscopio electrónico analítico son producidas por las interacciones entre los electrones de alta energía del haz incidente y la muestra. Las imágenes se forman por el barrido del haz monoenergético de electrones alrededor de la muestra y colectando los electrones transmitidos o dispersados. Las imágenes obtenidas pueden ser desde 1000 hasta 400 000 aumentos con resolución detallada de menos de 1 nm.

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

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

4.4. Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores

4.4.1. Sulfuración del Catalizador

1. Se pesaron 0.15 g del catalizador seco.
2. El catalizador pesado se colocó en un reactor de sulfuración.
3. En una primera etapa, la muestra se calentó hasta 150 °C, usando una corriente de N₂ de 20 mL/min.
4. En la segunda etapa se calentó hasta 400 °C. En este caso la corriente de N₂ se sustituyó por una de H₂S/H₂ (15% en volumen de H₂S) con un flujo de 10 mL/min. Esta etapa dura 4 horas.
5. Finalmente se dejó enfriar el reactor, hasta temperatura ambiente, con una corriente de N₂ de 20 mL/min.

4.4.2. Reacción de HDS de 4,6-DMDBT

La reacción se llevó a cabo en un reactor batch. Se colocaron 40 mL de la solución de 4,6-DMDBT en hexadecano (500 ppm de azufre) en el reactor, así como el catalizador previamente sulfurado.

El reactor se presurizó con H₂ hasta 700 psi. Una vez presurizado se calentó hasta 300 °C. Cuando el reactor alcanzó dicha temperatura se consideró a este instante como tiempo 0, es decir el momento en que se inicia la reacción.

La reacción duró 8 horas a partir de este momento. Para monitorear el avance de ésta, se tomaron muestras del reactor cada hora. La presión del reactor aumentó hasta aproximadamente 1100 psi, una vez que se llegó a la temperatura de reacción.

El reactor que se utilizó fue un reactor Batch de acero inoxidable marca Parr serie 4561.

Para analizar el avance de la reacción se utilizó un cromatógrafo de gases, marca Aligent Technologies modelo 6890 GC con inyección automática.

5. Resultados

5.1 Fisisorción de Nitrógeno

5.1.1 Catalizadores soportados en MCM-41

En la tabla 5.1 se reportan los datos obtenidos para los catalizadores soportados en MCM-41, preparados usando agua y metanol como disolventes. Se observa que el área específica de ambos catalizadores se reduce aproximadamente en un 20 % con respecto a la del soporte, una vez que se ha llevado a cabo la impregnación de molibdeno, fósforo y níquel. El volumen de poros en cambio, disminuye más en el catalizador preparado con agua que en el preparado con metanol (30 y 20% respectivamente). Esto pudo deberse probablemente a que el metanol disuelve mejor al ácido fosfomolibdico que el agua.

Muestra	S_g (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
MCM-41	738	0.607	31
MoP12/MCM-41(M)	642	0.511	26
NiMoP12/MCM-41(M)	591	0.493	26
MoP12/MCM-41(A)	581	0.403	26
NiMoP12/MCM-41(A)	580	0.420	24

Tabla 5.1 Propiedades texturales de los catalizadores soportados en MCM-41

El diámetro de poros en el catalizador preparado con metanol disminuye un 16 % con respecto al soporte MCM-41 y el preparado con agua disminuye hasta un 23 %. La misma tendencia se observa en cuanto al volumen de poros puesto que el catalizador NiMoP12/MCM-41(A) experimenta una reducción mayor de esta propiedad con respecto al catalizador NiMoP12/MCM-41(M).

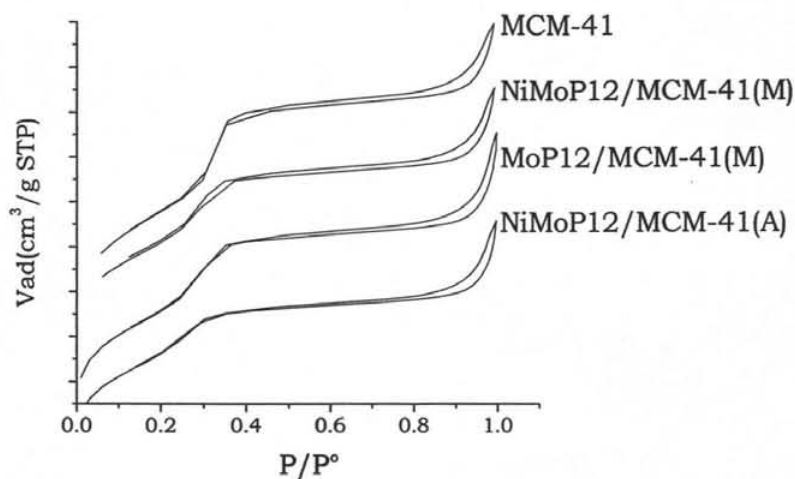


Fig. 5.1 Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de los catalizadores soportados en MCM-41

En la figura 5.1 se observa la isoterma característica para el material mesoporoso con arreglo hexagonal MCM-41. La histéresis existente, indica que el material cuenta con una distribución de poros homogénea.

5.1.2 Catalizadores soportados en SBA-15

La tabla 5.2 contiene las propiedades texturales obtenidas para los catalizadores soportados en SBA-15. Se observa que al ir aumentando la carga de las especies metálicas impregnadas, existe una gran disminución en el área específica, volumen de poros y volumen de microporos (V_{μ}). Esta disminución puede deberse por un lado, a la aglomeración que sufren las especies conforme se aumenta la cantidad de éstas y por el otro, debido a que el porcentaje del soporte impregnado también disminuye con el aumento de la cantidad de las especies metálicas.

Muestra	S_g (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	D_p (Å)
SBA-15	880	1.20	0.049	66
MoP12/SBA-15	729	0.10	0.045	63
MoP16/SBA-15	691	0.95	0.040	62
MoP20/SBA-15	631	0.90	0.039	64
MoP30/SBA-15	564	0.80	0.026	63
MoP40/SBA-15	412	0.58	0.022	62
NiMoP12/SBA-15	684	0.94	0.042	65
NiMoP16/SBA-15	640	0.89	0.038	65
NiMoP20/SBA-15	601	0.80	0.041	65
NiMoP30/SBA-15	535	0.69	0.029	66
NiMoP40/SBA-15	391	0.49	0.021	66

Tabla 5.2 Propiedades texturales de los catalizadores soportados en SBA-15

En la figura 5.2 se observa la disminución de área específica que experimentan los catalizadores de SBA-15 con el aumento de la carga de las especies metálicas. La reducción de esta propiedad también depende en gran medida de la cantidad depositada de MoO_3 , P_2O_5 y NiO puesto que con dicho aumento, la fracción de soporte en el catalizador también disminuye.

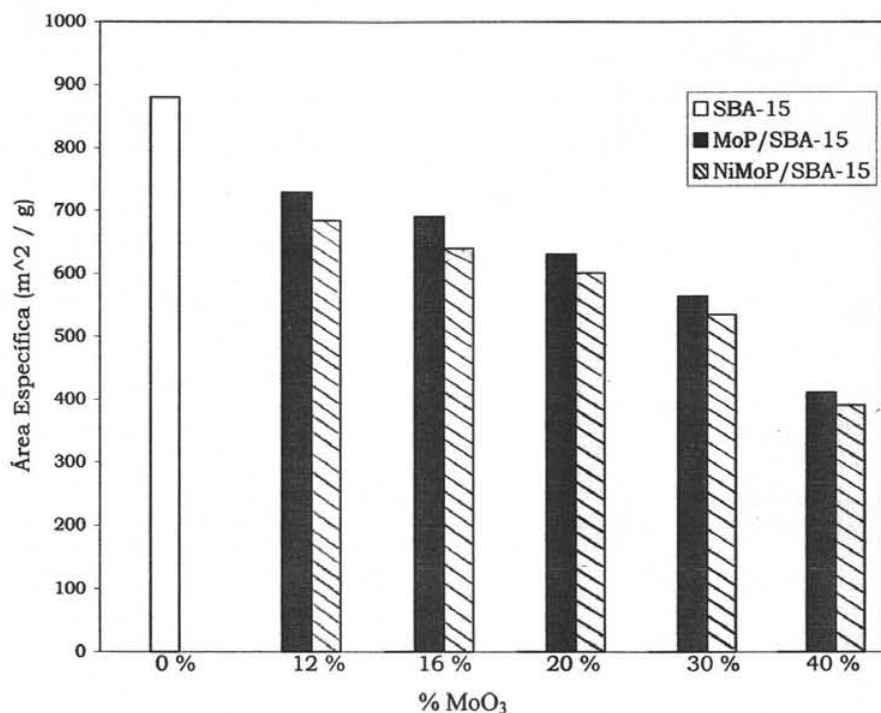


Fig. 5.2. Comparación del área específica (m^2/g) entre los distintos catalizadores soportados en SBA-15

En la figura 5.3 se observa la isoterma característica para el material mesoporoso con arreglo hexagonal SBA-15. La histéresis existente, indica la presencia de algunos poros irregulares y, para el caso de los catalizadores soportados en SBA-15, la forma de la

histéresis corresponde a la presencia de poros cilíndricos. Esta histéresis indica además que en los poros se lleva a cabo el fenómeno de condensación capilar y que, la presión a la cual se lleva a cabo la adsorción es mayor a la que se lleva a cabo la desorción.

