



Caracterización y Evaluación de Catalizadores
Ni/SBA-15,
Sintetizados por Depósito-precipitación

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS
P R E S E N T A
IQ. RODOLFO GÓMEZ REYNOSO



TUTOR:

Dr. JORGE F. RAMÍREZ SOLÍS

MÉXICO, D.F.

2005



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado

Presidente Dr. José Manuel Saniger Blesa.

Vocal Dr. Héctor Rubén Nares Ochoa.

Secretario Dra. Julia Aguilar Pliego.

Primer Suplente Dr. Pedro Roquero Tejeda.

Segundo suplente Dr. Rafael Herrera Nájera.

Sitio donde se desarrolló el tema:

UNICAT, Unidad de Investigación en Catálisis
Laboratorio 225 conjunto E, Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química
UNAM

Tutor de tesis



Jorge Fernando Ramírez Solís.



Expreso sincera gratitud:

A mis padres León Gómez & Teresa Reynoso, a mis hermanos Nol, Coco, Isa, Van, Yeyu, Lalo, Isaías y Rodrigo por el apoyo que en incontables ocasiones me han proporcionado.

A Anais agradezco su incondicional apoyo.

Agradezco:



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

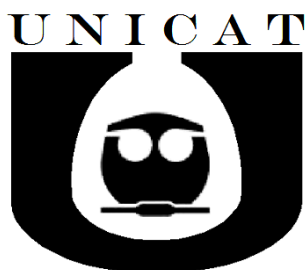
A la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO por la oportunidad que me ha dado de prepararme.

Al Dr. Ramírez por su contribución como asesor en el presente trabajo de tesis y por los apoyos otorgados.

Al Dr. Nares por el apoyo durante la síntesis del material SBA-15 y preparación de los catalizadores.

A los miembros del jurado Dr. Saniger, Dr. Nares, Dra. Aguilar, Dr. Roquero y Dr. Herrera por las observaciones y comentarios que sirvieron para mejorar este trabajo.

Al Dr. Javier Audry por su ayuda durante la redacción del trabajo de tesis.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

A la Dra. Aída Gutiérrez, Q. Cecilia Salcedo e IQ. Iván Puentes por las caracterizaciones de FTIR, DRX y HRTEM respectivamente.

A los compañeros de la UNICAT por su ayuda durante la realización del trabajo experimental.



INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO.

Al programa FIES-IMP por el apoyo financiero.

CONTENIDO.

	Página
RESUMEN	1
1 INTRODUCCIÓN.	3
1.1 ANTECEDENTES.	3
1.1.1 CATALIZADORES DE HIDROGENACIÓN.	3
1.1.2 CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL SBA-15.	4
1.1.3 MÉTODOS DE IMPREGNACION DE CATALIZADORES.	5
1.1.4 ESTRUCTURA DE LAS FASES DE NÍQUEL DEPOSITADAS EN SOPORTES DE SÍLICE.	6
1.1.5 DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN DE NÍQUEL SOBRE SBA-15 ^[15]	8
1.2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.	11
1.2.1 HIPÓTESIS.	11
1.2.2 OBJETIVO.	11
1.2.3 OBJETIVOS PARTICULARES.	11
2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.	12
2.1 SÍNTESIS.	12
2.1.1 SÍNTESIS DEL MATERIAL SBA-15.	12
2.1.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Ni/SBA-15.	13

2.2 CARACTERIZACIÓN.	14
2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	14
2.2.2 PROPIEDADES TEXTURALES.	15
2.2.3 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.	16
2.2.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	16
2.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.	17
2.2.6 CONTENIDO DE NÍQUEL.	18
2.2.7 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES Ni/SBA-15.	18
3 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	19
3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL SBA-15.	19
3.1.1 SÍNTESIS DE SBA-15.	19
3.1.2 PROPIEDADES TEXTURALES.	19
3.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	21
3.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.	23
3.1.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL SBA-15	25
3.2 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Ni/SBA-15.	25
3.2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Ni/SBA-15.	25
3.2.2 PROPIEDADES TEXTURALES.	27
3.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	31
3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.	35
3.2.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.	38
3.2.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.	40
3.2.7 DISPERSIÓN METÁLICA.	43

3.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES Ni/SBA-15.	44
3.3.1 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA.	44
3.3.2 HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO.	45
3.3.3 ACTIVIDAD HIDROGENANTE DE LOS CATALIZADORES Ni/SBA-15.	48
3.3.4 ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES Ni/SBA-15 (10.3) Y Ni/MCM-41 (12.3) EN LA HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO ^[34] .	52
4 CONCLUSIONES.	54
BIBLIOGRAFÍA.	55
APÉNDICE 1. NÍQUEL EN CATALIZADORES (IMP-QA-206).	I
APÉNDICE 2. MOLES DE NÍQUEL QUE SE DEPOSITARON SOBRE EL SOPORTE SBA-15	IV
APÉNDICE 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO CON CATALIZADORES Ni/SBA-15.	VI
APÉNDICE 4. CÁLCULO DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS K_i .	VIII

RESUMEN.

La síntesis de catalizadores metálicos con alta área superficial, alta carga metálica y dispersión metálica homogénea es de gran interés en el ámbito industrial. Dos de los métodos más usados para depositar partículas metálicas sobre un soporte son intercambio iónico e impregnación. Con el método de intercambio iónico se obtienen catalizadores que presentan dispersión metálica homogénea pero la carga metálica que se puede soportar esta limitada por la capacidad de intercambio del soporte. Con el método de impregnación se pueden obtener catalizadores con alta carga metálica pero normalmente el tamaño de partícula metálica es grande debido a que las interacciones metal-soporte son débiles. Muchos métodos y estrategias se han diseñado para sintetizar catalizadores con alta carga metálica y alta dispersión de partículas metálicas^[1-10]. En el caso de catalizadores soportados sobre estructuras de SiO₂, el método de depósito-precipitación, desarrollado por Geus^[11-13] y ampliamente estudiado por Burattin y colaboradores^[14-17], permite obtener catalizadores con alta carga y alta dispersión metálica. Este método se ha aplicado a catalizadores Ni/SiO₂^[14-17], Ni/H β -zeolita^[18,19] y Ni/MCM-41^[19]. El método de depósito-precipitación se basa en la precipitación de níquel (II) sobre la superficie de sílice mediante la basificación lenta y homogénea de una disolución acuosa, que contiene al precursor metálico y al soporte, por medio de la hidrólisis de urea a 90°C. Una característica importante del método de depósito-precipitación es que la fuente de silicio para la formación de una de las principales fases depositadas, 1:1 filosilicato de níquel, es el soporte mismo, que se consume gradualmente durante el proceso de depósito-precipitación. En catalizadores Ni/SiO₂ la naturaleza de la fase depositada se determina por el tiempo de depósito-precipitación y por el área superficial del soporte^[14-17, 19].

Los materiales mesoporosos como SBA-15^[20] cuentan con características texturales interesantes que los hacen atractivos para el desarrollo de mejores catalizadores soportados sobre materiales basados en sílice.

En el presente trabajo de tesis se intentan aprovechar las propiedades texturales del material SBA-15 y las ventajas que ofrece el método de depósito-precipitación para sintetizar catalizadores de níquel, soportado en SBA-15, que tenga alta carga metálica y dispersión homogénea de partículas metálicas, para dar como resultado un catalizador

activo en la hidrogenación de compuestos aromáticos. Con estos fines se sintetizaron cuatro catalizadores Ni/SBA-15 con tiempo de depósito-precipitación de 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 *horas*, correspondientes a 08.80, 11.98, 15.31 y 18.83 % en peso de níquel, los cuales fueron caracterizados por difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, reducción a temperatura programada, espectroscopia de infrarrojo y microscopia electrónica de alta resolución para determinar las características texturales, estructurales y de dispersión del soporte y de los catalizadores. Los catalizadores fueron evaluados por medio de hidrogenación de naftaleno.

La actividad hidrogenante del catalizador Ni/SBA-15 2.0 h d-p se comparó con la actividad hidrogenante de un catalizador de Ni/MCM-41 sintetizado también por depósito-precipitación y con carga metálica similar, el resultado de esta comparación fue que el catalizador soportado en SBA-15 presentó mayor actividad en la hidrogenación de naftaleno y tetralina.

1 INTRODUCCIÓN.

1.1 ANTECEDENTES.

1.1.1 CATALIZADORES DE HIDROGENACIÓN.

En la industria de refinación del petróleo, la concentración de compuestos aromáticos en el diesel provoca problemas en la ignición por lo que la disminución en la concentración de estos compuestos incrementa el número de cetano y reduce la emisión de partículas sólidas totales. En el caso de la gasolina, aunque la presencia de aromáticos en ella incrementan el número de octano el contenido de aromáticos esta limitado a 20-25 % volumen.

Los catalizadores más eficientes para disminuir el contenido de compuestos poliaromáticos son aquellos catalizadores cuya fase activa es un metal de transición (Pt, Pd, Ni). La búsqueda de una solución al problema de la contaminación causada por la emisión de gases a la atmósfera, ha motivado la formulación de combustibles cada vez más limpios con cantidades menores de elementos contaminantes como lo son el plomo, azufre, nitrógeno, compuestos aromáticos, entre otros. Por lo anterior, los procesos de hidrotreatmento como: hidrodeshidrosulfuración, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidroxigenación e hidrodeshidrometalización han alcanzado una mayor importancia dentro del refinamiento del petróleo.

La hidrogenación de aromáticos mono y polinucleares permite obtener una gran variedad de productos industriales (alimenticios, farmacéuticos y cosméticos). En la refinación de destilados intermedios, la reducción en la cantidad de aromáticos mejora las propiedades de ignición (índice de cetano) y el punto de humo de diesel, lo que contribuye notablemente a reducir la emisión de partículas sólidas a la atmósfera. Reducir la cantidad de compuestos aromáticos en la turbosina mejora el rendimiento de parafinas lineales, utilizadas como materia prima en la fabricación de detergentes biodegradables. La

concentración de compuestos aromáticos en gasolina y diesel cada vez esta más limitada, en los países escandinavos la normatividad de compuestos aromáticos es de 20% y 5% en volumen respectivamente, en California USA la concentración máxima de aromáticos en diesel de 10% Vol. Para obtener bajas concentraciones de aromáticos en el diesel se requieren esquemas de refinación con tecnologías de proceso y mejores catalizadores. En la gasolina los aromáticos contribuyen al numero de octano de investigación (RON) sin embargo, su concentración está limitada entre 20 y 25 % Vol. Para lograr la especificación se requiere reformular gasolinas con corriente provenientes de unidades de isomerización, alquilación, MTBE y TAME para diluir los aromáticos y preservar el octano carretero.

El tipo de catalizadores empleados en la hidrogenación de compuestos aromáticos de los cortes industriales del petróleo esta en función de la concertación de azufre y nitrógeno presente en el corte. Tradicionalmente se emplean catalizadores sulfurados de metales de transición como NiMo, NiW o CoMo soportados en alúmina y en zeolitas. Se ha reportado que el uso de zeolitas es muy conveniente para reacciones de hidrogenación de aromáticos en los destilados medios ligeros, además de ser muy tolerantes a la presencia de sulfuros. En la siguiente secuencia de los metales soportados en alúmina: NiW > NiMo > CoMo > CoW para la reacción de hidrogenación se encuentra que los catalizadores NiW y NiMo son los más empleados para reducir por hidrotratamiento los niveles de azufre, nitrógeno y aromáticos en las fracciones de petróleo.

En la industria de los alimentos los catalizadores de hidrogenación son de gran importancia. Las moléculas de grasas animales y aceites vegetales contienen largas cadenas hidrocarbonadas. En los aceites vegetales, estas cadenas son poliinsaturadas (tienen varios dobles enlaces). Por otra parte, las grasas sólidas generalmente contienen pocos dobles enlaces o a veces ninguno. Un aceite vegetal puede convertirse en una sustancia de consistencia más sólida por hidrogenación parcial de los dobles enlaces. El proceso de conversión de aceites líquidos en grasas sólidas mediante esta técnica se llama endurecimiento. Al ser hidrogenados los productos poliinsaturados pueden ser más saludables. El aceite de cacahuate parcialmente hidrogenado se usa para hacer mantequilla, y los aceites de maíz o de cartamo parcialmente hidrogenados se usan en la margarina.

1.1.2 CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL SBA-15.

El descubrimiento reciente de los materiales SBA-15^[20,21] ha abierto nuevas posibilidades para el desarrollo de mejores catalizadores soportados sobre materiales basados en sílice. El material SBA-15 presenta arreglo hexagonal de poros, es una estructura estable y bien definida conformada únicamente por óxido de silicio. Las características más importantes del material SBA-15 son: su gran área específica de 800-1000m²/g, espesor de pared de 31-64Å y porosidad variable de 50-360Å.

1.1.3 MÉTODOS DE IMPREGNACION DE CATALIZADORES.

En el método de impregnación sin interacción, el soporte se humedece con una disolución acuosa del precursor metálico. El volumen de la disolución es el mismo que el volumen poroso del soporte, posteriormente el catalizador se seca, el secado lleva a la cristalización del precursor metálico sobre la superficie porosa del soporte; las interacciones entre la fase activa metálica y el soporte son débiles esto ocasiona que una parte importante de la fase activa pueda ser removida con un lavado.

Método de impregnación con interacción. En este tipo de impregnación el soporte es impregnado con exceso de la disolución que contiene al precursor metálico, la suspensión se mantiene en agitación durante cierto tiempo (20 horas). Durante este tiempo una parte de los iones en disolución se depositan en la superficie del óxido a través de un proceso de intercambio iónico o adsorción específica. Posteriormente la suspensión se filtra, el filtrado es lavado y secado. La impregnación con interacción permite obtener entidades iónicas metálicas ancladas con una distribución más uniforme. El principal inconveniente de éste método de impregnación es la baja carga metálica que se puede depositar (5 % en peso) debido a que se limita la concentración de iones adsorbidos y a la adsorción específica que se realiza en los grupos hidroxilo del soporte.

Método de intercambio iónico. Consiste en reemplazar los iones fijos sobre la superficie del sólido por iones contenidos en una fuente externa. El método intercambio iónico se realiza con exceso de la disolución acuosa que contiene al precursor metálico. Con el método intercambio iónico se logra dispersión metálica homogénea y tamaño de partículas pequeñas, las interacciones metal-soporte son fuertes^[1] por lo que la distribución y tamaño promedio de partícula no son afectados durante la etapa de activación catalítica, la desventaja que presenta el método es que la cantidad de metal que se puede depositar esta limitada por la capacidad de intercambio del óxido y por las características de la solución de intercambio.

Método de precipitación. En este método los precursores iónicos de sales metálicas se disocian en una disolución acuosa que contiene al soporte en suspensión, a través de un agente de precipitación, que se mezcla en la fase líquida, así se promueve la formación de un precipitado en los poros del soporte y en el seno de la disolución. En este caso la dispersión de la fase iónica soportada no es homogénea. Después de la activación de los catalizadores sintetizados con este método las partículas de metal sobre la superficie son menos uniformes que las obtenidas por impregnación de una sal metálica.

El método de coprecipitación. Este método se diferencia de los métodos anteriores por el uso de un precursor soluble del soporte. Los precursores de silicatos o aluminatos son colocados en disolución con los precursores iónicos del metal, la adición de un agente de precipitación (Na_2CO_3) conduce entonces a la formación de un precipitado. La coprecipitación proporciona una excelente dispersión metálica, ya que hay un contacto íntimo entre las partículas del soporte y la fase metálica precipitada. En el caso, en el que los productos de solubilidades diferentes constituyan el coprecipitante, la coprecipitación

se lleva a cabo con una segregación de fases más o menos pronunciadas lo que conduce a una dispersión no homogénea de las partículas metálicas después de la reducción.

Método de Depósito-Precipitación. Consiste en hacer precipitar los precursores de una sal metálica en disolución sobre la superficie de un soporte poroso, el incremento gradual del pH de una disolución ácida, que contiene al soporte en suspensión, evita que los iones precipiten en la disolución o en las bocas de los poros del soporte. Este método permite depositar altas cargas metálicas, 30% a 40% en peso, sobre soportes óxidos como SiO_2 ^[1] y Al_2O_3 ^[1], la dispersión metálica es homogénea y el tamaño de partícula es pequeño, en algunos casos similares a los obtenidos por intercambio iónico. En el caso de soportes de sílice con níquel la interacción soporte-metal es fuerte, evitando la sinterización de las partículas metálicas.