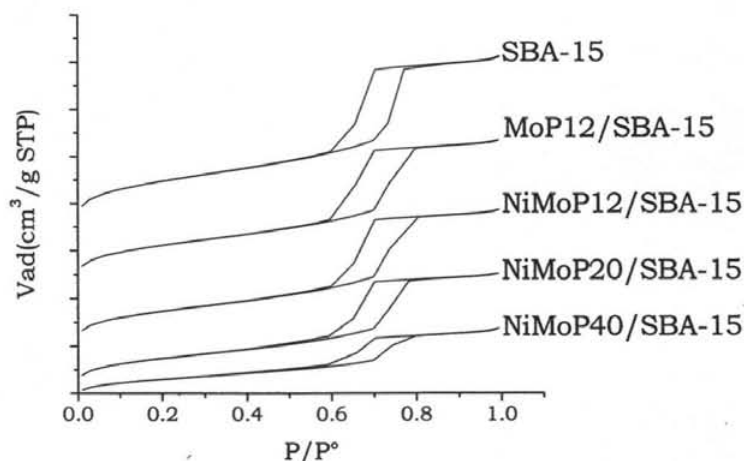


Fig. 5.3 Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los catalizadores soportados en SBA-15

En la figura 5.3 también se observa que el catalizador NiMoP40/SBA-15, tiene una forma menos regular con respecto al soporte y a los demás catalizadores. Esto se debe probablemente al desorden que experimenta el arreglo hexagonal por el aumento de la carga de las especies depositadas y el taponamiento que experimentan los poros debido a la aglomeración de las especies de Ni y Mo depositadas.

5.2 Difracción de Rayos X

Para la identificación de los compuestos cristalinos se utilizaron las tarjetas del Joint Committee of Power Diffraction Standards (Apéndice 2).

5.2.1 DRX de Polvos

La figura 5.4, muestran los difractogramas obtenidos para los catalizadores de Mo no promovidos. En los catalizadores con cargas de 16 a 40 % en peso de MoO_3 , se observan los picos característicos para el óxido de molibdeno ortorrómbico. La intensidad de las reflexiones características de MoO_3 cristalino crece con el aumento de la carga metálica en los catalizadores. Sin embargo, para los catalizadores con 12 %, tanto en MCM-41 como en SBA-15, no se detecta ninguna fase cristalina, lo cual se atribuye a su buena dispersión o a que los cristales presentes son tan pequeños que no se pueden detectar por este método.

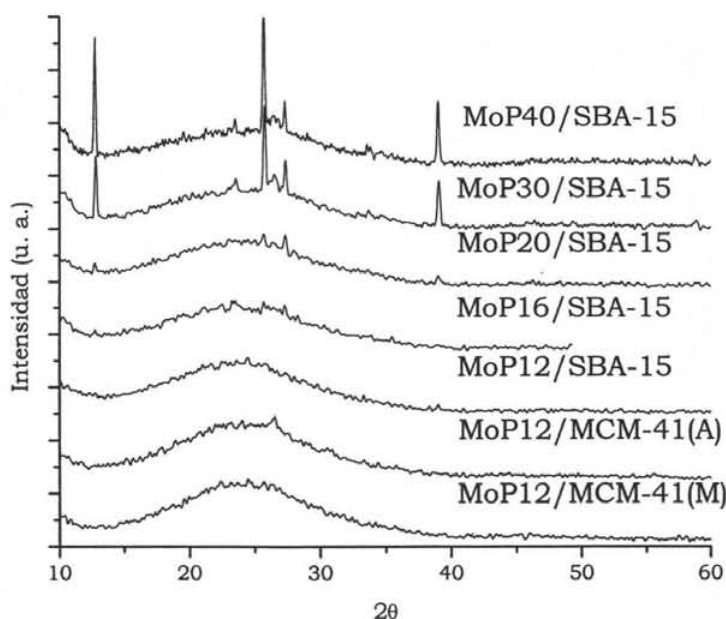


Fig. 5.4. DRX para los catalizadores de Mo sin promover con Ni.

La figura 5.5 contiene los difractogramas de los catalizadores promovidos con Ni. En todos los casos se observa una disminución en el tamaño del pico. Esto se puede atribuir a que el Ni ayudó a la dispersión de las especies aglomeradas que había de MoO_3 . Las señales características del MoO_3 , se detectaron sólo para los catalizadores de 16 % a 40 %, nuevamente debido a la gran carga de MoO_3 que se incorporó al soporte, puesto que a mayor carga los cristales se aglomeran con mayor facilidad.

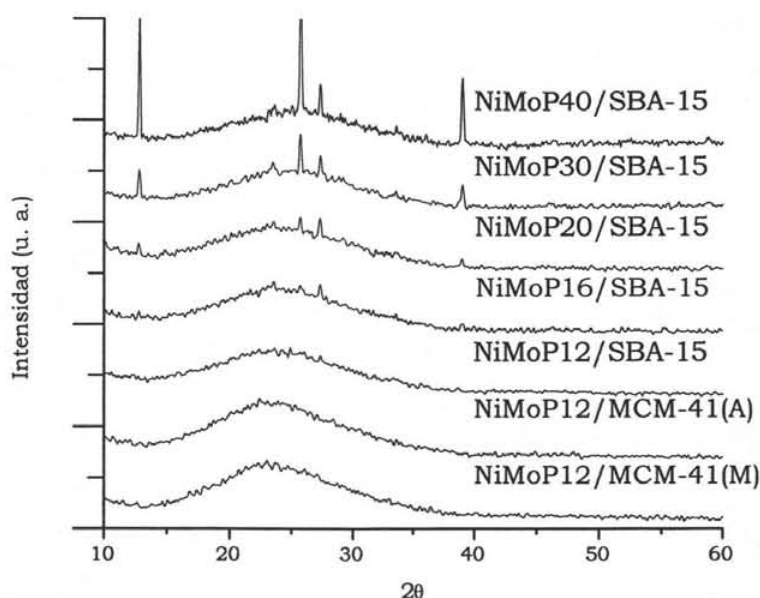


Fig. 5.5. DRX para los catalizadores de Mo promovidos con Ni.

5.2.2 Determinación de tamaño de Cristal

El tamaño de cristal de MoO_3 fue calculado usando la ecuación de Scherrer (Apéndice 3). En las siguientes tablas 5.3 y 5.4 se presentan los tamaños de cristal y el porcentaje de MoO_3 incorporado que quedó fuera de los poros del soporte. Al ir aumentando la carga de las especies metálicas, existe un aumento en el tamaño de cristal y por lo tanto un aumento en la cantidad de óxido de molibdeno que no logra dispersarse dentro de los poros del soporte. Además, una vez impregnado el níquel se observa que hay una disminución en el tamaño de cristal y en la cantidad de óxido de molibdeno depositado en el exterior de los poros. Esto nos indica que el Ni cumple con la función de dispersar al

óxido de molibdeno y con ello, promover la creación de un mayor número de sitios activos accesibles en el catalizador.

En las siguientes tablas se presentan los datos obtenidos sobre tamaño de cristal y el porcentaje de MoO_3 que quedó fuera de los poros del catalizador.

Catalizador	Tamaño del Cristal (Å)	% MoO_3 fuera
MoP16/SBA-15	815	1.6
MoP20/SBA-15	900	2.5
MoP30/SBA-15	874	3.2
MoP40/SBA-15	1241	6.3

Tabla 5.3. Tamaño del cristal de MoO_3 en los catalizadores de Mo sin promover con Ni

Catalizador	Tamaño del Cristal (Å)	% MoO_3 fuera
NiMoP16/SBA-15	665	1.6
NiMoP20/SBA-15	779	2.2
NiMoP30/SBA-15	1050	2.3
NiMoP40/SBA-15	1109	3

Tabla 5.4. Tamaño del cristal de MoO_3 en los catalizadores de Mo promovidos con Ni

5.2.2 DRX de Ángulos Bajos

En la figura 5.6 se observan los difractogramas de Rayos X de ángulos bajos para los catalizadores soportados en MCM-41. El pico observado en los difractogramas de ángulos bajos en aproximadamente 2.3° (2θ) corresponde a la reflexión d_{100} del material mesoporoso con un arreglo de poros hexagonal bidimensional. La intensidad de este pico refleja el grado de ordenamiento de poros. A una mayor periodicidad de la estructura corresponde un pico de mayor intensidad. Se puede observar que la adición de las especies metálicas (MoP) lleva a una disminución de la intensidad del pico d_{100} , lo que se debe probablemente al taponamiento de algunos de los poros con las especies metálicas depositadas. Nuevamente se observa que al momento de agregar níquel se obtiene una mejora en la dispersión de las especies puesto que el ordenamiento en la estructura mesoporosa se mejora al momento de ser agregado.

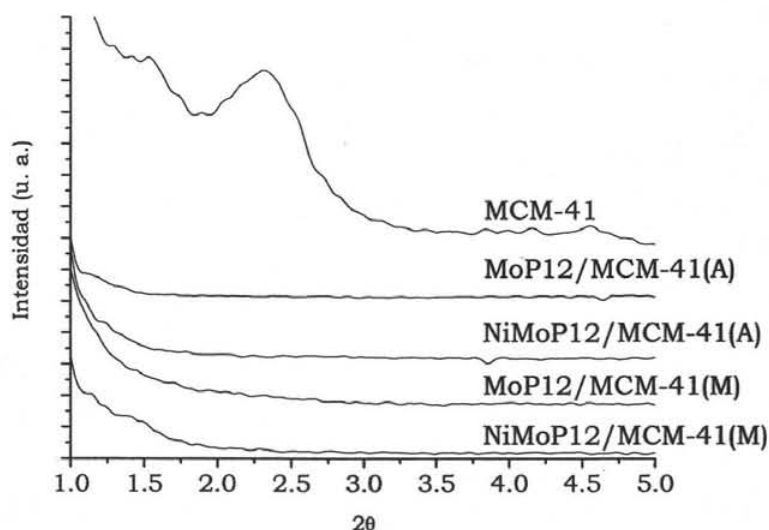


Fig. 5.6. DRX de ángulos bajos de los catalizadores soportados en MCM-41

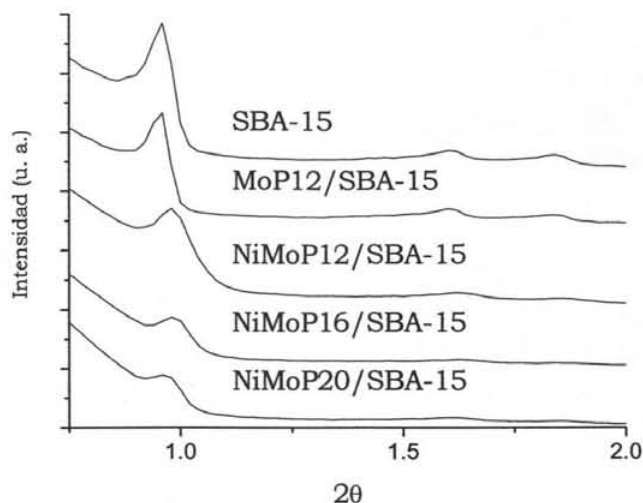
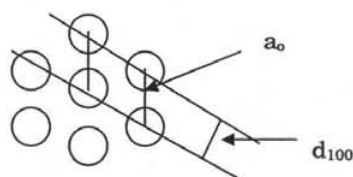


Fig. 5.7. DRX de ángulos bajos de los catalizadores soportados en SBA-15

Como se muestra en la figura 5.7, los catalizadores con SBA-15 van perdiendo el orden de su estructura mesoporosa una vez que aumenta la carga de las especies metálicas depositadas. Esto se debe a la aglomeración que sufren las especies de Mo con la formación de los cristales de MoO_3 en la superficie, lo que provoca un desorden en el arreglo hexagonal de poros del soporte SBA-15. Tomando en consideración estos resultados y los obtenidos con el tamaño de cristal, podemos decir que existe cierta cantidad de MoO_3 que queda depositada fuera de los poros y que dicha cantidad crece al aumentar la carga metálica de los óxidos metálicos.

Corma et al. [31], postularon que con base en los datos de DRX y de adsorción de N_2 es posible calcular el espesor de pared (δ) de los poros del MCM-41. El cálculo se realiza de la siguiente manera:

- Se toma el diámetro de poro (ϕ) que se determinó mediante el uso del método BJH.
- Se considera al MCM-41 como una estructura hexagonal donde el parámetro de celda (a_0) se correlaciona con el espaciamento interplanar (d_{100}) como sigue:



$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

- El espesor de pared (δ), se puede calcular como la diferencia entre el parámetro de celda y el diámetro del poro.

$$\delta = a_0 - \phi = \frac{2}{\sqrt{3}}d_{100} - \phi$$

- Para el material mesoporoso SBA-15 se toman las mismas consideraciones.

Los espesores de pared calculados para los soportes MCM-41 y SBA-15 son los siguientes:

Soporte	D_p (Å)	d_{100} (Å)	δ (Å)
SBA-15	66	92	40
MCM-41	31	38.1	13

Se puede ver que el soporte SBA-15 tiene un espesor de pared más grande que MCM-41, lo cual le proporcionará mayor estabilidad mecánica y térmica al momento de preparar y calcinar los catalizadores.

5.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

Este método espectroscópico sirve para la caracterización de las distintas especies de Mo y de Ni que se encuentran presentes en los catalizadores. La posición de la banda del espectro de DRS depende fuertemente de las características estructurales, tales como el tamaño del aglomerado y la simetría del polianión que contenga al ión molibdeno [25]. En el estado de oxidación 6^+ del Mo se pueden encontrar los siguientes estados de coordinación:

- Molibdeno tetraédrico 220-230 y 250-280 nm
- Molibdeno octaédrico 230 y 300-330 nm

La figura 5.8 muestra los espectros de los catalizadores de Mo sin promover con níquel.

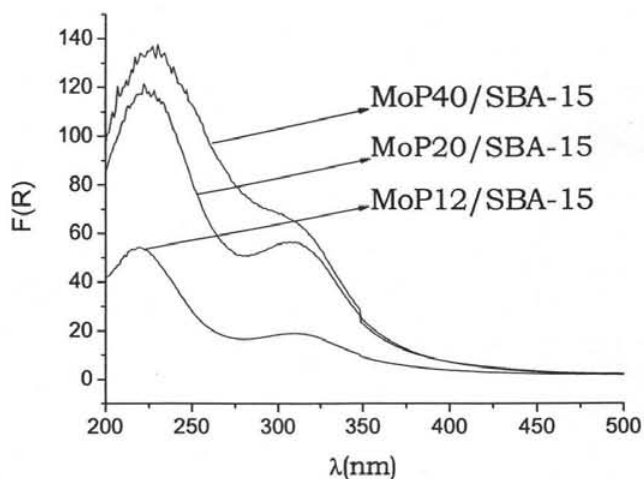


Fig. 5.8 Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores de Mo sin promover con Ni.

Lo que se observa en la figura 5.8 es que en todos los casos las bandas de absorción corresponden a la presencia de Mo en coordinación octaédrica. Al aumentar la carga de ácido fosfomolibdico, aumenta la intensidad de los picos que se registran en el espectro. Las bandas con el máximo de absorción entre 250 y 280 nm no se observan, lo que indica que en nuestros catalizadores no se tiene molibdeno en coordinación tetraédrica.

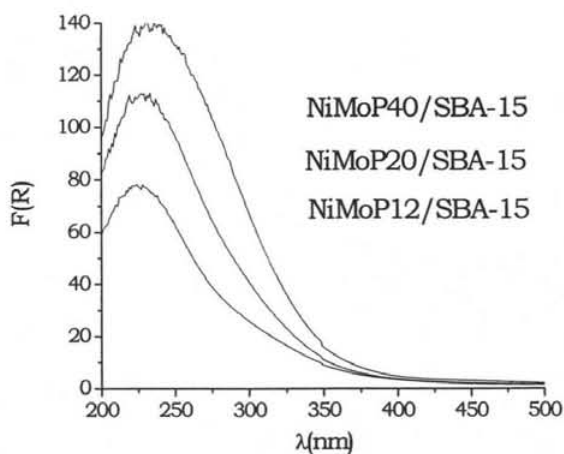


Fig. 5.9. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores de Mo promovidos con Ni.

La figura 5.9 muestra los espectros de DRS de los catalizadores de Mo promovidos con Ni. Los tres espectros sólo presentan un máximo de absorción que está entre los 200 y 250 nm. La señal en 300-330 nm también está presente pero su intensidad disminuyó. Se puede observar que la adición de Ni a los catalizadores ayuda a mejorar la dispersión de las especies octaédricas de Mo lo que concuerda con las observaciones hechas en DRX de polvos.

En la figura anterior no se observa con claridad la absorción debida a las especies de Ni, puesto que en la literatura [27] se reporta que el Ni^{2+} en coordinación octaédrica presenta absorciones en los intervalos de 450-450 nm y 700-750 nm.