1.1.4 ESTRUCTURA DE LAS FASES DE NÍQUEL DEPOSITADAS EN SOPORTES DE SÍLICE.

La formación de silicatos laminares sobre la superficie del soporte se postuló en base a los resultados de varias técnicas de caracterización. TPR muestra las fuertes interacciones metal-soporte. Microscopia electrónica de transmisión confirma la presencia de fases de hidrosilicatos laminares. Difracción de rayos X corrobora la presencia de hidrosilicatos de níquel. Espectroscopia de infrarrojo, de acuerdo a la aparición de bandas características de los grupos hidroxilo, confirma la presencia de filosilicato de níquel. De acuerdo con estos estudios se acepta que para catalizadores de níquel soportado en sílice y preparados por depósito-precipitación las fases de níquel que se pueden encontrar en los catalizadores son:

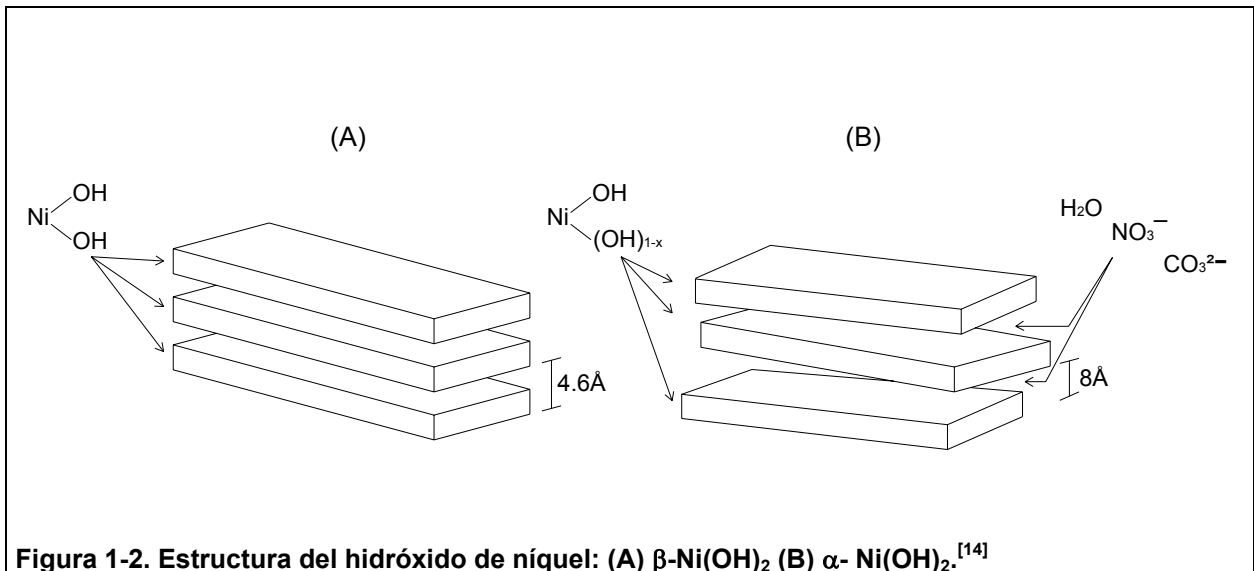
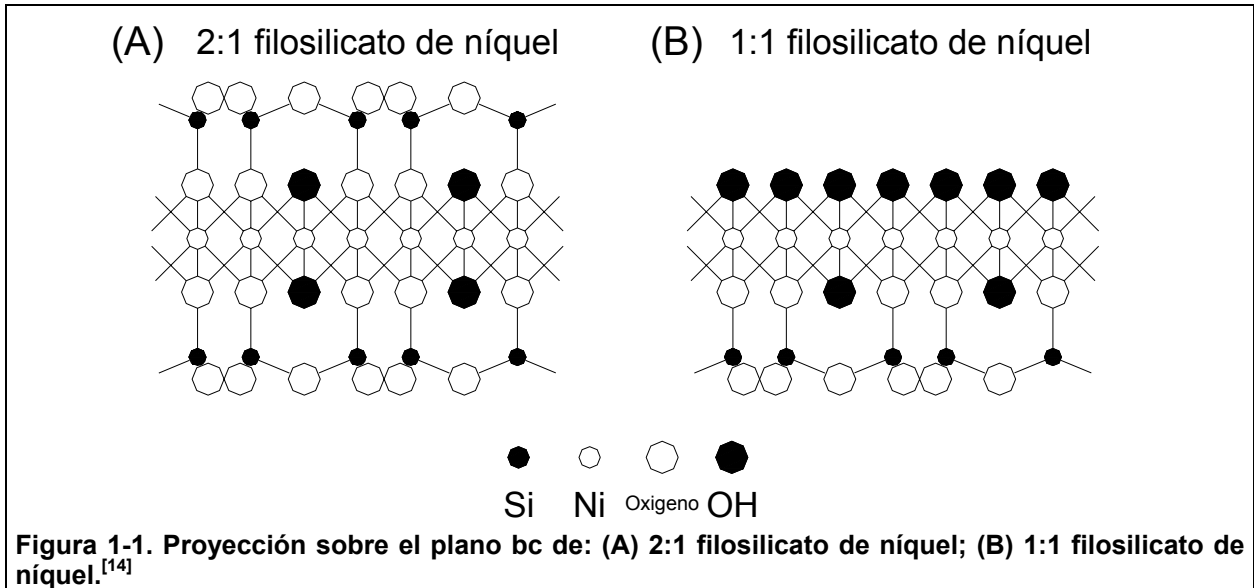
- ◆ 2:1 filosilicato de níquel también llamado níquel talco, tiene fórmula estructural $\text{Si}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, cuando está bien cristalizado.
- ◆ 1:1 filosilicato de níquel o nepouite tiene fórmula estructural $\text{Si}_2\text{Ni}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$.

La fase 1:1 filosilicato de níquel, como se muestra en la Figura 1-1(A), está formada por hojas tipo brucita que contienen níquel (II) en coordinación octaédrica y una capa de unidades SiO_4 en coordinación tetraédrica. La fase 2:1 filosilicato de níquel, mostrada en la Figura 1-1(B), está constituida por dos capas de unidades SiO_4 en coordinación tetraédrica entre ellas se encuentra una capa tipo brucita de níquel (II) en coordinación octaédrica.

El $\text{Ni}(\text{OH})_2$ también forma compuestos laminares, los cuales están constituidos por capas de brucita con níquel (II) en coordinación octaédrica con grupos OH estructurales. Dependiendo del arreglo de las capas, dos tipos de estructuras se pueden formar:

- ◆ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ muestra estructura tridimensional la cual consiste en un arreglo de capas tipo brucita (plano 00l) con $d(001)$ espacio basal de 4.6 Å. (Figura 1-2(A))
- ◆ $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, también llamado hidróxido de níquel turbostrático, muestra una estructura bidimensional debido a que esta formado por apilamientos

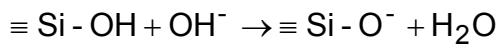
desordenados de capas tipo brucita que están separadas por aniones. El espacio basal depende de la naturaleza de los aniones intercalados (nitratos, carbonatos: $d(001) \approx 8\text{\AA}$, acetatos: $d(001) \approx 9\text{\AA}$), los cuales balancean la carga de las capas no estequiométricas $(\text{Ni}(\text{OH})_{2-x})$.^[14] (Figura 1-2(B))



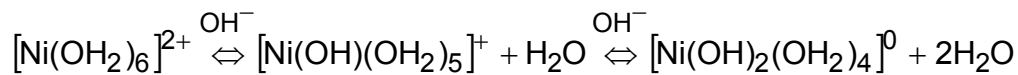
1.1.5 DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN DE NÍQUEL SOBRE SBA-15^[15]

Al inicio de la basificación de la disolución, la sílice es cargada negativamente y muestra capacidad de intercambio de cationes a $\text{pH} > \text{IEP}$ 2 (Ecuación 1-1). Como una consecuencia, la primera etapa de la depósito-precipitación es probablemente la adsorción electrostática de hexa-acuo complejos de Ni(II) sobre el soporte de sílice (etapa 1 de la Figura 1-4). Los hexa-acuo complejos de Ni(II) están en equilibrio con $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^+$ y $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$ (Ecuación 1-2 y etapa 2 de la Figura 1-4). Los acuo-hidroxo complejos Ni(II) cercanos a la superficie de sílice puede reaccionar con los grupos silanoles mediante adsorción hidrolítica (etapa 3 de la Figura 1-4).

Ecuación 1-1

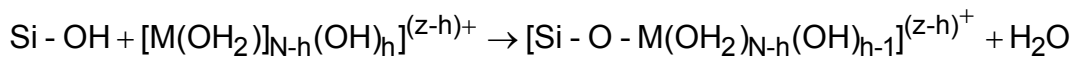


Ecuación 1-2



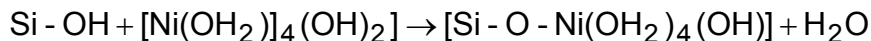
De acuerdo con Marcilly y Franck,^[22] cuando complejos acuo-metálicos son hidrolizados y forman complejos acuo-hidroxo u oxo-hidroxo en medio básico (Ecuación 1-2), la adsorción hidrolítica puede ocurrir sobre el soporte.

Ecuación 1-3



De acuerdo con estos autores^[22], esta reacción es de la misma naturaleza que las reacciones de condensación que ocurren durante la precipitación de hidróxido. Solamente precursores sin carga pueden formar una fase sólida mediante reacciones de condensación.

Ecuación 1-4

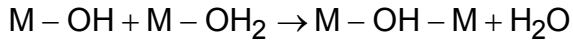


Puede notarse que la adsorción hidrolítica es una reacción de heterocondensación.

Los complejos hidroxo-aquo de Ni(II) puede reaccionar por medio de reacción de olación (Ecuación 1-5) y formar una capa octaédrica de brucita Ni(II) pegada a la superficie de sílice (etapa 4 de la Figura 1-4). Esta capa de brucita pegada a la sílice puede ser considerada como una hoja de 1:1 filosilicato de níquel (Figura 1-1A) en la interfase soporte-solución. Mientras tanto, la sílice comienza a disolverse (Figura 1-3) y el ácido silícico es liberado en la disolución (etapas 5 y 6 de la Figura 1-4). En este punto, dos

aspectos pueden suceder, dependiendo de la cantidad de Si(OH)_4 producido, que depende del área superficial de la sílice y el tiempo de depósito-precipitación.

Ecuación 1-5



Para sílice de alta área superficial ($>400\text{m}^2/\text{g}$), la disolución es cinéticamente favorecida a causa de la gran interfase soporte-solución. La cantidad de especies silíceas es suficiente para reaccionar con los complejos de níquel en disolución por medio de reacciones de heterocondensación y formar monómeros Si-O-Ni (etapa 7 de la Figura 1-4). La polimerización adicional para formar capas de 1:1 filosilicato de níquel (etapa 8 de la Figura 1-4) y crecimiento sobre la capa de brucita Ni(II) pegada a la sílice conducen a la formación de 1:1 filosilicato de níquel soportado.

La solubilidad de sílice de baja área superficial ($<300\text{m}^2/\text{g}$) es menor y su rapidez de disolución es más lenta a causa de la menor interfase soporte-disolución. Por lo tanto, la cantidad de Si(OH)_4 es baja al inicio de la depósito-precipitación.

Por lo tanto, la reacción de heterocondensación de Si-O-Ni es una reacción menor, y la reacción de olación entre complejos de $\text{Ni(OH)}_2(\text{OH}_2)_4$ se favorece (Ecuación 1-5 y etapa 9 de la Figura 1-4). La polimerización adicional para formar capas de brucita las Ni(II) (etapa 10 de la Figura 1-4) y crecimiento sobre la capa de brucita Ni(II) pegada a la sílice conduce la formación de hidróxido de níquel soportado.

Puede notarse que la capa de brucita Ni(II) pegada a la sílice actúa como los núcleos para el crecimiento de 1:1 filosilicato de níquel soportado o níquel hidróxido soportado.

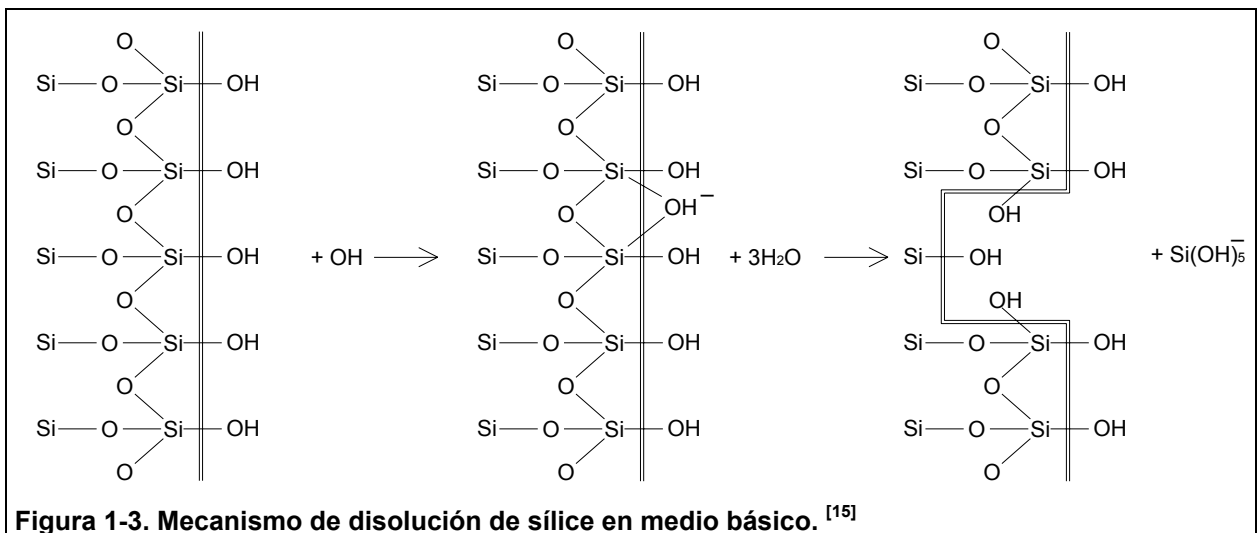


Figura 1-3. Mecanismo de disolución de sílice en medio básico. [15]

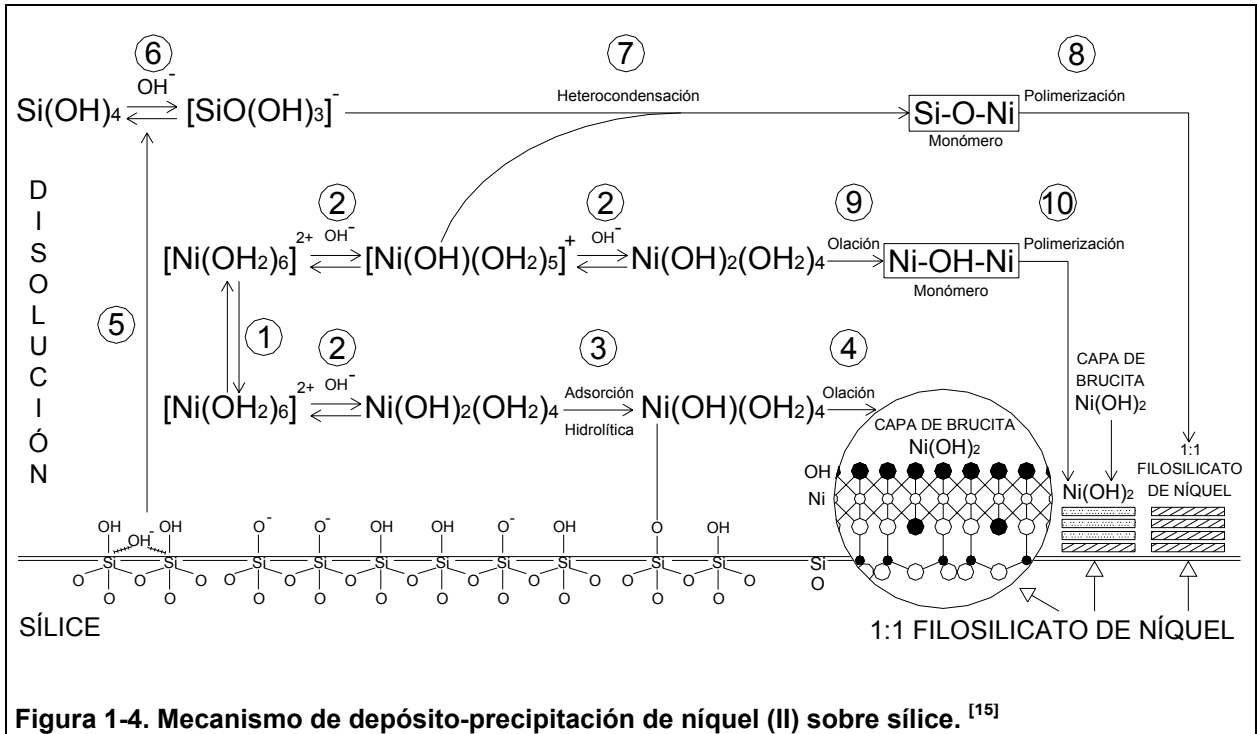


Figura 1-4. Mecanismo de depósito-precipitación de níquel (II) sobre sílice. [15]

1.2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

1.2.1 HIPÓTESIS.

Debido al espesor de pared que presenta el material SBA-15 (40Å - 60Å) se espera lograr depositar, por el método de depósito-precipitación, cantidades considerables de níquel preservando el orden en el arreglo hexagonal de poros del soporte SBA-15, dando como resultado catalizadores Ni/SBA-15 con alta carga metálica (>10% en peso de níquel), dispersión homogénea de partículas metálicas y que presenten actividad en la hidrogenación de naftaleno y tetralina.

1.2.2 OBJETIVO.

- ⊕ Obtener, por el método depósito-precipitación, catalizadores de níquel soportado en SBA-15 que presenten alta carga metálica (10% – 20% en peso de níquel), dispersión homogénea de partículas metálicas y con actividad catalítica en la hidrogenación de naftaleno y tetralina.

1.2.3 OBJETIVOS PARTICULARES.

- ⊕ Sintetizar y caracterizar el material SBA-15.
- ⊕ Obtener, por el método depósito-precipitación, catalizadores Ni/SBA-15 con tiempos de depósito-precipitación de 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 horas.
- ⊕ Caracterizar los catalizadores Ni/SBA-15
- ⊕ Determinar las fases de níquel que se forman en la superficie del soporte.
- ⊕ Determinar la estabilidad del soporte con la carga metálica.
- ⊕ Determinar la dispersión de las partículas metálicas de níquel sobre el soporte.
- ⊕ Evaluar la actividad hidrogenante de los catalizadores Ni/SBA-15.

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En esta sección se explica la síntesis del material SBA-15 y de los catalizadores Ni/SBA-15, así como las técnicas de caracterización que se emplearon para determinar las características texturales, estructurales y de dispersión del material SBA-15 y de los catalizadores Ni/SBA-15.