Debido a que la cantidad relativa de Ni en los catalizadores es baja, es difícil detectarlas señales, por lo que se realizaron dos acercamientos de la figura 5.9; el primero en 400 – 500 nm y el segundo en 600 – 750 nm. Los resultados fueron los siguientes:

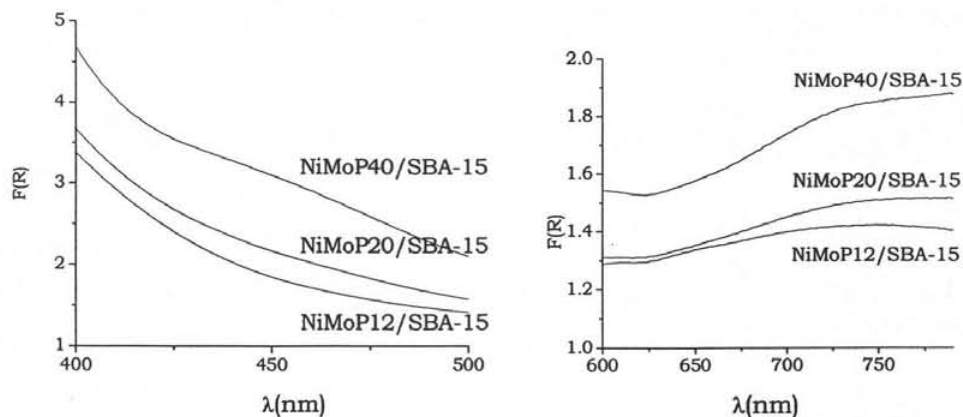


Fig. 5.10 y 5.11. Acercamientos en las regiones indicadas de los espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores de Mo promovidos con Ni

En las figuras 5.11 y 5.12 observamos que en nuestros catalizadores también se encuentran especies de Ni en coordinación octaédrica. Además podemos ver que la banda de absorción del Ni octaédrico se detecta con mayor claridad a medida que se aumenta la cantidad de las especies metálicas presentes en los catalizadores.

Según Weber [26], la energía de borde de la banda del espectro de DRS, puede ser asociado a la distancia relativa entre los iones de Mo. La posición de los bordes de absorción fue determinada graficando $[F(R) \times hv]^2$ vs. hv , donde $F(R)$ es la función de Kubelka-Munk para una muestra de grosor infinitesimal y hv , es la energía de un fotón incidente (Apéndice 4).

Las energías de borde de absorción calculadas son las siguientes:

Catalizador	Energía de Borde (eV)
MoP12	3.1
MoP20	3.2
MoP40	3.3
NiMoP12	3.9
NiMoP20	3.7
NiMoP40	3.6

Tabla 5.5. Energías de borde de absorción de los catalizadores calculadas a partir de los datos de DRS

Se observa en los catalizadores de Mo sin Ni, que en todos los casos las energías de borde de absorción corresponden a la presencia de MoO_3 cristalino. Sin embargo, para los catalizadores con níquel se observa un aumento de la energía de borde hasta 3.6-3.9 eV. Estos valores corresponden a la presencia de Mo polimérico en coordinación octaédrica, es decir son especies de Mo similares a MoO_3 pero más dispersas.

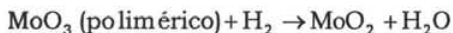
5.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

Con esta técnica podemos obtener información acerca de la temperatura a la que se reducen las distintas especies de molibdeno presentes en nuestro catalizador y, con ello evaluar la habilidad que éste tiene, de transformarse de la fase oxidada a la fase sulfurada durante el proceso de activación del catalizador.

Trabajos previos [27,28] han demostrado que existen tres zonas principales de reducción para los catalizadores de Mo promovidos por Ni y P, las cuales corresponden a diferentes especies presentes:

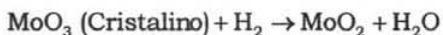
1. Primera etapa de reducción del molibdeno octaédrico disperso en bicapas y especies poliméricas.

$$T_{\text{red.}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C} - 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$$



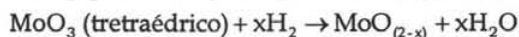
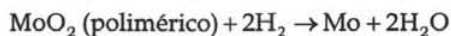
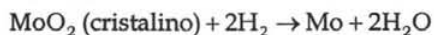
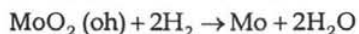
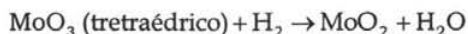
2. Primera etapa de reducción de Mo octaédrico en MoO₃ cristalino.

$$T_{\text{red.}} = 580 \text{ }^{\circ}\text{C} - 590 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ para catalizadores no promovidos.}$$



3. Segunda etapa de reducción del molibdeno octaédrico, polimérico y cristalino, así como la primera etapa de reducción del molibdeno tetraédrico.

$$T_{\text{red.}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C} - 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$$



En la siguiente figura se reportan los termogramas obtenidos para los catalizadores de Mo sin promover con Ni.

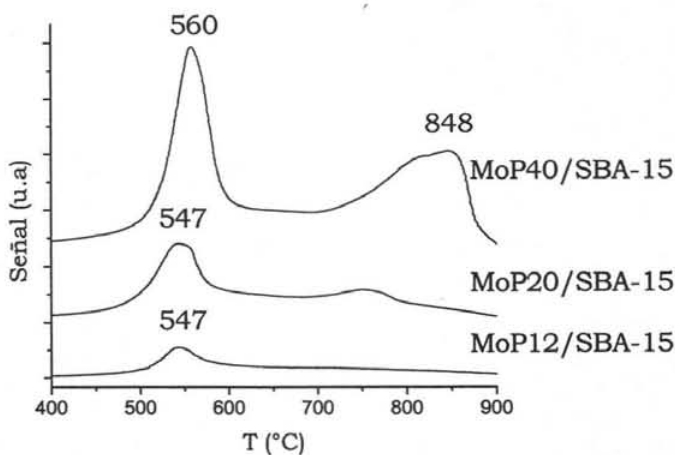


Fig. 5.12. Termogramas de TPR de los catalizadores de Mo sin promover con Ni

- El catalizador MoP/SBA-15 presenta una señal en 547 °C correspondiente a la primera etapa de reducción del molibdeno octaédrico disperso. La misma señal es observada en el catalizador MoP20/SBA-15.
- El catalizador MoP40/SBA-15 presenta una señal en 560°C y otra alrededor de 800-850 °C, las cuales pueden corresponder a la primera y segunda etapa de reducción de Mo octaédrico. Cabe mencionar, que el aumento de la temperatura del máximo del primer pico de reducción de 547 a 570 °C, en este caso indicó un crecimiento de la fracción de especies aglomeradas de Mo octaédrico a medida que aumenta la carga metálica en los catalizadores.

La figura 5.13 contiene los termogramas obtenidos para los catalizadores de Mo promovidos con Ni.

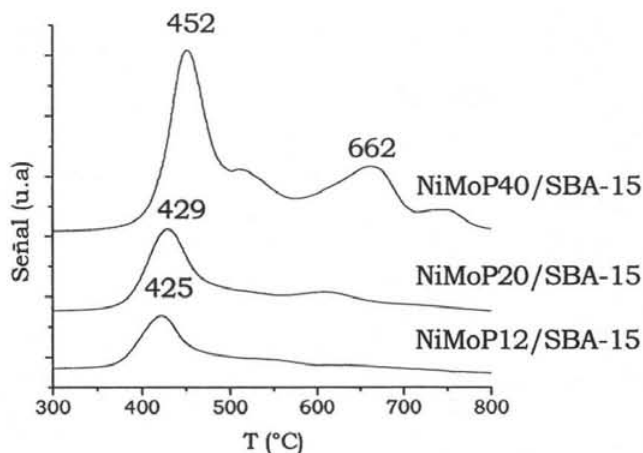


Fig. 5.13. Termogramas de TPR de los catalizadores de Mo promovidos con Ni

- La señal detectada en la región de 425 – 452°C para los tres catalizadores corresponde a la primera reducción del molibdeno octaédrico. El corrimiento existente en estos termogramas con respecto a los reportados en la figura 5.12, se debe probablemente al mejoramiento en la dispersión que proporciona el níquel pues disminuye la temperatura de reducción de las especies de Mo.
- El catalizador NiMoP40/SBA-15 tiene una segunda región en aproximadamente 540 °C correspondiente a la primera reducción del molibdeno octaédrico cristalino como el MoO₃.
- La tercera región de reducción alrededor de 662 °C que se observa en el TPR de NiMo40/SBA-15 corresponde a la segunda etapa de reducción de especies de Mo octaédrico con diferentes grados de aglomeración.

Se observa además, que al aumentar la carga de las especies metálicas, se presenta un corrimiento en las señales hacia temperaturas mayores y, un aumento en la intensidad de la señal. Esto se atribuye a la aglomeración que experimentan las fases cristalinas.

5.5 Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM)

Con este método obtenemos micrografías, por medio de las cuales obtenemos información acerca de las propiedades morfológicas del catalizador sulfurado (tamaño de cristales y grado de apilamiento). En las micrografías, los cristales de los sulfuros aparecen como pequeñas líneas oscuras sobre los soportes.

La caracterización de la morfología de la fase activa nos da una idea de la actividad que presentarán los catalizadores, puesto que la cantidad y tipos de sitios activos están relacionados con la morfología que presenten los cristales en su fase activa.

En las figuras 5.14 Y 5.15 se muestran las micrografías obtenidas para los catalizadores MoP12/SBA-15 y NiMoP20/SBA-15.

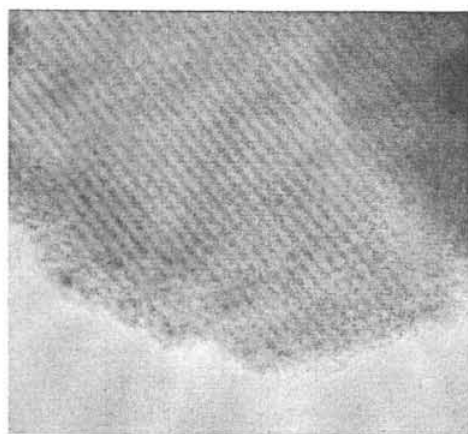


Fig. 5.14. Micrografía del MoP12/SBA-15



Fig. 5.15. Micrografía del NiMoP20/SBA-15

El tamaño de los sulfuros de molibdeno para el catalizador con 12 % en peso de MoO_3 fueron de 30 – 50 Å aproximadamente y el apilamiento de éstos fue entre 3 y 4 capas. En cambio, en el catalizador NiMoP20/SBA-15 el tamaño promedio de los sulfuros de molibdeno fueron de 50 – 70 Å y, el apilamiento entre 5 y 6 capas.

De lo anterior podemos decir que la dispersión de los óxidos metálicos fue mejor en el catalizador MoP12/SBA-15. En cambio en el catalizador que contiene 20 % en peso de

MoO₃ hay un aumento del tamaño de los cristales y consecuentemente existe taponamiento de los poros,.

5.6 Reacción de Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT

Como ya se mencionó con anterioridad el mecanismo de la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT es el siguiente:

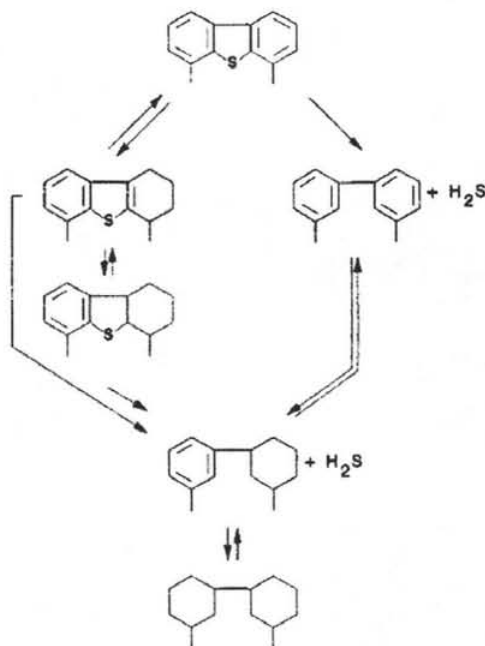
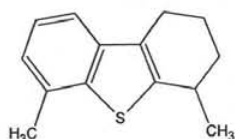


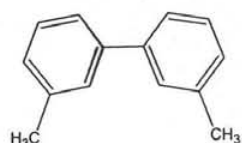
Fig. 5.16 Mecanismo de reacción del 4,6-DMDBT en un catalizador NiMo/Al₂O₃ [17]

Los productos que se forman en esta reacción son los siguientes:



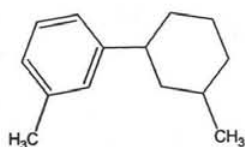
THDMDBT

4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrodibenzo[b,d]tiofeno



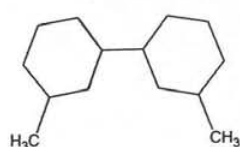
DMDF

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



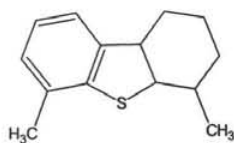
MCHT

1-metil-3-(3-metilciclohexil)benzeno



DMDCH

3,3'-dimetil-1,1'-di(ciclohexilo)



HHDMDBT

4,6-dimetil-1,2,3,4a,9b-tetrahidrodibenzo[b,d]tiofeno

5.6.1 Catalizadores soportados en MCM-41

Las conversiones obtenidas para los catalizadores preparados con MCM-41 se muestran a continuación:

Catalizador \ t(h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
NiMoP12/MCM-41(A)	0	8	16	25	32	40	49	56	64
NiMoP12/MCM-41(M)	0	13	19	26	33	44	60	65	69

Tabla 5.6. Conversiones de 4,6-DMDBT obtenidos con los catalizadores NiMo soportados en MCM-41

En la figura 5.17 se aprecia que desde el inicio de la reacción el catalizador preparado con metanol ofrece una mayor actividad catalítica. Con el transcurso del tiempo la diferencia de conversión va aumentando. Por ejemplo, el catalizador preparado con metanol al término de 8 h de reacción alcanzó una conversión 8 % mayor que el catalizador preparado con la solución acuosa de ácido fosfomolibdico.

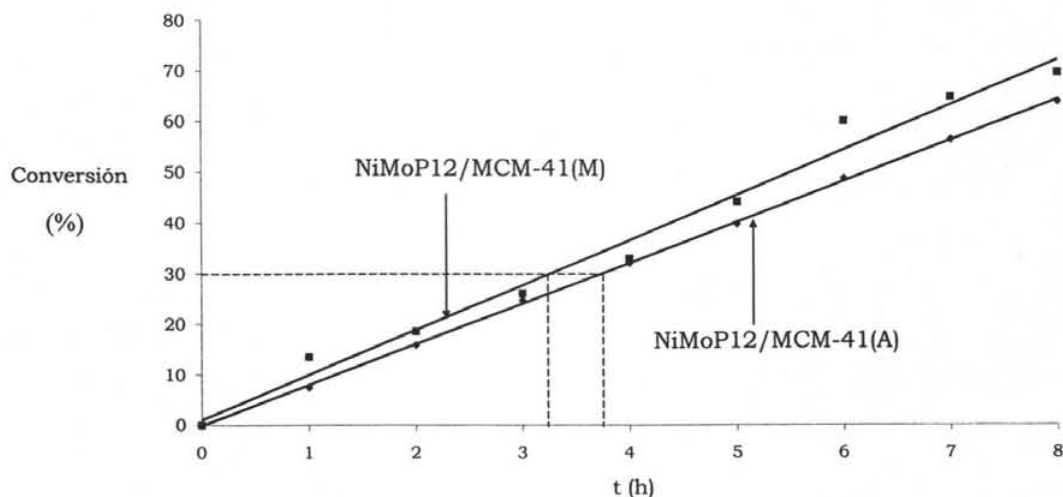


Fig. 5.17. Actividades de los catalizadores NiMoP12/MCM-41(A) y NiMoP12/MCM-41(M) en HDS de 4,6-DMDBT

Para el estudio de la actividad y selectividad de un catalizador se requiere hacer un análisis de los productos a conversión constante. En este caso se realizó el análisis de los productos al 30 % de conversión.

La selectividad se define como el cociente del porcentaje de productos de HYD entre el porcentaje de productos de DDS. Como se muestra en la figura 5.10, los productos que se obtienen por la ruta de HYD son; THDMDBT, HHDMDDBT, MCHT y DMDCH. Por la ruta de DDS se obtiene DMDF.

En la siguiente tabla se muestran las cantidades de los distintos productos obtenidos con los diferentes catalizadores, así como el tiempo en el que se alcanzó el 30% de conversión.

Para ambos catalizadores se observó que la ruta dominante fue la hidrogenación.

Catalizador	Tiempo (h)	Porcentaje de los productos					HYD DDS
		THDMDBT	HHDMDDBT	MCHT	DMDF	DMDCH	
NiMoP12/MCM-41(M)	3.2	32.6	6.1	42.6	10.9	7.6	8.1
NiMoP12/MCM-41(A)	3.8	38.3	8.9	33.1	10.1	9.5	9.0

Tabla 5.7. Distribución de los productos al 30 % de conversión de 4,6-DMDDBT

5.6.2 Catalizadores soportados en SBA-15

Las conversiones obtenidas para los catalizadores preparados con SBA-15 se presentan a continuación:

Catalizador \ t(h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
NiMoP12/SBA-15	0	8	17	27	40	50	65	73	80
NiMoP16/SBA-15	0	10	20	31	43	55	66	76	85
NiMoP20/SBA-15	0	12	24	39	50	63	76	85	90
NiMoP30/SBA-15	0	15	28	41	56	67	79	86	91
NiMoP40/SBA-15	0	16	31	48	60	70	81	88	92

Tabla 5.8. Conversiones de 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores de SBA-15

En los datos anteriores se observa que al incrementar la carga metálica crece la actividad de los catalizadores. Sin embargo, este aumento no es lineal. Durante las primeras horas este efecto es más notorio. Sin embargo, a partir de la sexta hora esta relación comienza a disminuir, sobre todo para los catalizadores de 20, 30 y 40 % de MoO_3 .