2.1 SÍNTESIS.

2.1.1 SÍNTESIS DEL MATERIAL SBA-15.

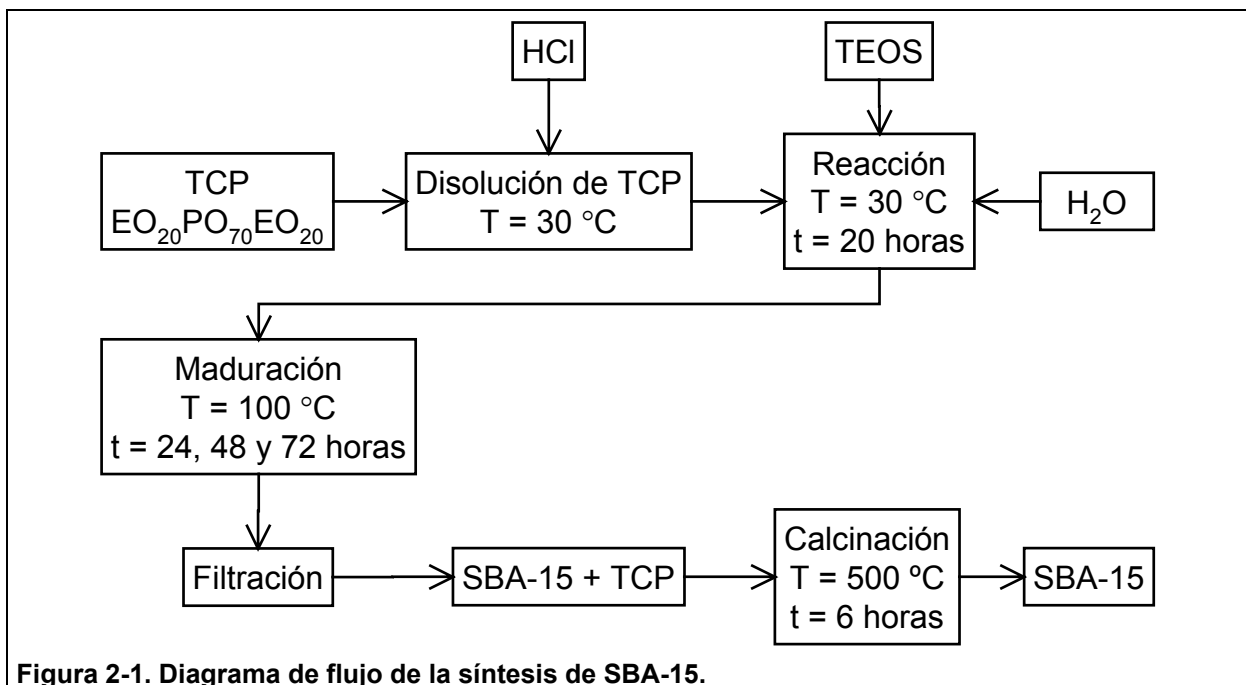
El material SBA-15 fue sintetizado en medio ácido usando como precursor de sílice tetraetil ortosilicato y como agente director de estructura un copolímero de tres bloques (polióxido de etileno–polióxido de propileno–polióxido de etileno, $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$), utilizando la metodología diseñada por Stucky.^[20]

Los reactivos empleados para sintetizar el material SBA-15 fueron:

- | | |
|-----------------------------------|------------------|
| ◆ 4.0g de $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ | TCP |
| ◆ 80.0g de ácido clorhídrico 2M | HCl |
| ◆ 20.0g de agua destilada | H ₂ O |
| ◆ 8.8g de Tetraetil ortosilicato | TEOS |

En la Figura 2-1 se muestra el diagrama de flujo para la síntesis del material SBA-15. El agente director de estructura (TCP) se disolvió en HCl y con agitación magnética, una vez que la mezcla se homogeneizó se adicionaron al mismo tiempo, en dos buretas, H₂O y TEOS con rapidez de 20ml/min. y 12ml/min. respectivamente. A partir de la adición de TEOS la mezcla se dejó agitando durante 20 horas a temperatura de 30°C. La mezcla de reacción que resultó se dejó madurar a temperatura de 100°C dentro de un autoclave con recubrimiento de teflón. El sólido de color blanco que se obtuvo fue filtrado y lavado repetidas veces con un litro de agua destilada, posteriormente fue llevado a una estufa de secado en la que se mantuvo a temperatura de 100°C durante 24 horas.

Para retirar el agente director de estructura, el sólido de color blanco se calcinó llevándolo de temperatura ambiente a 200°C con rapidez de calentamiento de $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ manteniendo la temperatura en 200°C durante cuatro horas posteriormente se incrementó la temperatura de 200°C a 500°C con rapidez de calentamiento de $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$., durante seis horas se mantuvo la temperatura en 500°C , posteriormente se dejó enfriar.



2.1.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Ni/SBA-15.

Los reactivos empleados en la síntesis fueron:

- 250ml de disolución 0.14M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y 0.02M de HNO_3 .
- 6.3g de $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.
- 1.9g de SBA-15.

Los catalizadores Ni/SBA-15 fueron preparados de acuerdo al siguiente procedimiento (Figura 2-2).

La disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3$ se dividió en dos partes, una parte de 40ml fue usada para disolver a temperatura ambiente los 6.3g de urea y a los 210ml restantes se usaron para formar una suspensión con 1.9g de SBA-15. La suspensión fue hecha a temperatura constante de 70°C en un recipiente con agitación magnética durante 30 minutos, posteriormente se agregó la urea disuelta a la suspensión, incrementando en ese instante la temperatura hasta 90°C para promover la hidrólisis de urea y generar los iones

OH^- en disolución, iniciándose así el proceso de depósito-precipitación de níquel sobre SBA-15. Se sintetizaron cuatro catalizadores con tiempo de depósito-precipitación de 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 horas. Al término de estos tiempos cada suspensión fue enfriada a 15°C , el sólido de color verde se filtró y se lavó en tres ocasiones con 20ml de agua a 50°C , posteriormente las muestras fueron filtradas y llevadas a una estufa de secado en la que se conservaron a temperatura de 100°C durante 24 horas.

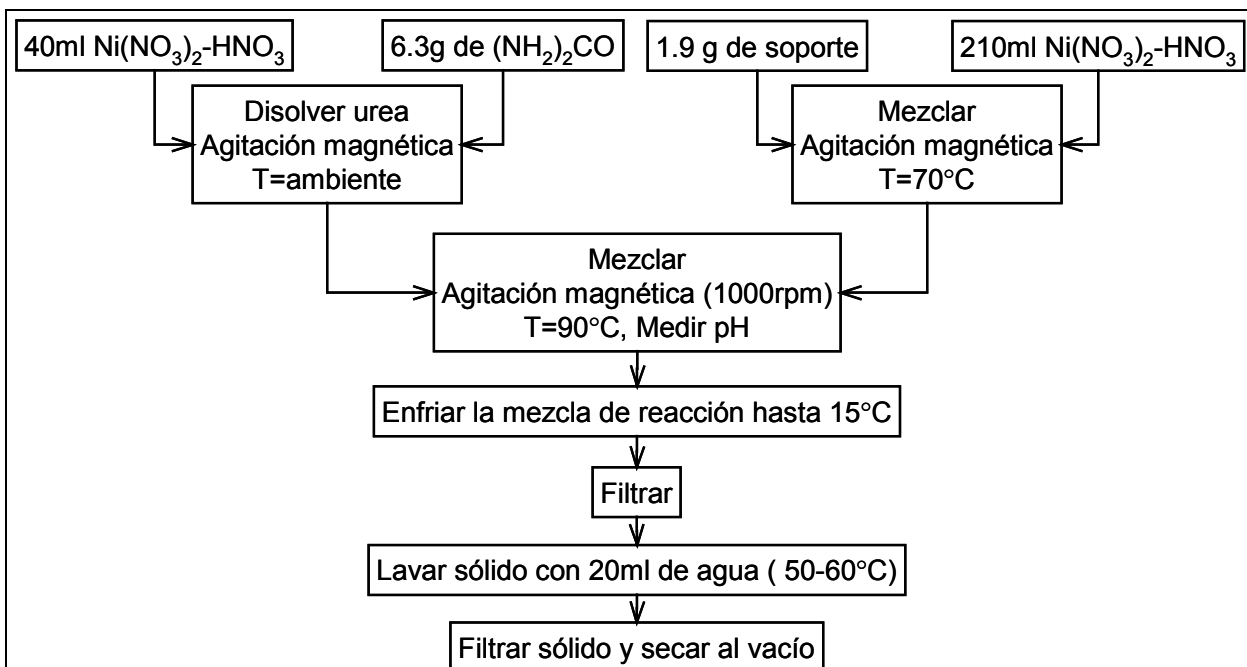


Figura 2-2 diagrama de flujo de la síntesis de catalizadores Ni/SBA-15.

2.2 CARACTERIZACIÓN.

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización con la que se pueden identificar estructuras cristalógicas. Todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Puesto que aun los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfieran constructivamente sería más pequeña, sino existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal está dada por la expresión de Bragg. (Ecuación 1-2)

Ecuación 2-1

$$2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta = n \cdot \lambda$$

Esta ecuación permite conocer el ángulo de difracción θ_{hkl} en términos de la longitud de onda (λ) y la distancia interplanar d_{hkl} de la familia de planos hkl

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

Las muestras SBA-15 y Ni/SBA-15 fueron caracterizadas por difracción de rayos X en ángulo bajo ($0-6^\circ$) y en todo el intervalo ($5-70^\circ$); Los difractogramas de las muestras SBA-15 se realizaron en un difractómetro Phillips modelo 1050/25 usando una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) y rapidez de goniómetro para los espectros en ángulo bajo de $1^\circ(2\theta)/\text{min.}$ y para los espectros obtenidos en todo el intervalo de $2^\circ(2\theta)/\text{min.}$

2.2.2 PROPIEDADES TEXTURALES.

Una característica textural de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico es el área superficial. Cuando el área superficial se divide por la masa del catalizador, se le nombra área específica. El cálculo del área específica para materiales sólidos se realiza a partir del volumen del gas adsorbido que corresponde a una capa monomolecular. El punto de partida del método es una isoterma de adsorción física de un gas sobre el sólido. La interpretación de los resultados experimentales en el trazo de la isoterma se realiza generalmente a través del procedimiento ideado por Brunauer, Emmet y Teller (método de BET). Este método se lleva a cabo adsorbiendo una molécula sonda como la de nitrógeno sobre el sólido recién activado (desgasificado) con el fin de lograr la saturación en la superficie y el llenado de todos los poros, de manera tal que se llegue a la construcción de la isoterma de adsorción, generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera. El estudio detallado de la isoterma es una tarea fundamental para comprender las propiedades texturales del catalizador. No todos los sólidos tienen la misma textura y comportamiento, y es por ello que reflejan diferentes

formas de isotermas de adsorción. Los sólidos se clasifican en microporos ($d < 20\text{Å}$), mesoporos ($20\text{Å} < d < 500\text{Å}$) y macroporos ($d > 500\text{Å}$) según la IUPAC [24].

El área superficial, volumen de poros y distribución de diámetros de poros de las muestras SBA-15 y Ni/SBA-15 se midieron por fisisorción de nitrógeno, a -195°C , y con el método de BET en un analizador Micromeritics modelo ASAP 2000. Las muestras se pretrataron a $500\mu\text{m}$ de Hg y 275°C durante 3 horas.

2.2.3 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

La reducción a temperatura programada es una técnica desarrollada para caracterizar químicamente a catalizadores con cierto contenido metálico permitiendo conocer el grado y dificultad de reducción de las especies metálicas presentes en el catalizador.

La técnica consiste en reducir el metal en estado oxidado mediante calentamiento y un gas reductor como lo es el hidrógeno. El cambio en la concentración de hidrógeno durante la reducción es registrado por un detector colocado corriente abajo del reactor. Los valores de temperatura y consumo de hidrógeno, al ser graficados generan el termograma, que es una serie de picos cuya posición, forma, temperatura máxima de reducción, área bajo la curva y resolución de los picos de reducción determinan la naturaleza y concentración de las especies químicas reducibles presentes en el catalizador, así como la fuerza de interacción entre el metal y el soporte.

Los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo automático de caracterización de catalizadores ISRI-RIG-100. El pretratamiento consistió en calentar el catalizador con rapidez de $7^\circ\text{C}/\text{min}$. de temperatura ambiente a 200°C durante 2 horas. La reducción a temperatura programada se realizó, en un reactor de cuarzo, colocando 0.125g de catalizador en una corriente de H_2/Ar (48% vol. H_2) con flujo de $25\text{ml}/\text{min}$. y calentando de temperatura ambiente a 1000°C con rapidez de $7^\circ\text{C}/\text{min}$. El efluente gaseoso fue pasado a través de una trampa zeocell a 100°C para remover el agua producida durante la reducción. La señal se registró mediante un detector de conductividad térmica durante la etapa de reducción.

2.2.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La espectroscopia de infrarrojo está basada en la absorción de una radiación infrarroja que causa en las muestras una transición de un estado de vibración a otro de mayor energía vibracional. Por lo que el espectro de infrarrojo es un conjunto de bandas de absorción cuya intensidad y frecuencia proporcionan información de la estructura y el enlace de una molécula. El níquel soportado en sílice al formar una unión química o interacción con los grupos hidroxilo, causaría un cambio en la frecuencia de vibración de los enlaces Si-O del soporte. Estos cambios vibracionales producidos por la nueva

configuración del nivel energético serán responsables de la aparición de nuevas bandas de absorción o perturbaciones en el espectro de infrarrojo.

El espectro de infrarrojo de un compuesto, es una representación gráfica de longitud de onda, frecuencia o número de onda, de una pequeña porción del espectro electromagnético, % de *transmitancia* o absorbancia. La absorción de la radiación a una longitud de onda dada, origina un descenso en el %*T*, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico, también llamado banda de absorción.

La caracterización de espectroscopia de infrarrojo se realizó en un equipo Nicolet Magna IR 760 con resolución de 4cm^{-1} y 100 barridos por espectro. Se formaron pastillas con 9mg de cada muestra y se uso KBr con dilución de 1:100. Las pastillas fueron colocadas en un porta muestra de cuarzo, el cual a su vez se colocó en una celda de cuarzo conectada a un sistema de alto vacío (10^{-5}torr) con ventanas de bromuro de potasio, los espectros fueron registrados a temperatura ambiente.

2.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

La microscopía electrónica es una poderosa herramienta para observar el orden y desorden estructural de los materiales. Por ello, el microscopio electrónico se ha convertido a lo largo de las últimas décadas en una de las herramientas estándar para la caracterización de los rasgos micro estructurales de los mismos.

El diseño del microscopio electrónico de transmisión TEM, es similar al de un microscopio óptico convencional gracias a la naturaleza ondulatoria del electrón. Un TEM típico funciona a un voltaje constante de 100keV , el haz de electrones tiene una longitud de onda monocromática λ de $3.7 \times 10^{-3}\text{nm}$, la cual es cinco ordenes de magnitud más pequeña que la longitud de onda de la luz visible. Esto resulta en que detalles estructurales significativamente más pequeños pueden ser resueltos con el TEM. Ampliaciones de $100,000\times$ se obtiene rutinariamente con el TEM, que corresponden a resoluciones de 1nm .

En TEM la imagen es el resultado del contraste de difracción. La muestra se orienta de manera que parte del haz sea transmitido y parte difractado. Cualquier variación local de la regularidad cristalina causará que una fracción diferente de la intensidad del haz sea difractada hacia fuera, provocando una variación en la oscuridad de la imagen proyectada sobre una pantalla de visualización situada en la base del microscopio.

Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores secos y reducidos fueron realizadas en un microscopio JEOL JEM-2010 operado a 200keV .

2.2.6 CONTENIDO DE NÍQUEL.

La carga metálica de níquel, contenida en cada catalizador, se determinó mediante titulación colorimétrica con EDTA de la muestra previamente tratada y disuelta, como indicador se utilizó Murexide^[25]. El procedimiento se describe en el Apéndice 1.

2.2.7 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES Ni/SBA-15.

Los catalizadores Ni/SBA-15 se activaron calcinándolos y posteriormente reduciéndolos. La calcinación se realizó en un reactor de cuarzo, en corriente de oxígeno y con flujo de *30ml/min.*, se calentaron con rapidez de *1°C/min.* de temperatura ambiente a *450°C* durante cinco horas, posteriormente se enfriaron en corriente de nitrógeno hasta temperatura ambiente, la reducción se efectuó en corriente de hidrógeno con flujo de *50ml/min.*, se calentó de temperatura ambiente a *500°C* con rapidez de *1°C/min.* durante seis horas y posteriormente se enfriaron a temperatura ambiente en corriente de nitrógeno.

La evaluación catalítica fue hecha con la reacción de hidrogenación de naftaleno. La reacción se realizó en un reactor batch con volumen de *300ml*, las condiciones de reacción fueron *200°C*, *60 kg/cm²* y rapidez de agitación de *1000 rpm*. En el reactor se colocaron *6g* de naftaleno disuelto en *34g* de n-decano, la masa de níquel fue de *0.0092g*. Las muestras de reacción se tomaron cada *15* minutos y se analizaron en un cromatógrafo Hewlett Packard, serie 6869, equipado con una columna capilar de *50m*. El programa de calentamiento para el análisis de los productos de reacción volumen de inyección *2μl*, temperatura inicial *140°C* hold *12 min.*, rampa *20°C/min*, hold *24min* temperatura final *220°C*.

3 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección se analizan y discuten los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización que se emplearon para conocer las propiedades texturales y de dispersión del material SBA-15 y de los catalizadores Ni/SBA-15, así como de la actividad hidrogenante de los catalizadores Ni/SBA-15.

3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL SBA-15.

3.1.1 SÍNTESIS DE SBA-15.

con la finalidad de obtener material SBA-15 que presentara arreglo hexagonal de poros homogéneo y espesor de pared que permitiera la depósito-precipitación de una cantidad considerable de níquel (hasta 20% *en peso*), sin que se perdiera el orden en el arreglo hexagonal de poros fueron sintetizadas tres muestras de SBA-15 con tiempo de maduración de 24, 48 y 72 horas las cuales fueron etiquetadas como SBA-15 24h, SBA-15 48h y SBA-15 72h respectivamente,

3.1.2 PROPIEDADES TEXTURALES.

En la Tabla 3-1 se presentan los valores de área específica y diámetro de poro de las muestras SBA-15 24h, SBA-15 48h y SBA-15 72h. El área específica y diámetro de poro son valores típicos que presenta el material SBA-15^[20]. Se observa que a mayor tiempo de maduración el diámetro de poro se incrementa y el área superficial disminuye.

Tabla 3-1. Propiedades texturales de SBA-15.

Muestra	Área superficial [m ² /g]	Diámetro de poro BJH [Å]
SBA-15 24h	843.6029	52.70
SBA-15 48h	759.5012	55.95
SBA-15 72h	753.6241	56.63

En la Figura 3-1(A) se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras SBA-15 24h, SBA-15 48h y SBA-15 72h.

El material SBA-15 presenta una isoterma con tres etapas:

- ◆ Incremento lento en el volumen adsorbido a baja presión relativa $\approx (0.0097 - 0.0988)$, que corresponde a la formación de la monocapa de nitrógeno sobre la superficie del sólido.
- ◆ Cambio pronunciado del volumen adsorbido a presión relativa media $\approx (0.6028 - 0.8012)$, lo cual indica la condensación capilar de nitrógeno dentro de los poros.
- ◆ Incremento ligero del volumen adsorbido a presión relativa alta $\approx (0.8012 - 1.0)$, que corresponde con la adsorción de nitrógeno en multicapas sobre la superficie del sólido.^[20]

La forma de las isotermas de las muestras SBA-15 24h, SBA-15 48h y SBA-15 72h corresponde al tipo IV, clasificación IUPAC^[24], con histéresis del tipo H1, características de materiales mesoporosos que presentan canales cilíndricos rectos y arreglo de poros hexagonal. En la Figura 3-1(A) se puede observar que en las muestras SBA-15 48h y SBA-15 72h el ciclo de histéresis inicia a mayor presión relativa que en la muestra SBA-15 24h esto indica que el material SBA-14 madurado mas de 48 horas tiene mayor orden en el arreglo hexagonal de los poros.

En la Figura 3-1(B) se muestra la distribución de tamaño de poro de las muestras SBA-15 24h, SBA-15 48h y SBA-15 72h, se observa que las muestras maduras a 48 y 72 horas presentan una distribución unimodal bien definida por un pico máximo, por lo que se puede suponer que el tamaño de poro es uniforme, no lo es así para la muestra SBA-15 24h que no tiene un máximo bien definido esto indica que la muestra madurada con 24 horas tiene menor orden en el arreglo hexagonal de los poros.

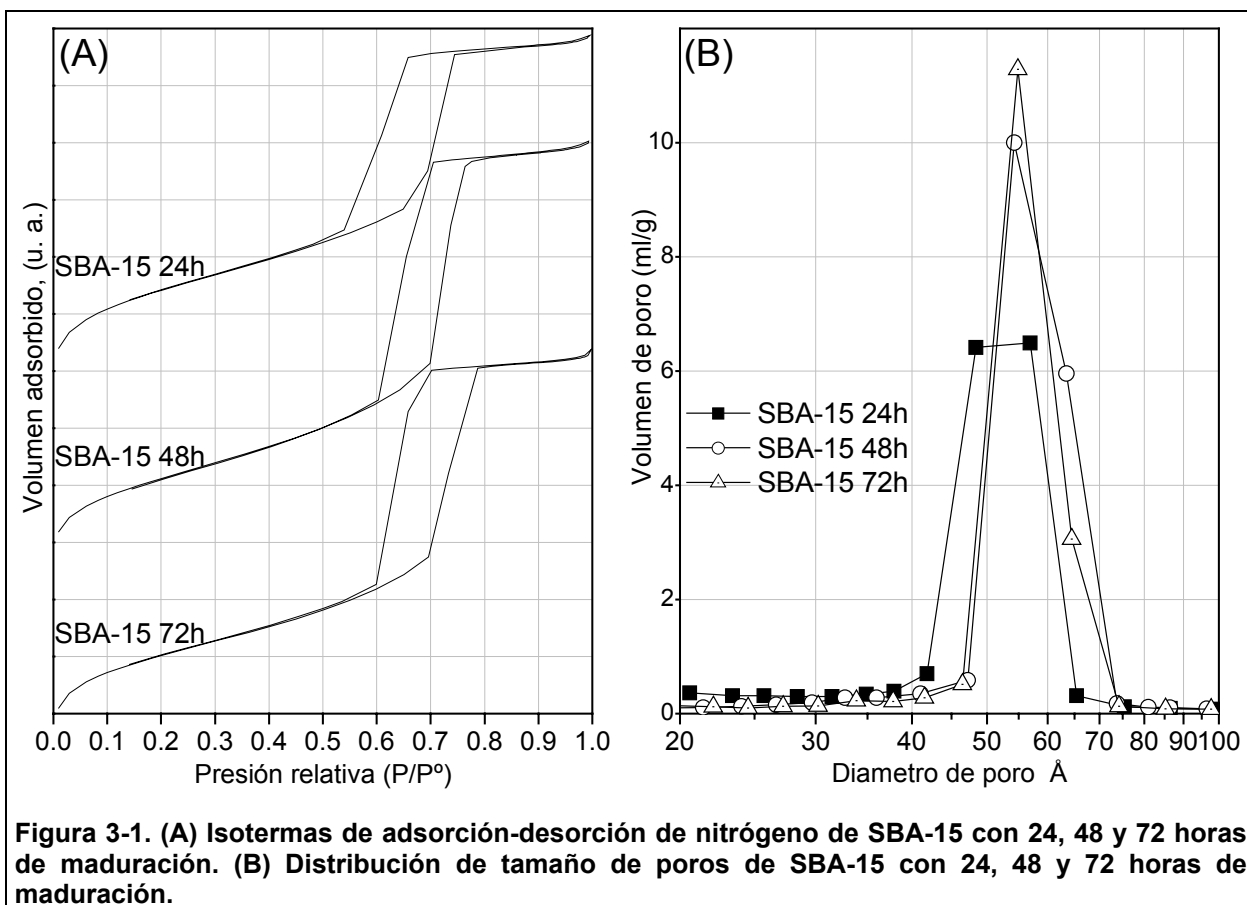


Figura 3-1. (A) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de SBA-15 con 24, 48 y 72 horas de maduración. (B) Distribución de tamaño de poros de SBA-15 con 24, 48 y 72 horas de maduración.

3.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

DRX es una técnica de caracterización con la que se puede probar que un material mesoporoso ordenado ha sido sintetizado exitosamente. El patrón de difracción de rayos X característico de estructuras mesoporosas con ordenamiento hexagonal de poros presenta tres a siete picos de reflexión asociados a los planos hkl (100), (110), (200), (210), (300), (220) y (310).

En la Figura 3-2 se pueden observar los difractogramas de las muestras SBA-15 24h, SBA-15 48h y SBA-15 72h, en cada uno de los tres difractogramas se observan:

- ◆ Un pico de difracción intenso y bien definido en $2\theta \approx 1^\circ$ atribuible a la reflexión (100).
- ◆ Un pico en $2\theta \approx 1.65^\circ$ asociado a la reflexión (110).
- ◆ Un pico en $2\theta \approx 1.85^\circ$ asociado a la reflexión (200).

Las reflexiones (110) y (200) de las muestras SBA-15 48h y SBA-15 72h tienen más intensidad que las de la muestra SBA-15 24h. La mayor definición e intensidad de las reflexiones (110) y (200) indica mayor orden del arreglo hexagonal de los poros. Las reflexiones (210) (300), (220) y (310) no se distinguen en el difractograma.

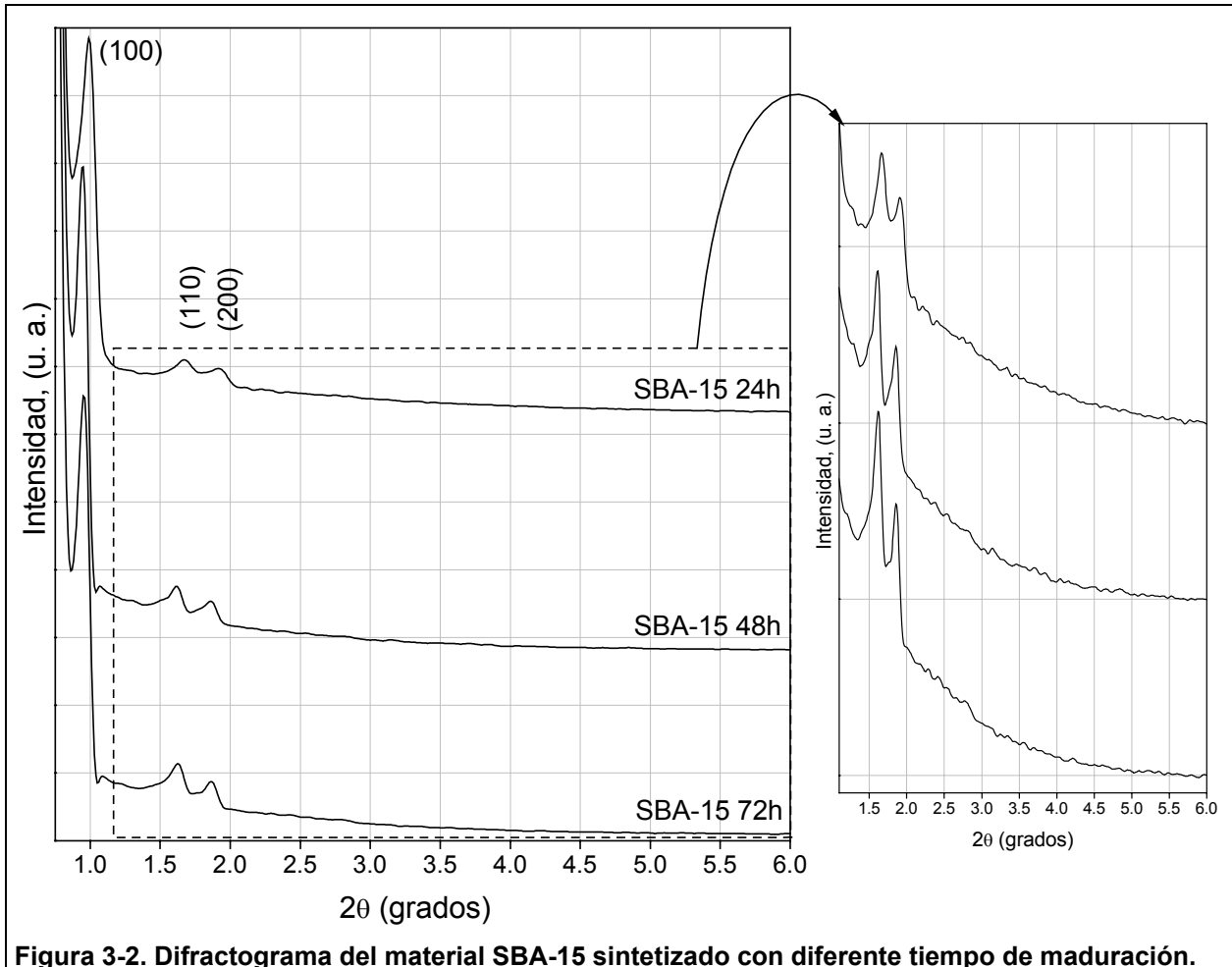


Figura 3-2. Difractograma del material SBA-15 sintetizado con diferente tiempo de maduración.

El espesor de pared de las muestras SBA-15 es un factor clave en la síntesis por depósito-precipitación de catalizadores, debido a que durante la síntesis de los catalizadores la superficie de sílice se erosiona para formar ácido silícico, es decir el espesor de pared del soporte se reduce.

El espesor de pared de las muestras SBA-15 se calculó con la Ecuación 3-1, con los datos de difracción de rayos X y la distribución de diámetro de poro. El espesor de pared resulta de restar el diámetro de poro (el valor máximo en la distribución de diámetro de poro) al parámetro de red, los resultados se muestran en la Tabla 3-2. El espesor de pared de las muestras SBA-15 48h y SBA-15 72h es mayor que el de la muestra SBA-15 24h.

Ecuación 3-1

$$E = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} - d_{poro}$$

Tabla 3-2. Resultados de difracción de rayos X del material SBA-15 sintetizado con diferentes tiempos de maduración.

Tiempo de maduración [horas]	d(100) [Å]	Celda unitaria [Å]	Diámetro de poro [Å]	Espesor de pared [Å]
24	89.16	102.95	56.90	46.05
48	93.90	108.43	54.27	54.16
72	93.53	108.00	54.90	53.10

3.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

La principal ventaja del uso de ésta técnica de caracterización es la observación directa del sólido a analizar, en el caso de materiales sólidos mesoporosos ordenados como lo es SBA-15, ésta es una técnica de caracterización que puede confirmar el arreglo hexagonal de poros.

En la Figura 3-3 se muestra una micrografía de la muestra SBA-15 48h, en la cual se observa de forma clara el arreglo hexagonal de poros característico del material SBA-15. También se confirman los valores del diámetro de poro ($\approx 49.68\text{Å}$) y espesor de pared ($\approx 54.97\text{Å}$) que se calcularon con los datos de DRX y distribución de tamaño de poro.

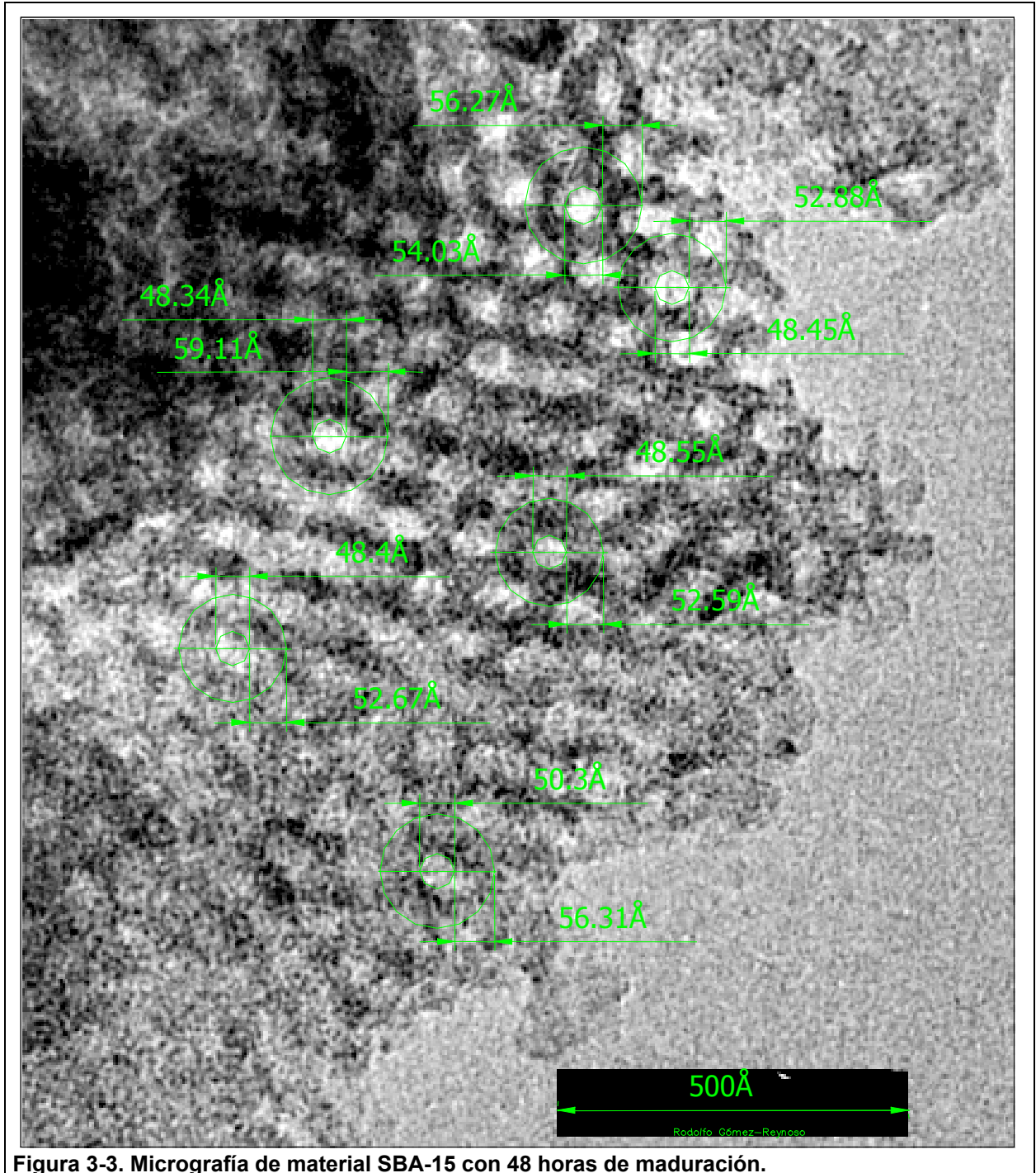


Figura 3-3. Micrografía de material SBA-15 con 48 horas de maduración.

3.1.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL SBA-15

Las tres muestras SBA-15 sintetizadas presentan picos de difracción bien definidos, pero la muestra madurada por 48 horas presenta picos de difracción más intensos, lo que nos indica que tiene mayor orden en el arreglo hexagonal de poros. Con respecto al espesor de pared la muestra sintetizada con 48 horas de maduración presenta paredes más gruesas esto fue corroborado por la imagen TEM, en ella se aprecia en forma clara el arreglo hexagonal de poros, el diámetro de los poros y el espesor de pared.

Con base en los resultados de caracterización de los materiales SBA-15 se eligió para sintetizar catalizadores Ni/SBA-15 el material SBA-15 sintetizado con tiempo de maduración de *48 horas*.