En la figura 5.18 se observan las conversiones alcanzadas con los catalizadores NiMoP/SBA-15.

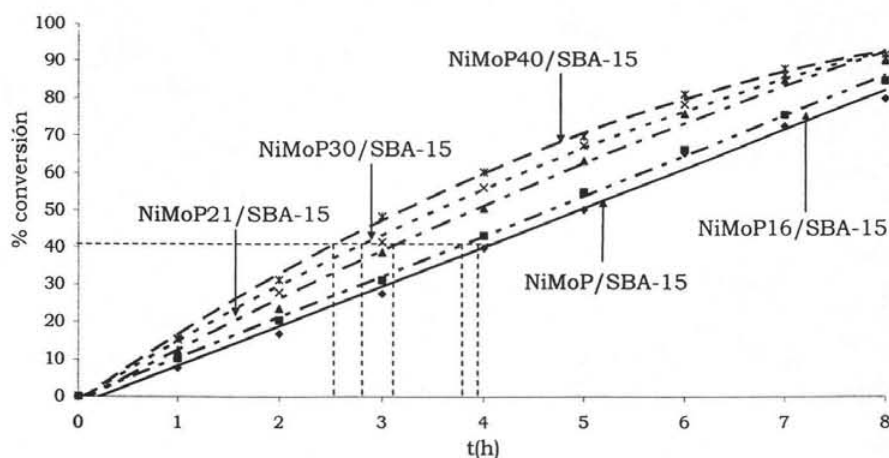


Fig. 5.18. Actividades de los catalizadores de NiMoP/SBA-15 en HDS de 4,6-DMDBT

Las selectividades de los catalizadores de SBA-15 para una conversión del 40% son las siguientes:

Catalizador	Tiempo (h)	Porcentaje de los productos					$\frac{\text{PROD}_{\text{DDS}}}{\text{PROD}_{\text{HYD}}}$
		THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	D MDF	D MDCH	
NiMoP12/SBA-15	3.9	12.95	2.98	62.77	8.01	13.29	2.42
NiMoP16/SBA-15	3.7	14.73	2.30	60.43	8.76	13.78	2.25
NiMoP20/SBA-15	3.1	17.32	3.68	55.26	9.15	14.59	1.81
NiMoP30/SBA-15	2.9	18.50	4.26	51.16	9.89	16.19	1.57
NiMoP40/SBA-15	2.6	21.03	6.16	48.38	9.63	14.80	1.38

Tabla 5.9. Distribución de los productos al 40 % de conversión de 4,6-DMDBT

La relación de las rutas de DDS e HYD se determinó con base en la relación de la cantidad de los productos obtenidos sobre los sitios activos en hidrogenación (THDMDBT+HHDMDBT+DMDCH) y sobre los sitios activos que realizan la desulfuración (MCHT+DMDF) considerando al siguiente mecanismo de reacción:

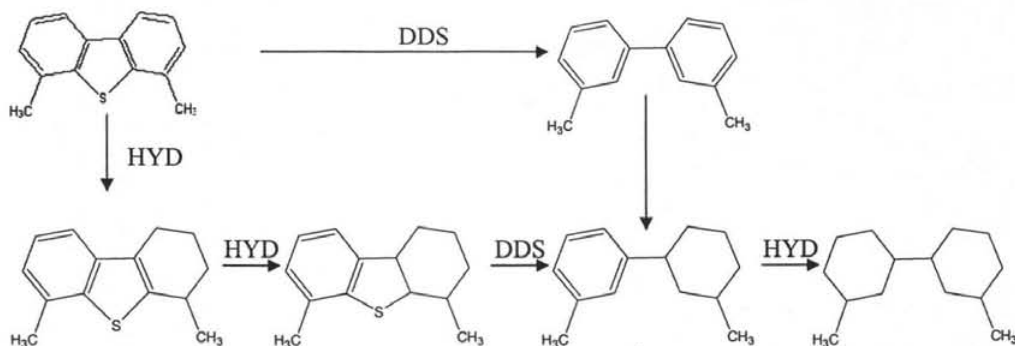


Fig. 5.19 Mecanismo de reacción del 4,6-DMDBT en un catalizador NiMo/Al₂O₃ [17]

A partir de los datos obtenidos en la tabla 5.9, se observa que la relación entre productos obtenidos vía desulfuración directa con respecto a los obtenidos por hidrogenación disminuye a medida que se aumenta la carga de las especies metálicas depositadas. Esto se debe probablemente a que el aumento en la carga metálica produce cambios en la morfología de la fase activa MoS₂ en la superficie de los catalizadores. Estos cambios consisten en el incremento del tamaño y apilamiento de las partículas MoS₂, lo que resulta en el incremento de la proporción de sitios activos en HYD y disminución de sitios activos en DDS. Por lo tanto en los productos de reacción se incrementa la proporción de productos intermedios hidrogenados (THDMDBT y HHDMDBT), los cuales no encuentran suficientes sitios activos donde pueden ser desulfurados.

Estos resultados indican que para obtener un catalizador eficiente en HDS de compuestos refractarios del azufre, se debe buscar una relación óptima entre diferentes tipos de sitios activos.

6. Discusión

El estudio y mejoramiento de los catalizadores de hidrodesulfuración se debe a las exigencias que existen actualmente en cuanto al contenido de azufre que deben presentar los combustibles. Una alternativa para lograr tal objetivo consiste en la mejora de los catalizadores usados para este fin.

El presente trabajo está enfocado al estudio comparativo de los diferentes soportes utilizados para la preparación de los catalizadores, así como el efecto del disolvente utilizado. Adicionalmente, una vez seleccionados el disolvente y soporte adecuados, se procedió a variar las cargas de las especies metálicas, con el fin de estudiar su efecto en la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, una de las moléculas más refractarias del azufre.

Para poder evaluar las características de los soportes y catalizadores sintetizados se llevaron a cabo diferentes métodos de caracterización, por medio de los cuales se pudieron conocer sus características físicas y químicas.

De los disolventes utilizados en la preparación de los catalizadores (agua y metanol), se observó que en cuanto a las propiedades texturales existen pequeñas variaciones. Así, el área y porosidad de los catalizadores preparados con metanol fueron ligeramente mayores que de los catalizadores preparados con agua. En la evaluación de la actividad catalítica se vio que el catalizador preparado con metanol produjo una mayor conversión del 4,6-DMDBT. Esto indica que probablemente el metanol disolvió en mayor grado al ácido fosfomolibdo y con ello se obtuvo una mejor dispersión de las fases soportadas.

Después de seleccionar el disolvente adecuado para depositar HPMo, fueron comparados dos soportes mesoestructurados con diferentes propiedades texturales (MCM-41 y SBA-15). De los resultados obtenidos por fisisorción de nitrógeno podemos ver que el material SBA-15 posee mejores propiedades texturales que el soporte MCM-41, es decir, SBA-15 tiene un área específica similar a MCM-41 pero el diámetro de poro y volumen total de poros son significativamente mayores, lo que puede traducirse en una mejor dispersión de las fases activas y consecuentemente en un aumento en el número de sitios activos.

La comparación de los soportes se realizó comparando las propiedades físicas y químicas y la actividad obtenida en los catalizadores sintetizados con MCM-41 y SBA-15. Para ambos catalizadores se usó metanol como disolvente con cargas de 12 % y 3 % de MoO₃ y NiO, respectivamente. El catalizador NiMoP12/SBA-15 obtuvo mejores propiedades texturales que el catalizador NiMoP12/MCM-41(M), tales como; área específica, volumen y diámetro de poros. En cuando a la actividad catalítica, se observó que el catalizador soportado en SBA-15 fue 16 % más activo que el análogo soportado en MCM-41.

Una vez obtenidos los resultados anteriores, se llevó a cabo la variación de las cargas metálicas sobre el soporte SBA-15 usando metanol como disolvente. Como era de esperarse, el aumento en la cantidad de las especies depositadas, condujo a una disminución de las propiedades texturales de los catalizadores. Estas diferencias pueden ser atribuidas el taponamiento que sufrieron los poros debido a la aglomeración de los cristales por el aumento de la carga metálica. Esta aglomeración se confirmó mediante DRX de polvos y DRS donde se observó la formación de MoO₃ cristalino y aumento de su

proporción con el incremento de la carga de las especies metálicas en los catalizadores. Sin embargo, dicha disminución en propiedades como el área específica se debe también en gran medida a que la carga metálica está aumentando con respecto al soporte, de tal manera que en el catalizador NiMoP40/SBA-15 tenemos 50 % de óxidos metálicos con respecto a 50 % de soporte poroso.