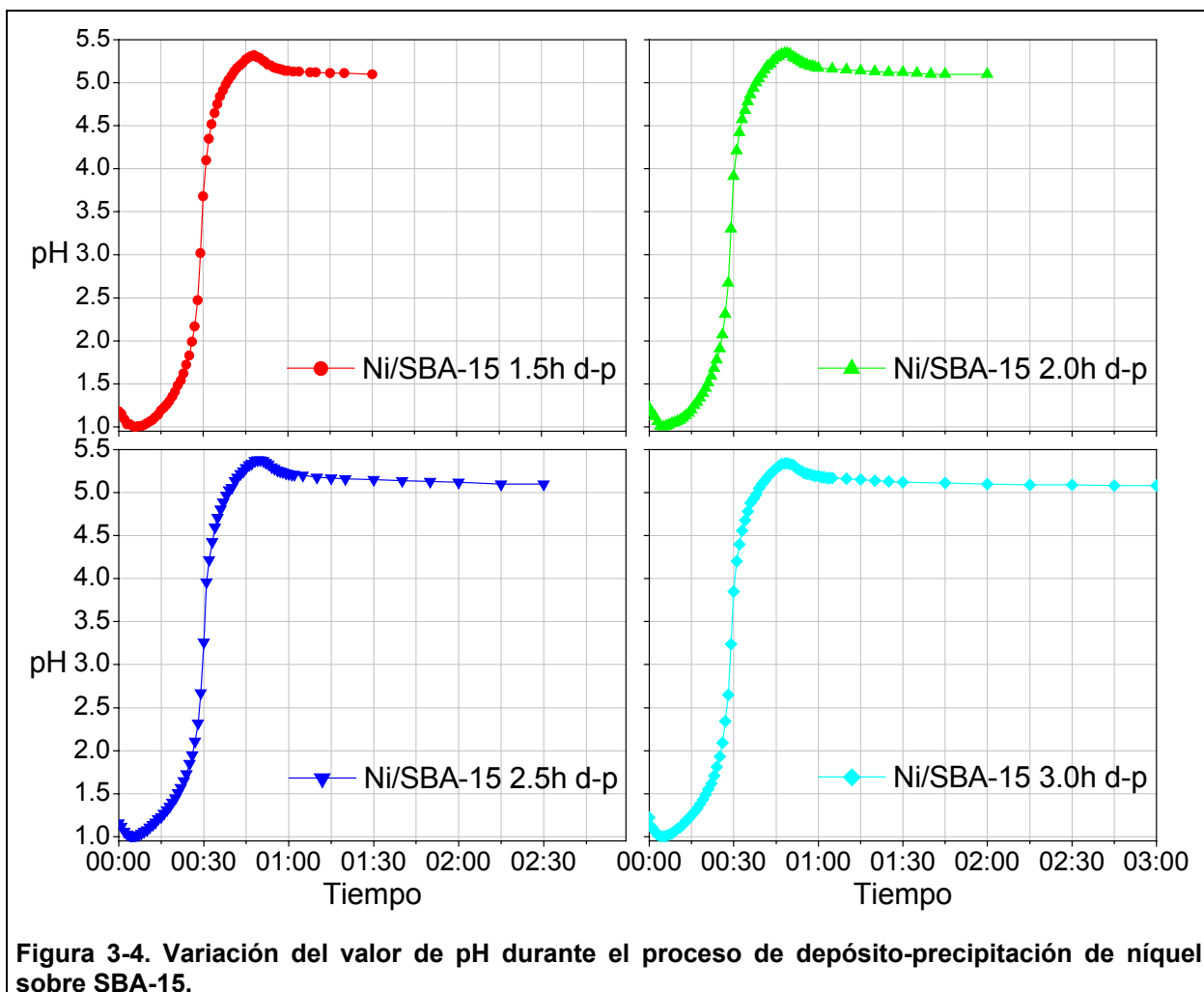
3.2 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Ni/SBA-15.

3.2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Ni/SBA-15.

En el presente trabajo de tesis se sintetizaron cuatro catalizadores Ni/SBA-15 con tiempo de depósito-precipitación de *1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 horas*, los cuales fueron etiquetados como Ni/SBA-15 1.5h, Ni/SBA-15 2.0h, Ni/SBA-15 2.5h y Ni/SBA-15 3.0h.

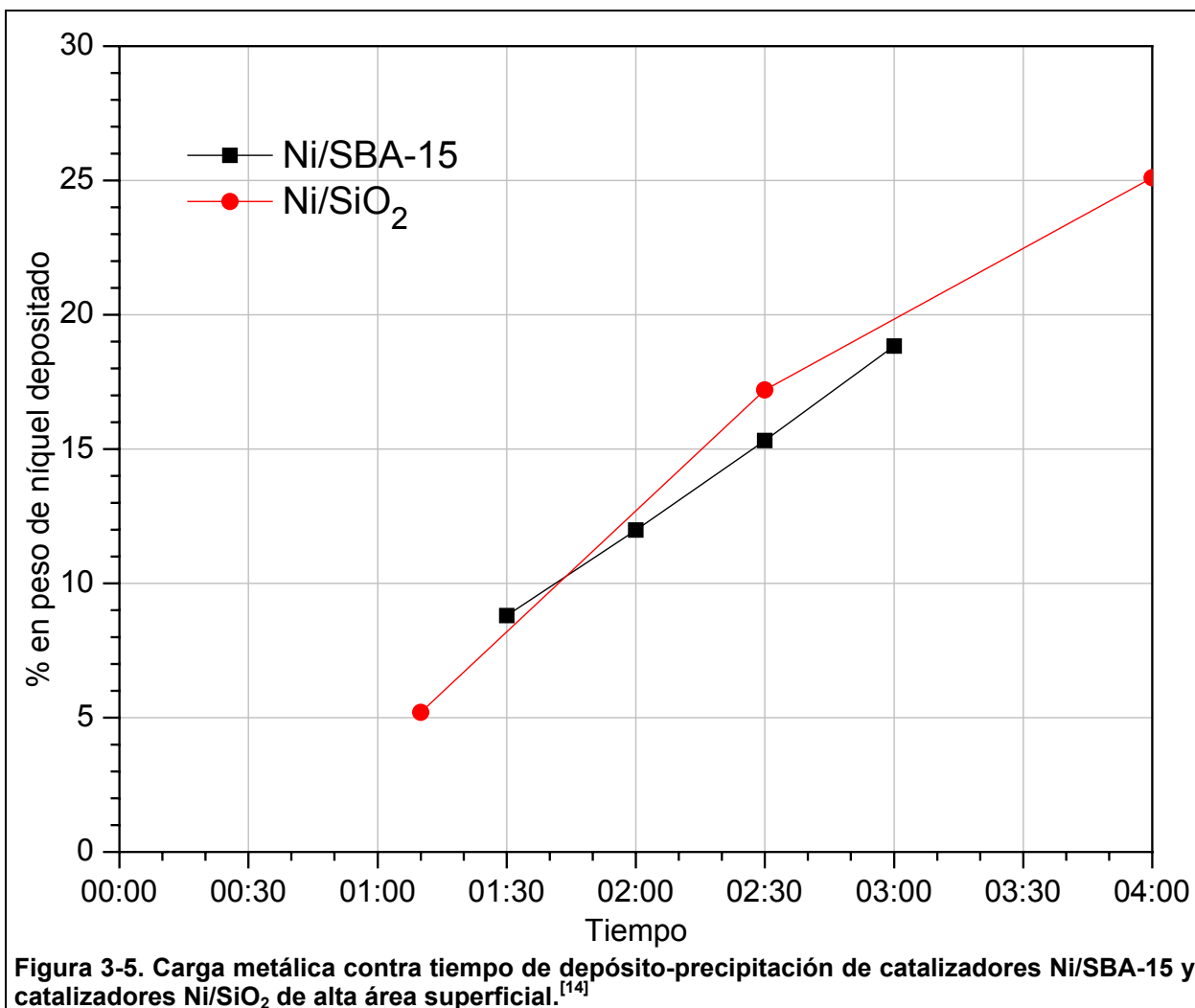
En la Figura 3-4 se muestran los cambios en el valor de pH durante el proceso de depósito-precipitación de níquel sobre SBA-15, Las curvas que se obtuvieron son similares a las reportadas para depósito-precipitación de níquel sobre zeolita H β ^[18] y níquel sobre sílice.^[14]

Al inicio del proceso de depósito-precipitación se observa un incremento rápido en el valor de pH, el cual es causado por la formación de iones OH⁻ que se producen al hidrolizarse la urea a temperatura de *90 °C*, posteriormente se llega a un valor máximo (pH = *5.4*), en este instante se forma un núcleo crítico de precipitado que fácilmente se disuelve con la agitación, en este punto la rapidez de consumo de iones OH⁻ (el consumo de iones OH⁻ ocurre por la dilución de la pared de sílice que genera ácido silícico Figura 1-1) es momentáneamente mayor que la generación de OH⁻ lo que ocasiona una disminución en el valor de pH, hasta que llega a un valor en el cual se estabiliza (pH = *5.1*), en este punto la rapidez de consumo de iones OH⁻ es igual a la rapidez de producción de iones OH⁻ por la formación de un núcleo estable.



La carga metálica de níquel, depositado en los catalizadores del presente estudio, se determinó mediante titulación colorimétrica con EDTA (Apéndice 1). El contenido de níquel fue 08.80%, 11.98%, 15.31% y 18.83% en peso de níquel equivalentes a 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 horas de depósito-precipitación.

En la Figura 3-5 se muestra un grafico de tiempo de depósito-precipitación contra carga metálica, en ella se grafican los resultados de catalizadores de níquel depositado sobre SBA-15 y los datos obtenidos por Burattin para catalizadores de níquel soportados sobre sílice de alta área superficial. La carga de níquel y tiempo de depósito-precipitación de níquel sobre SBA-15 son similares a los reportados por Burattin.^[14]



3.2.2 PROPIEDADES TEXTURALES.

La Figura 3-6 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores Ni/SBA-15 secos, se observa que a medida que aumenta la cantidad de níquel depositado el ciclo de histéresis se alarga (la rama de desorción converge con la rama de adsorción a menores valores de presión relativa) este comportamiento es característico de la desorción súbita de nitrógeno en estructuras laminares^[24] como podrían ser hidróxido de níquel y 1:1 filosilicato de níquel.

En la distribución de poros de los catalizadores Ni/SBA-15 secos, que se muestra en la Figura 3-7(A) y en la Tabla 3-3, se observa que a medida que se incrementa la carga metálica el volumen de poro se reduce, el diámetro de poro se desplaza a valores menores y el espesor de pared incrementa, esto nos indica que especies de níquel se depositaron sobre las paredes de los poros. Se observa también el crecimiento de un

máximo en 32Å, este valor máximo probablemente sea la porosidad aportada por laminas de 1:1 filosilicato de níquel, la distancia entre laminas de 1:1 filosilicato de níquel que reportan algunos autores^[19] es de 30 Å.

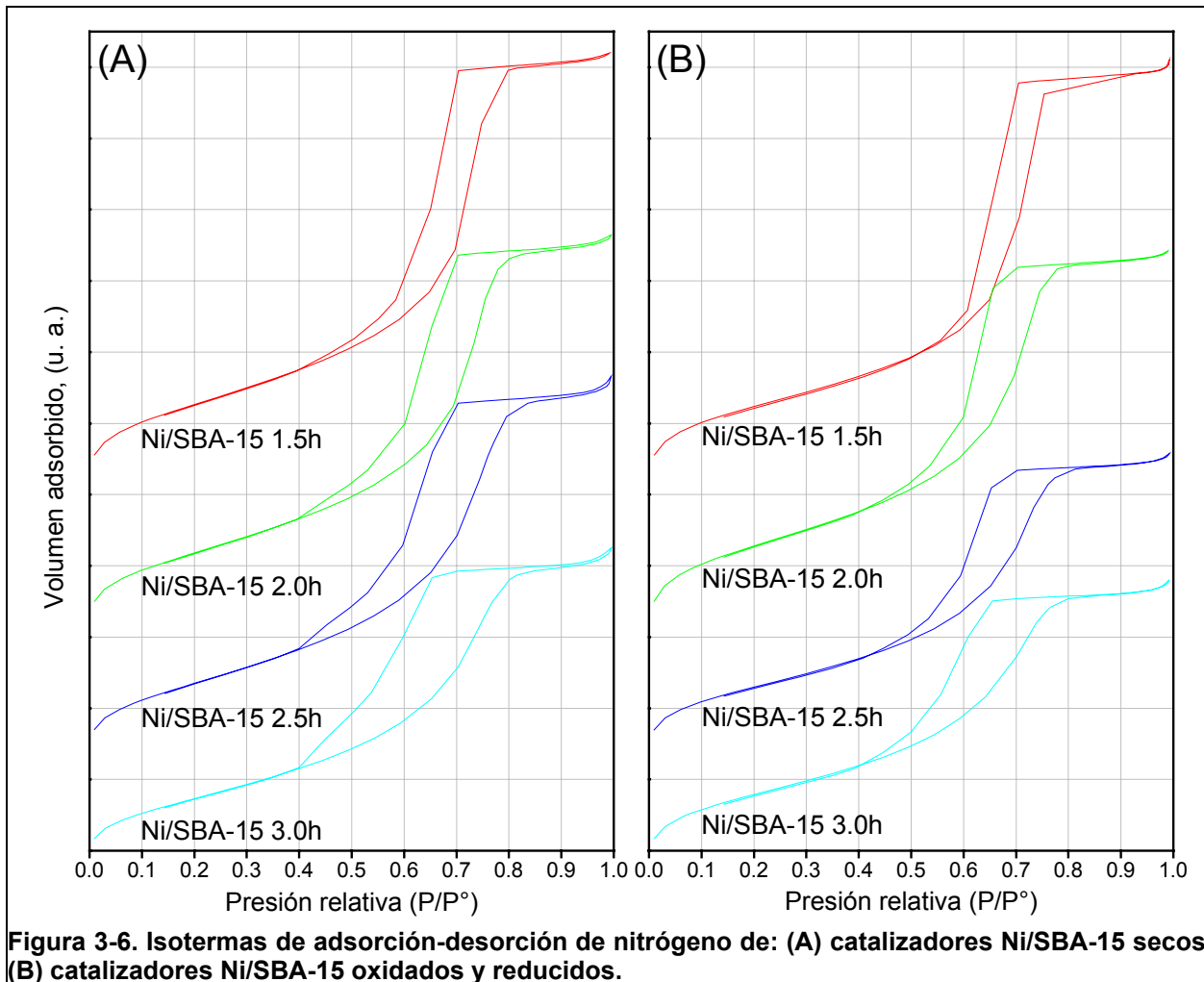
En Tabla 3-3 se muestra el área superficial de los catalizadores por gramo de soporte, el incremento de superficie es directamente proporcional a la cantidad de níquel depositado. esto se debe a que las fases depositadas contribuyen a incrementar el área superficial.

Tabla 3-3. Propiedades texturales de catalizadores secos.

Muestra	Área específica [m ² /g de catalizador]	Diámetro de poro BJH [Å]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Área de fase depositada [m ² /g de fase]*	Área superficial [m ² /g de soporte]**
SBA-15 soporte	759.5012	55.953	1.265	-	759.5012
Ni/SBA-15 1.5h	619.6627	53.643	1.050	434.8384	805.1024
Ni/SBA-15 2.0h	597.2258	50.589	0.970	468.1125	881.0306
Ni/SBA-15 2.5h	580.6799	49.214	0.939	491.5331	979.4145
Ni/SBA-15 3.0h	512.4337	44.768	0.786	432.7628	932.7974

* El área de fase depositada por gramo de fase depositada se calculó suponiendo que el área del soporte se conserva.

** El área superficial por gramo de soporte se calculó suponiendo que la cantidad de hidróxido de níquel y filosilicato de níquel se encuentran en la proporción estimada a partir del área bajo la curva de los termogramas (Tabla 3-6).



En la Figura 3-6B se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores Ni/SBA-15 reducidos, se observa que el ciclo de histéresis se contrae un poco, la rama de desorción converge con la rama de adsorción a presión relativa un poco mayor que los catalizadores secos. Esto se debe a que durante la reducción de los catalizadores la fase depositada se transforma en níquel metálico. En la Tabla 3-4 se muestran las características texturales de los catalizadores Ni/SBA-15 reducidos, se observa que a medida que se incrementa la carga metálica el área superficial y diámetro de poro disminuyen, esto debido a la disolución de la pared de sílice.

En la Figura 3-7(B) se muestra la distribución de poros de los catalizadores Ni/SBA-15 reducidos, se puede observar que la distribución bimodal que tenían los catalizadores secos al ser reducidos desaparece, aunque no del todo. Lo anterior sugiere la idea de que las especies depositadas no se redujeron en su totalidad.

Tabla 3-4. propiedades texturales de catalizadores reducidos

Muestra	Área específica [m ² /g]	Diámetro de poro BJH [Å]	Volumen de poro [cm ³ /g]
SBA-15 soporte	759.5012	55.953	1.265
Ni/SBA-15 08.80% Ni	551.3785	57.313	1.005
Ni/SBA-15 11.98% Ni	596.4835	48.912	0.921
Ni/SBA-15 15.31% Ni	469.0163	47.666	0.723
Ni/SBA-15 18.83% Ni	484.9402	44.575	0.691

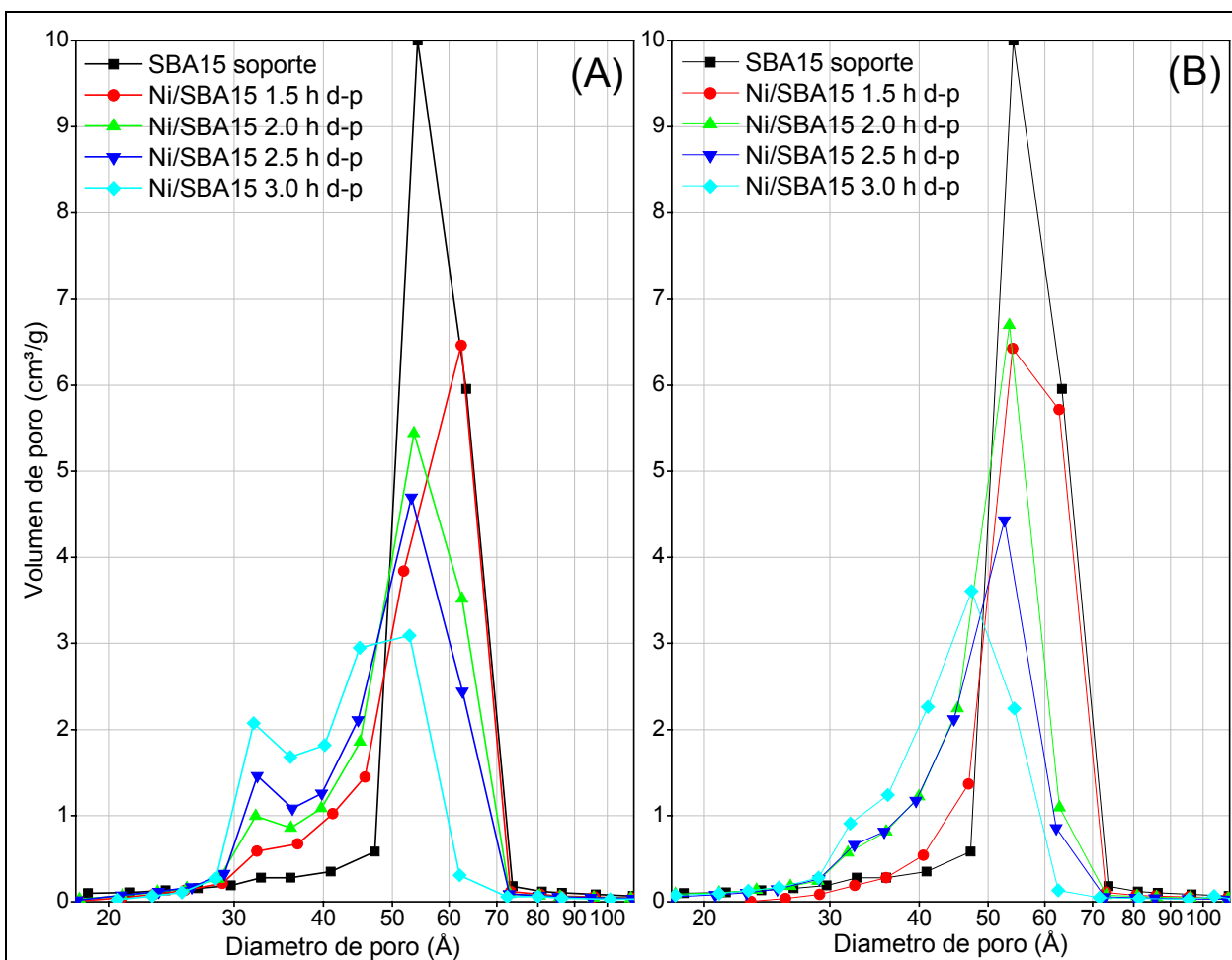


Figura 3-7. Distribución de tamaño de poros de catalizadores Ni/SBA-15. (A) Catalizadores secos, (B) Catalizadores reducidos.

3.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

En la Tabla 3-5 se muestran la distancia interplanar, los parámetros experimentales de celda y el espesor de pared de los catalizadores Ni/SBA-15. se puede ver que el espesor de pared aumenta a medida que el tiempo de depósito-precipitación, esto se debe a que las especies de níquel se depositan sobre la pared de sílice.

Tabla 3-5. Resultados de DRX de catalizadores secos.

Catalizador seco	d(100) [Å]	d(110) [Å]	d(200) [Å]	Celda unitaria [Å]	Espesor de pared [Å]
SBA-15 soporte	93.90	55.37	48.25	108.43	54.16
Ni/SBA-15 1.5h	93.69	54.58	47.46	108.18	45.76
Ni/SBA-15 2.0h	93.46	54.16	47.03	107.92	54.30
Ni/SBA-15 2.5h	94.33	54.44	47.79	108.92	55.76
Ni/SBA-15 3.0h	92.51	53.89	47.00	106.82	54.00

En la Figura 3-8 se muestran los difractogramas en ángulo bajo de los catalizadores Ni/SBA-15 con diferente tiempo de depósito-precipitación, los cuatro catalizadores presentan reflexiones características de materiales mesoporosos ordenados:

- ◆ Un pico de difracción intenso y bien definido en $2\theta \approx 1^\circ$ que corresponde a la reflexión (100).
- ◆ Un pico de difracción en $2\theta \approx 1.65^\circ$ asociado a la reflexión (110).
- ◆ Un pico de difracción en $2\theta \approx 1.85^\circ$ asociado a la reflexión (200).

La intensidad de los picos de difracción correspondientes a las reflexiones (110) y (200) disminuyen a medida que el tiempo de depósito-precipitación aumenta, en el catalizador Ni/SBA-15 3.0h estos dos picos de difracción desaparecen, esta baja intensidad de los picos de difracción indica la disminución o pérdida del arreglo hexagonal de los poros. La pérdida del orden en el arreglo hexagonal de poros ocurre por la disolución de las paredes del soporte para formar hidrosilicatos durante el proceso de depósito-precipitación.

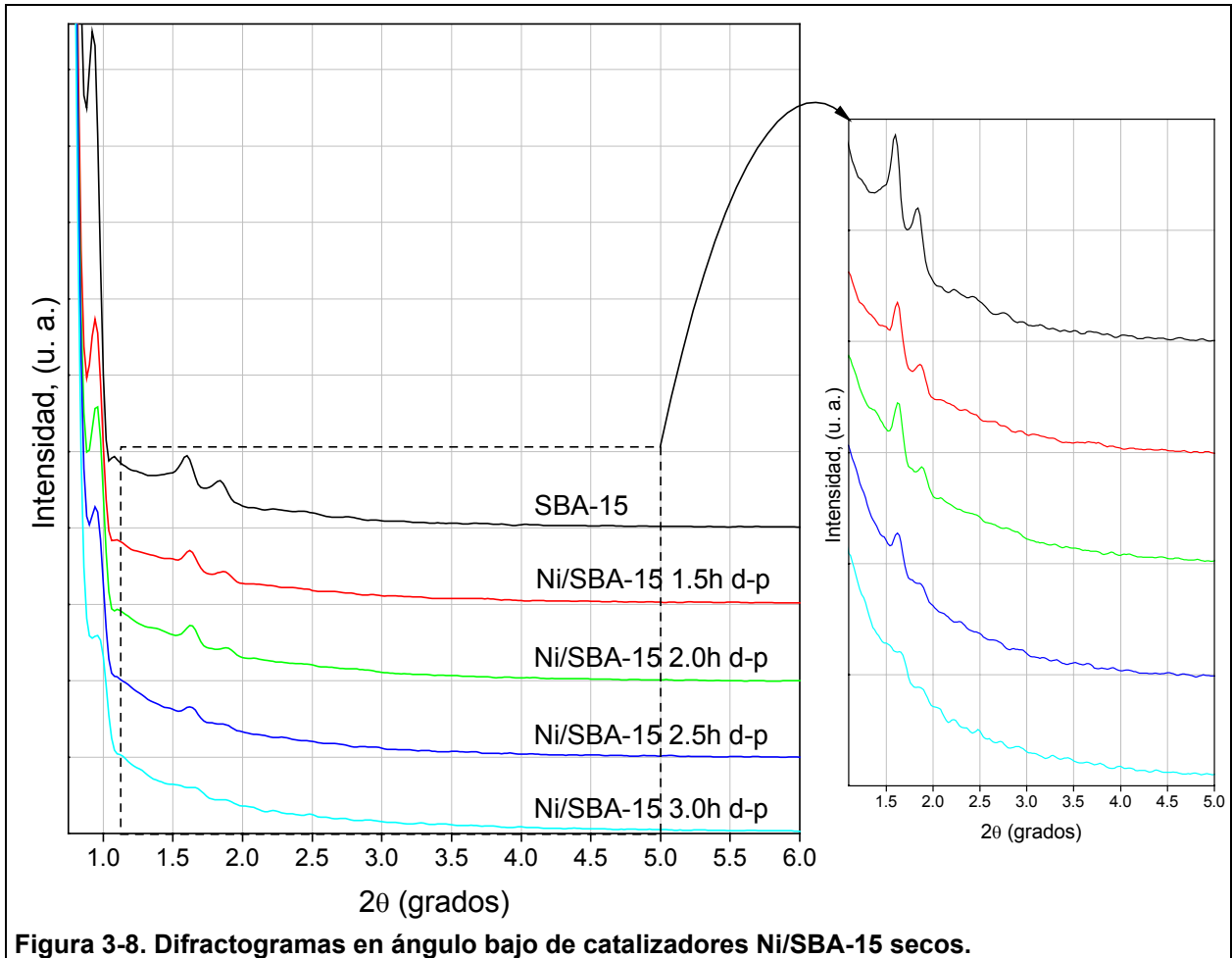


Figura 3-8. Difractogramas en ángulo bajo de catalizadores Ni/SBA-15 secos.

En la Figura 3-9 se presentan los espectros de difracción de rayos X en el intervalo de $5-70^\circ$ del soporte SBA-15 y de los catalizadores Ni/SBA-15 secos.

El soporte y catalizadores presentan:

- ♦ Una banda amplia en $2\theta \approx 22^\circ$, con distancia interplanar de $\approx 4\text{Å}$, la cual es característica de sílice amorfa.

Los cuatro catalizadores presentan:

- ♦ Reflexiones en $2\theta \approx 34^\circ$ y en $2\theta \approx 60^\circ$, las cuales pueden atribuirse a las reflexiones bidimensionales 10 y 11 de hidróxido de níquel turbostrático, o a las reflexiones 13-20 y 06-33 de 1:1 filosilicato de níquel pobremente cristalizado o 2:1 filosilicato de níquel.¹⁴

La intensidad de los picos de difracción se incrementa a medida que la carga metálica aumenta.

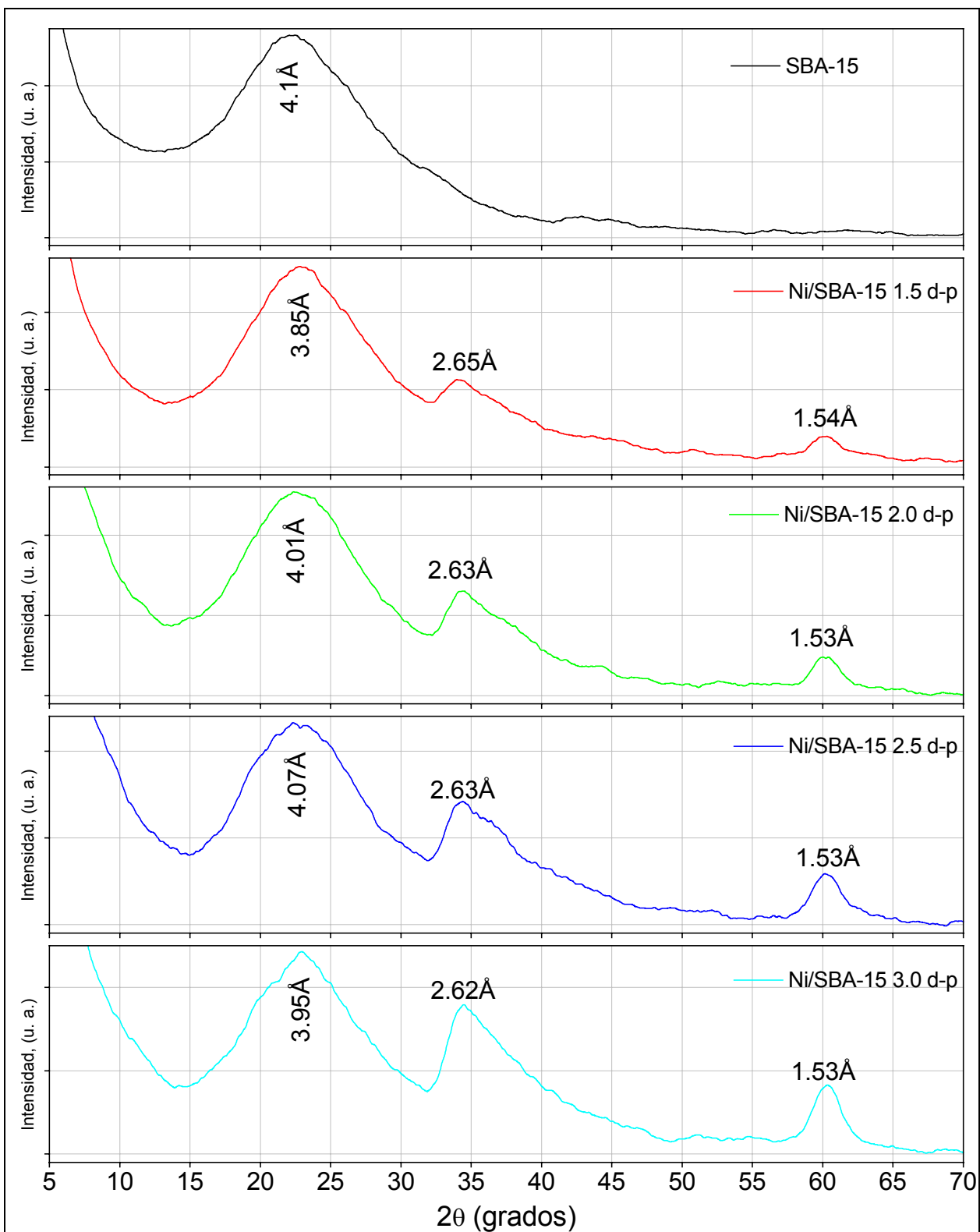


Figura 3-9. Difractogramas en todo el intervalo de catalizadores Ni/SBA-15 secos.

En la Figura 3-10 se muestran los difractogramas que resultan de restar el difractograma del soporte SBA-15 al difractograma de cada catalizador Ni/SBA-15. Las reflexiones 002, las cuales se pueden atribuir a 1:1 filosilicato de níquel pobremente cristalizado.

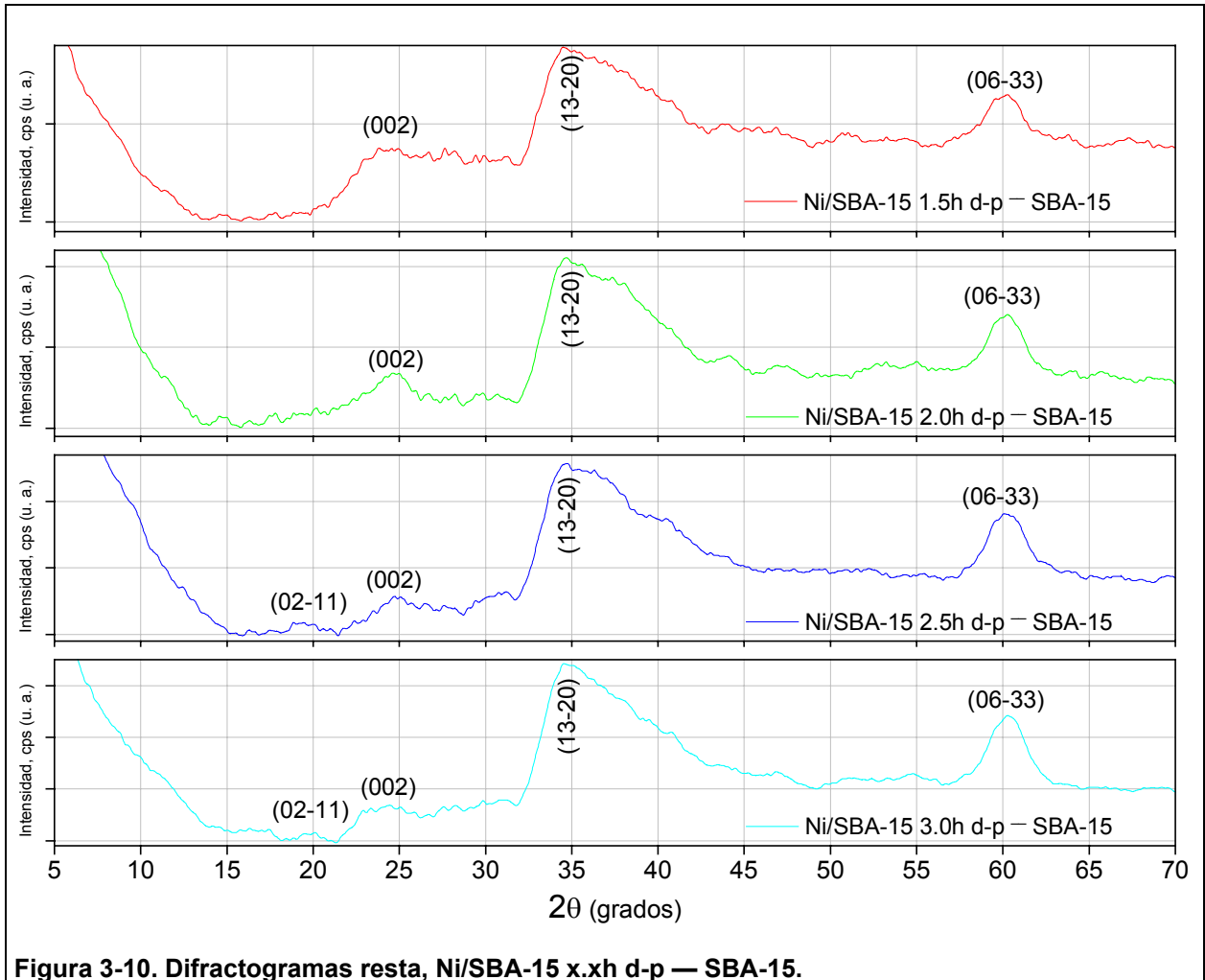


Figura 3-10. Difractogramas resta, Ni/SBA-15 x.xh d-p — SBA-15.

La técnica de DRX nos permitió saber que el orden del arreglo hexagonal de poros del soporte SBA-15 se pierde después de 2.5 horas de depósito-precipitación (15.31% en peso Ni). Mediante esta técnica se sabe que las especies de níquel presentes en el catalizador son hidróxido de níquel turboestratico y 1:1 filosilicato de níquel.

3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

El análisis de los espectros en la *región de grupos hidroxilo* ($4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) aporta información acerca de las fases presentes, debido a que cada fase presenta diferencia en la frecuencia de vibración de sus grupos OH característicos y a las perturbaciones que sufren los grupos hidroxilo del soporte al interactuar con las fases soportadas.