Mediante la técnica de DRX, se observó una relación proporcional entre la carga y el tamaño de los cristales, es decir, a mayor carga se obtuvieron cristales de MoO_3 de mayor tamaño. Esto dio como resultado una pérdida en el arreglo hexagonal debido al taponamiento de poros por la aglomeración que experimentan los cristales soportados. Se observó también que al agregar níquel la dispersión de las especies metálicas se ve favorecida, puesto que la cantidad de MoO_3 que quedó fuera de los poros del catalizador fue menor en los catalizadores que contienen Ni.

Los resultados de DRS y TPR nos permitieron saber las características de las fases de MoO_3 y el efecto de la incorporación de níquel. Se encontró con ambos métodos que las fases depositadas corresponden a la fase octaédrica del óxido de molibdeno. Los resultados de TPR indicaron que las especies presentes se reducen entre 400 °C y 450 °C. Este resultado concuerda con la temperatura de sulfuración de los catalizadores (400 °C), por lo cual se espera tener una buena activación de éstos y con ello, el aumento en la cantidad de los sitios activos.

La técnica de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) nos proporciona una idea de las propiedades morfológicas de las especies sulfuradas presentes en el catalizador. Mediante esta técnica se encontró que el aumento de la carga metálica

conduce a un incremento en la aglomeración y grado de apilamiento de las fases cristalinas.

En la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se también se encontró que al incrementar la cantidad de especies metálicas soportadas, se obtiene un aumento en la actividad catalítica. Sin embargo, el incremento de la actividad catalítica no es linealmente proporcional al incremento de la carga de Mo y Ni. Por ejemplo, la conversión de 4,6-DMDBT aumenta de 40 a 60 % a 4 h de reacción, cuando la carga de MoO_3 crece de 12 a 40 %.

En cuanto a la distribución de productos de reacción, se observó que todos los catalizadores favorecen la ruta de hidrogenación (HYD) puesto que se obtuvieron productos en mayor proporción correspondientes a dicha ruta y, a medida que aumenta la cantidad de especies metálicas depositadas esta relación crece debido a la disminución que experimentan el número de sitios activos en los cuales se lleva a cabo la desulfuración directa.

7. Conclusiones

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de catalizadores preparados con ácido fosfomolibdico (HPMo) depositados sobre materiales mesoporosos SBA-15 y MCM-41. La evaluación de la actividad catalítica de la molécula de 4,6-DMDBT fue decisiva para establecer las conclusiones.

En base a los resultados experimentales y a la revisión bibliográfica realizada, se llegó a las conclusiones presentadas a continuación:

- El metanol funciona mejor como disolvente que agua para la preparación de los catalizadores que utilizan ácido fosfomolibdico como fuente de especies oxidadas de Mo que además contienen fósforo, ya que se obtuvo una actividad más alta que la del catalizador preparado con agua. Esto se debe posiblemente a que el metanol disuelve mejor al ácido fosfomolibdico, por lo tanto favorece la dispersión de las especies metálicas.
- El soporte SBA-15 es más adecuado que MCM-41 para la preparación de los catalizadores, debido a que ofrece una mayor área específica, estabilidad térmica y un espesor de pared más grande, y con ello logramos que al momento de impregnar las especies metálicas haya una mejor dispersión de éstas. Con el soporte SBA-15 se observa una disminución menor del grado de ordenamiento de poros después de depositar las fases metálicas que con MCM-41, lo que se debe probablemente a un diámetro de poro mayor en este material.

- La variación en la cantidad de las especies metálicas depositadas produce como consecuencia cambios en las propiedades texturales del catalizador y en la dispersión de éstas. Así, a mayor cantidad de especies depositadas, se tiene una disminución en el área específica y el volumen de poros, debido a la aglomeración que experimentan las especies de Mo y por consiguiente al taponamiento de poros que ocasionan.
- La adición de níquel a los catalizadores produce una mejor dispersión y disminución del tamaño de los aglomerados de las especies metálicas, y por consiguiente una disminución en la temperatura de reducción del MoO_3 , de tal manera que al momento de llevar a cabo la sulfuración del catalizador estemos garantizando que haya una buena activación de éste.
- Asimismo, la conversión del 4,6-DMDBT también se ve favorecida con el aumento de la cantidad de las especies metálicas. No obstante, el aumento de la actividad catalítica no es directamente proporcional al incremento de la carga de las especies metálicas, lo que se debe a aglomeración de especies de Mo con la formación de MoO_3 cristalino (a partir de la carga de 16 % en peso de HPMo).
- La dispersión que presente la fase activa (MoS_2) tiene gran importancia en el comportamiento catalítico del catalizador. Entre más pequeños sean los cristales de MoS_2 , mayor es el número de sitios activos accesibles que presenta el catalizador.

De acuerdo con lo anterior se concluye que la preparación de catalizadores utilizando ácido fosfomolibdico como precursor de la fase activa es una buena alternativa para mejorar los catalizadores comerciales ya existentes. Además, que podemos mejorar su actividad en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT variando la cantidad de las especies metálicas soportadas.

8. Bibliografía.

1. Teh C. Ho, *Catal. Today*, 98 (2004) 3.
2. X. Gao, I. Wachs, *Catal. Today*, 51 (1999) 233.
3. H. Farag, K. Sakanishi, *J. Catal.* 225 (2004) 531.
4. Bataille et al., *J. Catal.* 191 (2000) 409.
5. J. G. Kushmerick, S. A. Kandel, P. Han, J. A. Johnson, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 2980.
6. C. Martin, V. Rives, S. Damyanova and A. Spojakina, *React. Kinet. Catal. Letter*, 54, No. 1 (1995) 203.
7. J. M. Lewis, R. A. Kydd, P. M. Boorman, P. H. van Rhyen, *Appl. Catal. A*, 84 (1992) 103.
8. P. Zeuthen, P. Blom, F. E. Massoth, *Appl. Catal.* 78 (1991) 265.
9. H. Topsøe, S. Clausen, F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, Springer, Berlin, 1996.
10. J. M. Lewis, R. A. Kydd, *J. Catal.* 136 (1992) 478.
11. A. Bielanski, A. Lubanska, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 224 (2004) 179.
12. Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.* 207 (2002) 361.
13. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, 1973.
14. M. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* 98 (1998) 199.
15. Y. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171.
16. C. Marchal-Roch, J.-M. M. Millet, *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry* 4 (2001) 321.
17. G. F. Froment, *Catal. Today*, 98 (2004) 43.

18. J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. Leonowics, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
19. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*, 41 (1998) 207.
20. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309
21. F. Delannay. "Characterization of Heterogeneous Catalysts". Marcel Dekker, Inc., 1984, E. U. A.
22. I. E. Wachs, L. E. Fitzpatrick. "Characterization of Catalytic Materials " Materials Characterization Series, Butterworth-Heinemann, 1992.
23. R. S. Weber, *J. Catal.* 151 (1995) 470.
24. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.
25. S. Braun, L. G. Appel, M. Schmal, *Appl. Surf. Science*, 201 (2002) 227.
26. H. Kosslick, G. Lischke, B. Parltitz, W. Storek, R. Fricke, *Appl. Catal. A: Gen.* 184 (1999) 49.
27. J. M. Herrera Alonso, "Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/MCM-41 modificados con fósforo", Tesis, 2003, UNAM.
28. D. Duayne Whitehursts, T. Isoda , I. Mochida, *Adv. Catal.*, 42 (1998) 345.
29. J. H. Lauritsen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 197 (2001) 1.
30. A. Corma, K. Qiubin, M. Navarro, J. Pérez-Pariente, F. Rey, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2123.