En la Figura 3-11 se muestran los espectros de infrarrojo de los catalizadores Ni/SBA-15 obtenidos después de ser evacuados a 300°C . La banda en 3742cm^{-1} corresponde a vibraciones Si-OH de los grupos silanoles libres (aislados o partículas terminales). A medida que se incrementa la cantidad de níquel depositado la intensidad de la banda en 3742cm^{-1} disminuye y aparecen bandas en 3738cm^{-1} y 3702cm^{-1} . La banda en 3738cm^{-1} se puede asignar a los grupos silanoles localizados en el interior de los poros de la estructura mesoporosa (silanoles que interactúan a través de enlaces de hidrógeno), la banda en 3702cm^{-1} se puede asignar a defectos de los grupos silanoles. Aparentemente estos defectos son resultado de la destrucción de la estructura mesoporosa durante el proceso de depósito-precipitación. Se observan también la aparición de un hombro en 3645cm^{-1} , que puede ser atribuido a la vibración ν_{OH} de 1:1 filosilicato de níquel y un pequeño pico en 3628cm^{-1} que se puede asignar a 2:1 filosilicato de níquel ^[14, 26].

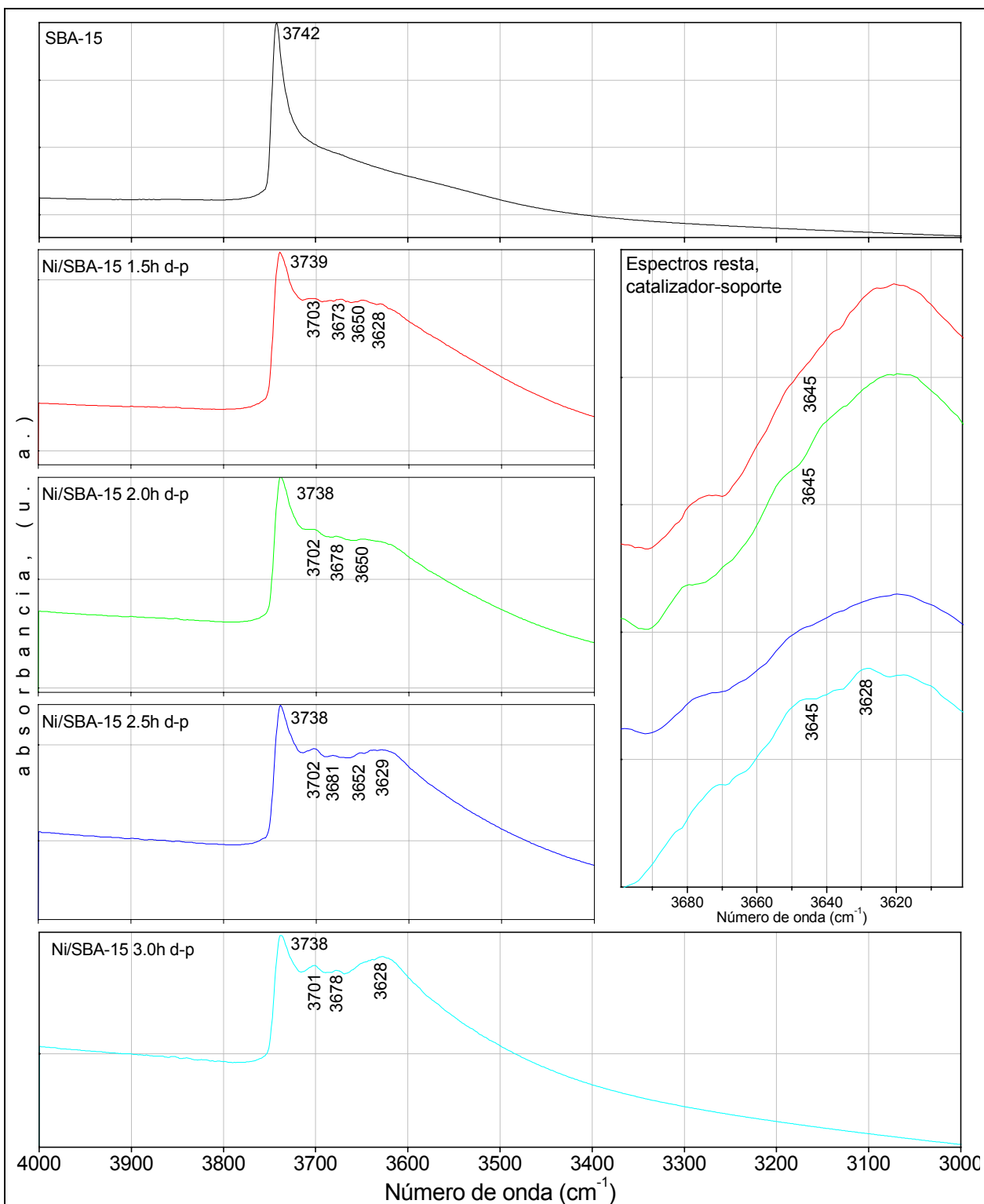


Figura 3-11. Espectros de infrarrojo de catalizadores Ni/SBA-15 en la región de grupos hidroxilo.

El análisis de los espectros en la *región fundamental* (2500 – 450 cm⁻¹) puede aportar información para confirmar la presencia de 1:1 filossilicato de níquel. Las bandas de vibración para δ_{OH} del hidróxido de níquel aparecen en el intervalo de 620 – 654 cm⁻¹

dependiendo del grado de cristalización de la fase soportada, la vibración δ_{OH} asociada a la fase 1:1 filossilicato de níquel se presenta en 670cm^{-1} . Existen otras bandas características de 1:1 filossilicato de níquel en el intervalo de $1000 - 1040\text{cm}^{-1}$ y se asignan a las vibraciones de estiramiento ν_{Si-OH} [14].

En la Figura 3-12 se muestra los espectros de infrarrojo de los catalizadores Ni/SBA-15 secos obtenidos en pastilla con bromuro de potasio. Los hombros en 640cm^{-1} y 670cm^{-1} pueden asignarse a vibraciones δ_{OH} de hidróxido de níquel turboestrático y 1:1 filossilicato de níquel respectivamente [14]. La banda de vibración ν_{Si-O} en 800cm^{-1} y la banda asimétrica de vibración ν_{Si-OH} en 970cm^{-1} son características de la red de sílice, estas bandas disminuyen a medida que la cantidad de níquel depositado se incrementa lo que indica que la pared de sílice se esta erosionando para formar ácido silícico que genera junto con complejos de níquel 1:1 filossilicato de níquel. La banda en 2189cm^{-1} se atribuye a la presencia de iones isocianato atrapados en la estructura de 1:1 filossilicato de níquel [14,26].

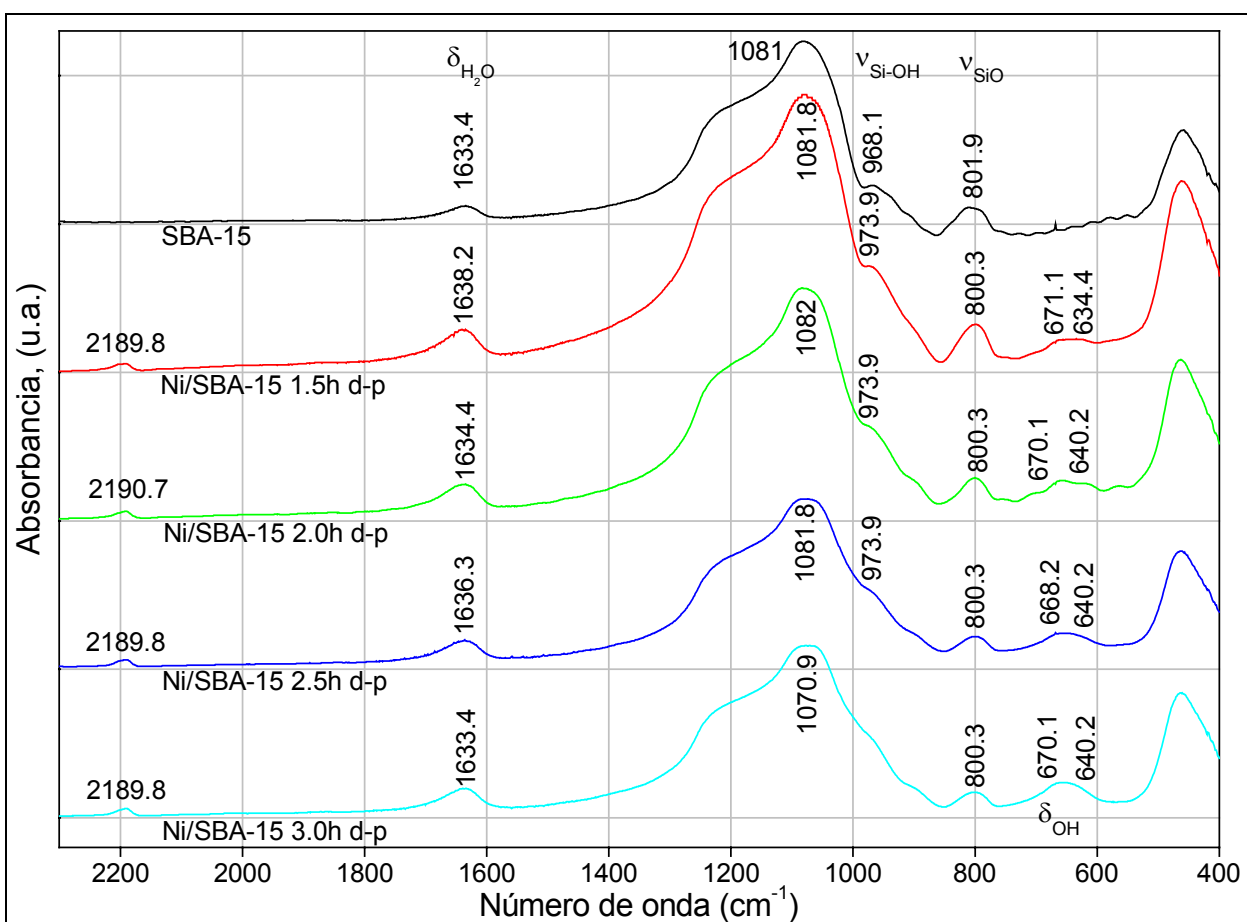


Figura 3-12. Espectros de infrarrojo de catalizadores Ni/SBA-15 en la región fundamental.

Mediante esta técnica se confirma la presencia de hidróxido de níquel turboestrático y 1:1 filossilicato de níquel en los catalizadores Ni/SBA-15.

3.2.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

La reducción a temperatura programada es una técnica desarrollada para caracterizar químicamente catalizadores con contenido metálico, los termogramas permiten conocer el grado y dificultad de reducción de las fases metálicas presentes en el catalizador.

En la Figura 3-13 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores Ni/SBA-15 secos, en el termograma del catalizador Ni/SBA-15 1.5h d-p se observan dos picos en 376°C y en 498°C, los catalizadores Ni/SBA-15 2.0h, 2.5h y 3.0h presentan un pico en 376°C y un pico amplio en 547°C que se desplaza a mayores valores de temperatura. El pico de reducción en 376°C corresponde a la reducción de hidróxido de níquel turboestratado^[14] los picos de reducción en 500°C y 540°C se pueden asignar a la reducción de 1:1 filosilicato de níquel^[14].

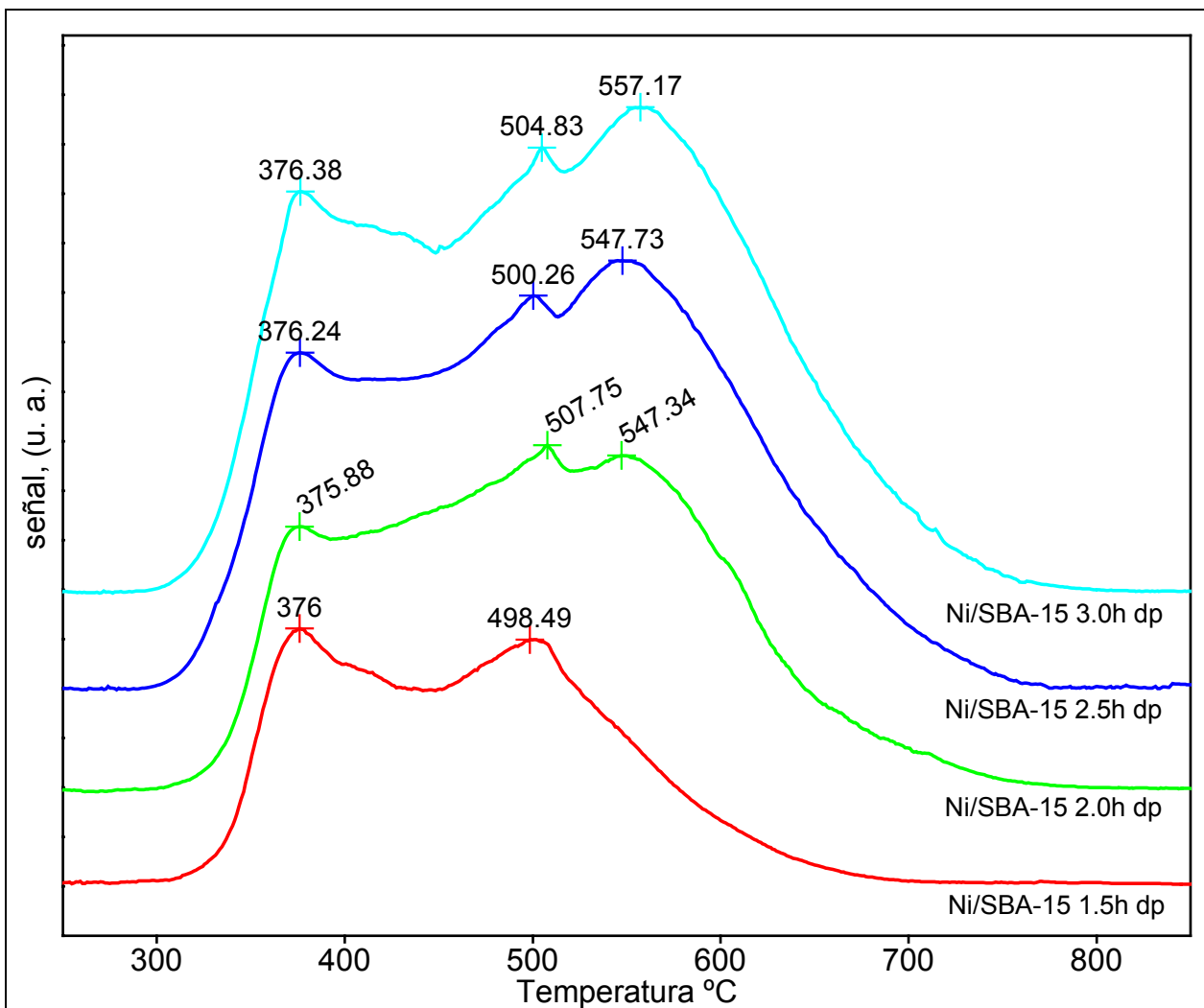


Figura 3-13. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores Ni/SBA-15 secos.

Para conocer la proporción de hidróxido de níquel y de 1:1 filossilicato de níquel presentes en los catalizadores, se realizó la deconvolución de los perfiles de reducción (Figura 3-14), en la deconvolución de cada termograma se observan la reducción de tres fases, los picos en 369, 372, 370 y 373°C se pueden asignar a una fase que se reduce a baja temperatura como podría ser el hidróxido de níquel^[14], los picos en que aparecen en 404, 422, 425 y 421°C se pueden asignar a filossilicato de níquel^[14] y los picos que aparecen a 491, 538, 546 y 551°C se pueden asignar a la fase 1:1 filossilicato de níquel^[14]. En la Tabla 3-6 se observa que la fracción de área bajo la curva correspondiente a 1:1 filossilicato de níquel es mayor que el área correspondiente a hidróxido de níquel.

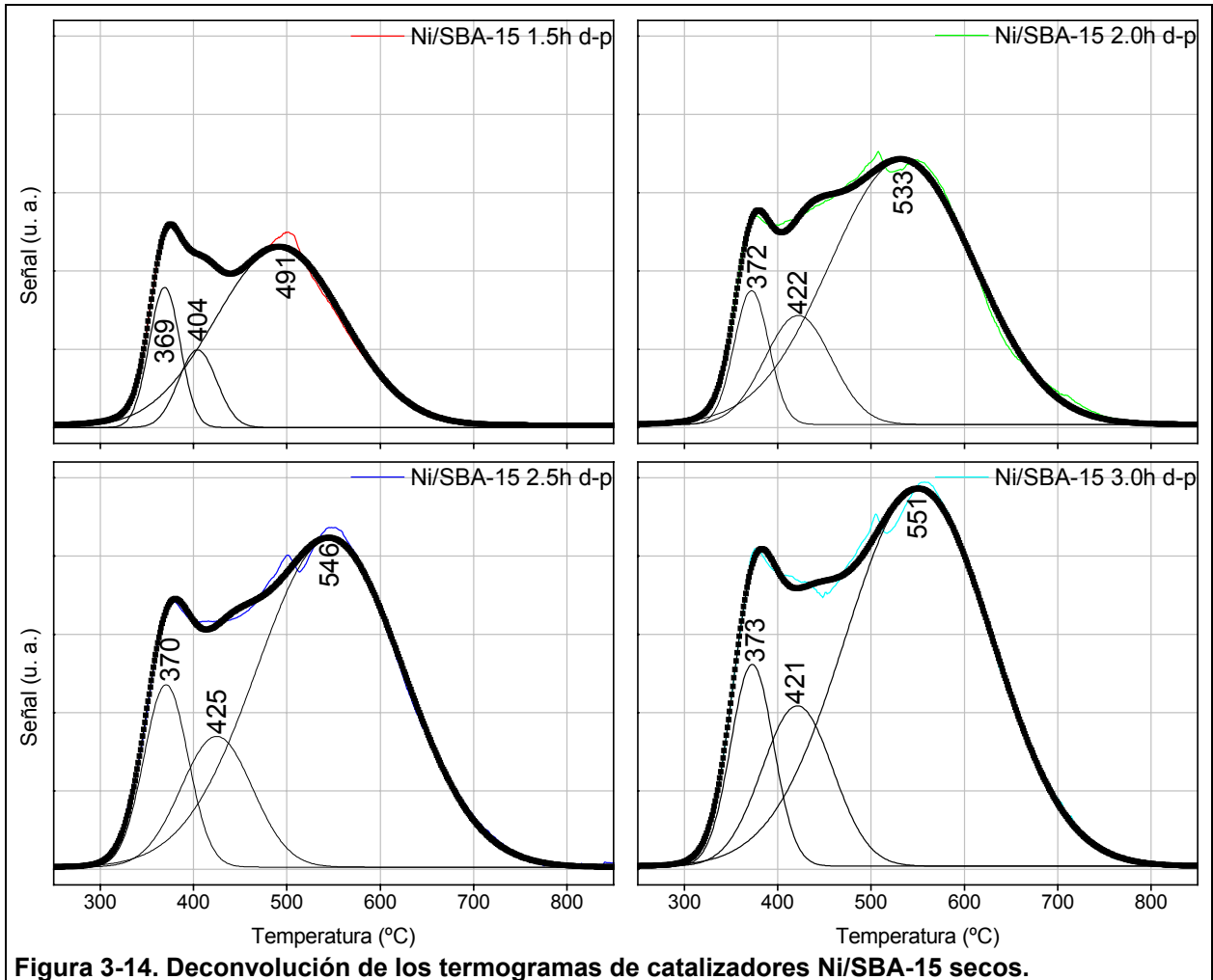


Figura 3-14. Deconvolución de los termogramas de catalizadores Ni/SBA-15 secos.