9. Apéndices

APÉNDICE 1

Preparación de los catalizadores

12 % MoO₃

$$0.12 \text{ g MoO}_3 \times \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{144 \text{ g MoO}_3} \times \frac{1 \text{ mol H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}}{12 \text{ mol MoO}_3} \times \frac{1825.28 \text{ g}}{1 \text{ mol H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}} = 0.1267555 \text{ g H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$$

Una vez que se ha fijado % MoO₃ se calcula % de P₂O₅ que tendrá el catalizador:

$$0.1267555 \text{ g H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \times \frac{1 \text{ mol H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}}{1825.28 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol P}_2\text{O}_5}{2 \text{ mol H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}} \times \frac{142 \text{ g P}_2\text{O}_5}{1 \text{ mol P}_2\text{O}_5} = 0.005 \text{ g P}_2\text{O}_5$$

= 0.05 % P₂O₅

3 % NiO

$$0.03 \text{ g NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{75 \text{ g NiO}} \times \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.82 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.116324 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Especies depositadas = 0.12 + 0.005 + 0.03 = 0.155 g

Soporte = 1 - 0.155 = 0.8450 g

Etapa A. Impregnación de MoO₃ y P₂O₅ a partir del ácido fosfomolibdico (HPMo)

Para impregnar 0.8451 g de MCM-41 se requiere conocer el volumen de impregnación, el cual es de 1.8 mL H₂O/g sop.

$$\frac{1.8 \text{ mL H}_2\text{O}}{1.0 \text{ g de MCM - 41}} * 0.8450 \text{ g de MCM - 41} = 1.521 \text{ mL H}_2\text{O}$$

$$20 \text{ mL H}_2\text{O} * \left(\frac{0.1268 \text{ g de HPMo}}{1.521 \text{ mL H}_2\text{O}} \right) = 1.667 \text{ g de HPMo}$$

Etapa B. Impregnación de NiO a partir de Nitrato de Niquel

Del catalizador preparado en la etapa A se tomaron 0.5 g y se impregnó con Ni:

$$0.5 \text{ g} * \left(\frac{0.03 \text{ g de NiO}}{0.97} \right) = 0.01546 \text{ g de NiO a impregnar en 0.5 g de catalizador de la etapa A}$$

$$0.01546 \text{ g NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{75 \text{ g NiO}} \times \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.82 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.0599 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

El volumen de impregnación para el catalizador de la etapa A fue de 1.6 mL H₂O/g cat.

$$\frac{1.6 \text{ mL H}_2\text{O}}{1.0 \text{ g de cat. A}} * 0.5 \text{ g de cat A} = 0.8 \text{ mL H}_2\text{O}$$

$$20 \text{ mL H}_2\text{O} * \left(\frac{0.0599 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{0.8 \text{ mL H}_2\text{O}} \right) = 1.4975 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

El procedimiento anterior se repite para los catalizadores preparados con metanol y para los catalizadores con SBA-15 a diferentes cargas metálicas.

APÉNDICE 2

Tarjetas del Joint Committee of Powder Diffraction Standards

76-1003		Wavelength= 1.54060					
MoO ₃		d(A)	Int	h	k	l	
Molybdenum Oxide		6.9275	371	0	2	0	
		3.8100	760	1	1	0	
		3.4637	366	0	4	0	
Molybdate, syn		3.4397	275	1	2	0	
Rad.: CuKa1λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		3.2611	999*	0	2	1	
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/cor.: 4.75		3.0074	67	1	3	0	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)		2.7030	149	1	0	1	
Ref: Kihlberg, L., Ark. Kerni, 21, 357 (1963)		2.6530	263	1	1	1	
		2.6079	29	1	4	0	
		2.5274	73	0	4	1	
		2.5181	46	1	2	1	
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pbnm (62)		2.3328	84	1	3	1	
a: 3.9628(8) b: 13.855(7) c: 3.6964(3) A: 0.2860 C: 0.2668		2.3091	205	0	6	0	
α: β: γ: Z: 4 mp:		2.2708	131	1	5	0	
Ref: Ibid.		2.1309	74	1	4	1	
		1.9951	18	1	6	0	
		1.9814	77	2	0	0	
		1.9614	84	2	1	0	
Dx: 4.711 Dm: ICSD #: 035076		1.9584	96	0	6	1	
		1.9349	9	1	5	1	
		1.9050	6	2	2	0	
Peak height intensity. Prepared by resublimed at about 1073 K R-factor: 0.044. Mo O3 type. PSC: oP16. See PDF 35-609. Calc. density unusual but tolerable. Structural reference: Kihlberg, L., Ark. Kerni, 21, 357 (1963). Mwt: 143.94. Volume[CD]: 202.95.		1.8482	153	0	2	2	
		1.8208	93	2	3	0	
		1.7857	14	0	2	2	
		1.7707	17	1	7	0	
		1.7557	39	1	6	1	
		1.7326	134	2	1	1	
		1.7326	0	8	0	0	
		1.7198	18	2	4	0	
		1.6933	54	2	2	1	
		1.6628	104	1	1	2	
		1.6334	30	2	3	1	
		1.6306	75	0	4	2	
		1.6280	67	1	2	2	
		1.5969	117	1	7	1	
		1.5869	23	1	8	0	
		1.5746	18	1	3	2	
		1.5682	109	0	8	1	
		1.5593	6	2	4	1	
		1.5079	10	1	4	2	
		1.5037	32	2	6	0	
		1.4774	97	2	5	1	
		1.4582	6	1	8	1	
		1.4429	65	0	6	2	
		1.4334	64	1	5	2	
		1.4003	41	2	7	0	
		1.3928	10	2	6	1	
		1.3855	26	0	10	0	
		1.3558	9	1	6	2	
		1.3515	31	2	0	2	
		1.3451	32	2	1	2	
		1.3377	7	1	9	1	

47-1049		Wavelength= 1.54060					
NiO		d(A)	Int	h	k	l	
Nickel Oxide		2.412	61	1	1	1	
		2.089	100	2	0	0	
		1.4768	35	2	2	0	
Bunsenite, syn		1.2594	13	3	1	1	
Rad.: CuKa1λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		1.205	8	2	2	2	
Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/cor.: 6.15		1.044	4	4	0	0	
Ref: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)		.9583	3	3	3	1	
		.934	7	4	2	0	
Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)							
a: 4.1771(8) b: c: A: C:							
α: β: γ: Z: 4 mp:							
Ref: Ibid.							
Dx: 6.808 Dm: SS/FOM: F ₈ = 259(.0039, 8)							
ω: η: 2.27 σ: Sign: 2V:							
Ref: Winchell, Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 58 (1964)							
Color: Green							
Sample obtained from J.T. Baker Chemical Corporation.							
CAS #: 1313-99-1. Sample annealed for 72 hours at 1100 C.							
Average relative standard deviation in intensity of the 5 strongest reflections for 3 specimen mounts = 1.1%.							
Validated by calculated pattern. Cl Na type. Halite Group, oxide Subgroup. Silicon used as an internal stand. PSC: cF8.							
To replace 4-835. Optical data reference: Winchell, Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 58 (1964).							
Structural reference: Winchell, Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 58 (1964). Mwt 74.70. Volume[CD]: 72.88.							

APÉNDICE 3**Cálculo del tamaño de cristal de MoO₃**

Este parámetro fue calculado con la ecuación de Scherrer, la cual establece una relación entre el diámetro promedio de los cristales D, y la anchura de las líneas de difracción. La ecuación es la siguiente:

$$D = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos\theta} * 57.3$$

$$\beta = B - b$$

Donde:

$$K = 0.9$$

$$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$$

B = Ancho del pico a la mitad de la altura

$$b = 0.12$$

θ = Posición angular correspondiente al máximo de la señal de difracción.

K y b son características de cada equipo.

Ejemplo:

Cálculo del tamaño de cristal para el catalizador MoP16/SBA-15 para la señal correspondiente a 25.67° en 2 θ y con un ancho a la mitad de la altura del pico de 0.2212.

$$D = \frac{0.9 * 1.5406 * 57.3}{(0.2212 - 0.12) * \cos 12.8375} \approx 805 \text{ \AA}$$

APÉNDICE 4

Cálculo de las Energías de Borde

El primer punto para el cálculo de la energía de borde es transformar los termogramas $F(R)$ vs λ a otros del tipo $[F(R) \times hv]^2$ vs hv , donde $F(R)$ es la función de Kubelka-Munk para una muestra de grosor infinitesimal y hv es la energía del fotón incidente.

- hv se refiere a la energía de borde:

$$E = hv = h \frac{c}{\lambda}$$

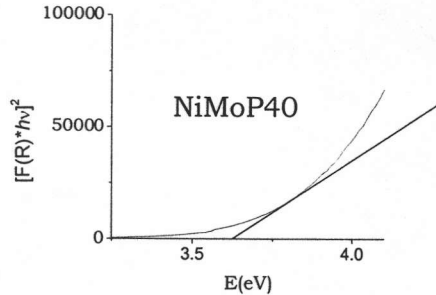
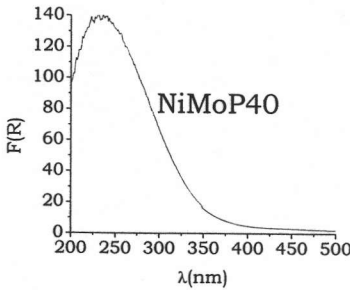
$$h = \text{cte. de planck} = 6.625 \times 10^{-34} \text{ Js} = 4.14 \times 10^{-15} \text{ eVs}$$

$$(1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J})$$

$$c = 300000 \text{ km/s} = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

- Sustituyendo:

$$E = \frac{(4.14 \times 10^{-15} \text{ eVs}) * (3 \times 10^8 \text{ m/s})}{\lambda * 10^{-9} \text{ m}} = \frac{1242.18 \text{ eV}}{\lambda(\text{nm})} = hv$$



Como se observa la energía de borde para el catalizador NiMoP40 fue de 3.6 eV.