Tabla 3-6. Fracción de área bajo la curva de TPR, correspondiente a las fases de hidróxido de níquel y filosilicato de níquel.

% en peso de níquel en catalizador	fracción-área en termograma de Ni(OH) ₂	fracción-área en termograma de 1:1 filosilicato de níquel	masa de Ni(OH) ₂ [g]	masa de 1:1 filosilicato de níquel [g]
8.80	0.1439	0.8561	0.0428	1.044
11.98	0.0920	0.9080	0.0390	1.580
15.31	0.1233	0.8767	0.0704	2.052
18.83	0.1146	0.8854	0.0851	2.699

Mediante la reducción a temperatura programada de los catalizadores Ni/SBA-15 se consiguió saber que las especies depositadas en el soporte SBA-15 son hidróxido de níquel y 1:1 filosilicato de níquel. Con la deconvolución de los termogramas se determinó la proporción de cada fase siendo 1:1 filosilicato de níquel la fase que se encuentra en mayor proporción.

3.2.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

En las micrografías de los catalizadores secos Ni/SBA-15 1.5h, Ni/SBA-15 2.0, Ni/SBA-15 2.5h y Ni/SBA-15 3.0h, mostradas en la Figura 3-15, se observan claramente estructuras filamentosas dispersas y orientadas en forma aleatoria sobre la superficie del soporte SBA-15, se puede observar también que la cantidad de estructuras filamentosas se incrementa con el tiempo de depósito-precipitación. Estas estructuras filamentosas han sido observadas en muestras similares [4, 12, 14, 18, 19] y se asignan a la presencia de 1:1 filosilicato de níquel.

La Figura 3-16 muestra las micrografías de los catalizadores Ni/SBA-15 reducidos, en ellas se pueden observar pequeñas partículas de níquel, estas pequeñas partículas son producto de la reducción de la fase 1:1 filosilicato de níquel, en las micrografías se pueden apreciar partículas de níquel dispuestas en la misma forma que las estructuras filamentosas.

En las micrografías de las muestras reducidas se puede observar que a la temperatura de 500°C las estructuras filamentosas (1:1 filosilicato de níquel) no se reducen totalmente, pues aparecen algunos filamentos, esto se hace más notorio en los catalizadores con mayor carga metálica. Esta reducción parcial de las estructuras filamentosas nos indica que hay una fuerte interacción entre el soporte y la fase de níquel soportada.

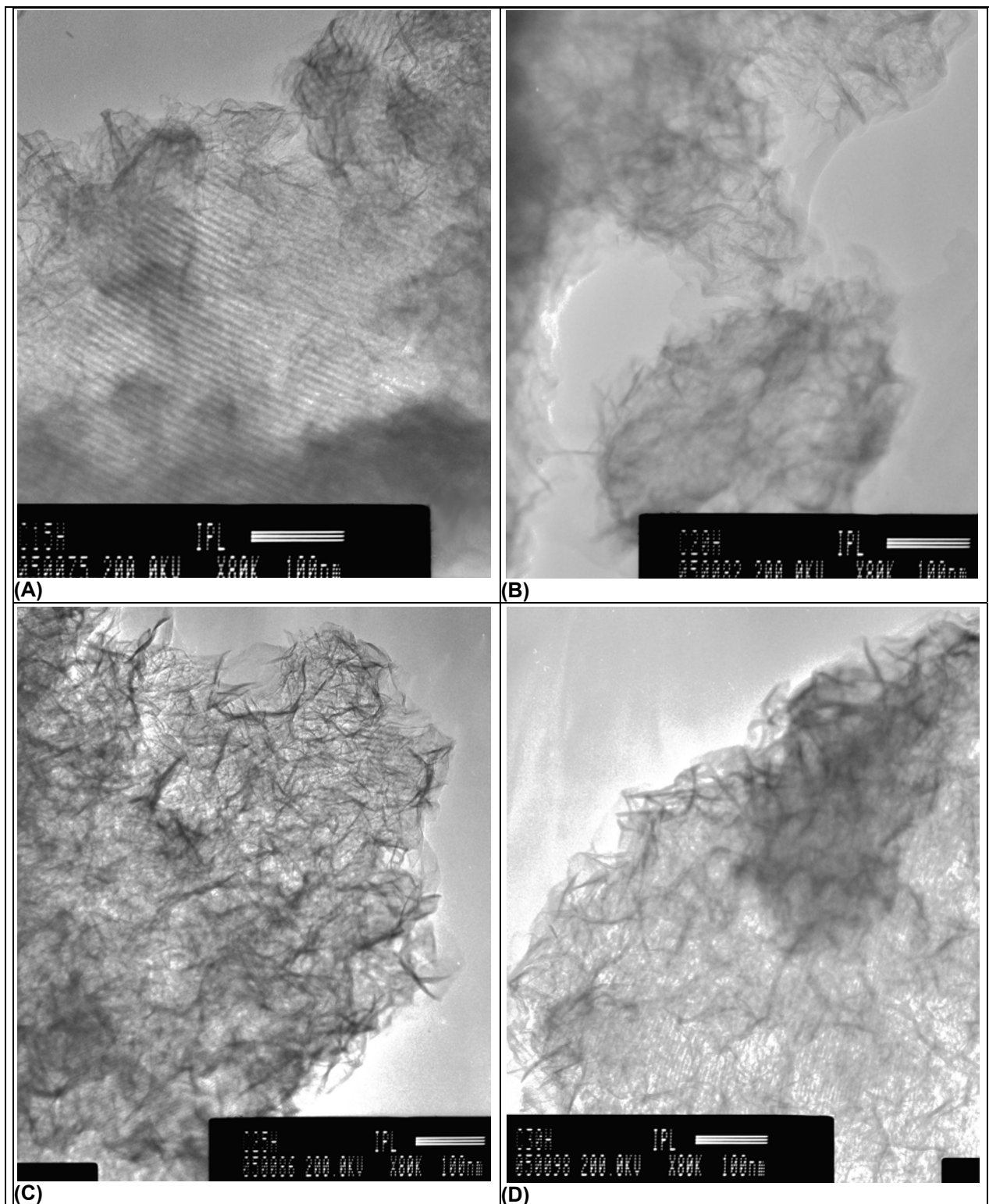
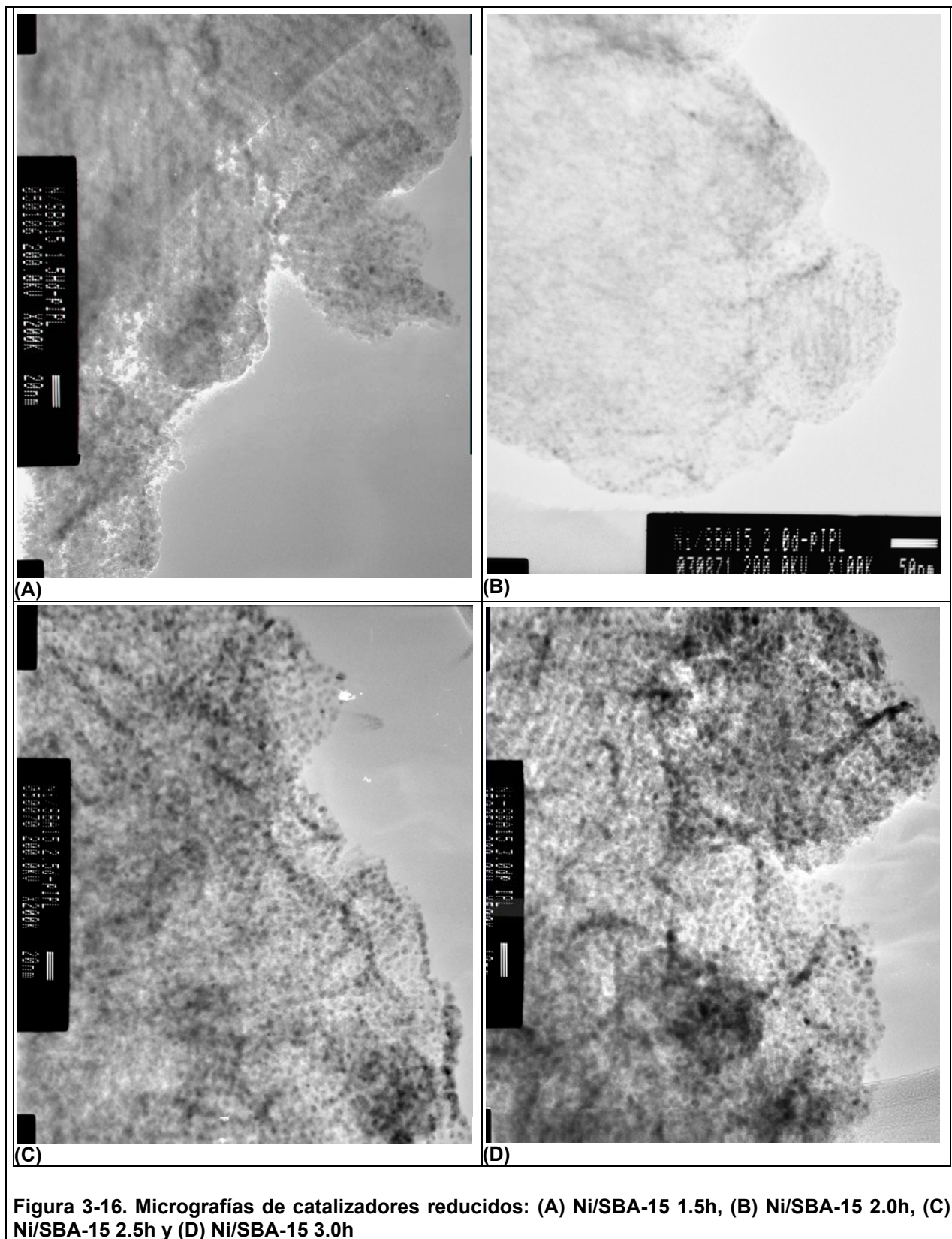


Figura 3-15. Micrografías de catalizadores secos: (A) Ni/SBA-15 1.5h, (B) Ni/SBA-15 2.0h, (C) Ni/SBA-15 2.5h, (D) Ni/SBA-15 3.0h



3.2.7 DISPERSIÓN METÁLICA.

La dispersión y diámetro promedio de las partículas metálicas de un catalizador, activado por reducción, depende de la interacción metal-soporte. Si la interacción metal-soporte en un catalizador es débil, como en el caso de catalizadores sintetizados por el método de impregnación, los cristales de óxidos metálicos tienden a sinterizar o a migrar a la superficie externa; Cuando la interacción metal-soporte es fuerte como en el caso de catalizadores sintetizados por el método de intercambio iónico se obtienen partículas de tamaño pequeño con dispersión homogénea. Con el método de depósito-precipitación se obtienen catalizadores con fuerte interacción metal-soporte que deriva en la obtención de catalizadores con partículas metálicas altamente dispersas y de bajo diámetro promedio.

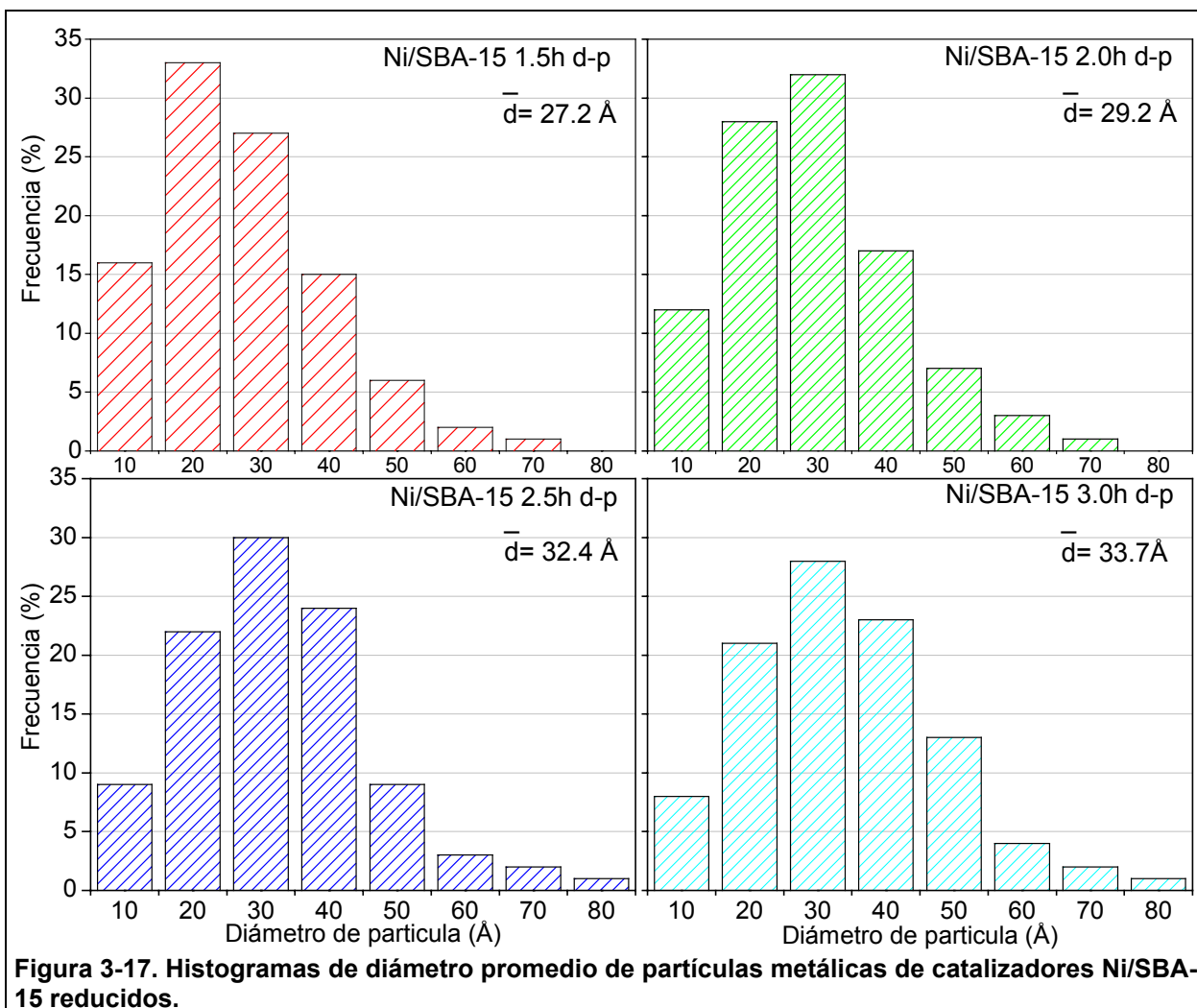
Las micrografías muestran que después de la reducción en flujo de hidrógeno la fase 1:1 filosilicato de níquel, depositado sobre la superficie del soporte, da origen a partículas de níquel dispersas con diámetros de partículas metálicas que se encuentran en el intervalo de 27Å a 79Å, dependiendo del tiempo de depósito-precipitación^[16,17].

Las muestras reducidas fueron examinadas por microscopia electrónica de transmisión. Los histogramas de tamaño de partícula metálica fueron hechos midiendo 300 partículas. El diámetro promedio de partícula d fue calculado con la Ecuación 3-2 donde n_i es el número de partículas de diámetro d_i .

Ecuación 3-2

$$d = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

En la Figura 3-17 se pueden observar los histogramas de diámetro promedio de partícula metálica de los catalizadores Ni/SBA-15 calcinados y posteriormente reducidos, se observa que el intervalo de diámetro de partícula para el catalizador Ni/SBA-15 1.5h es de 10 -70Å y su diámetro promedio de partícula es 27.2Å. Al incrementar el tiempo de depósito-precipitación el diámetro promedio de partícula aumenta en 29.2, 32.4 y 33.7Å para las muestras Ni/SBA-15 2.0h, Ni/SBA-15 2.5h y Ni/SBA-15 3.0h respectivamente.



3.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES Ni/SBA-15.

3.3.1 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA.

La adición catalítica de hidrógeno a una molécula que contenga un doble o triple enlace es una reducción del compuesto insaturado. Las reacciones de hidrogenación son exotérmicas, pero no ocurren espontáneamente, debido a que las energías de activación son altas. El calentamiento no puede suministrar la energía necesaria para que las moléculas alcancen el estado de transición, sin embargo, la reacción ocurre en condiciones fácilmente alcanzables cuando se añade un catalizador.

Evidencia experimental apoya la teoría de que las moléculas de hidrógeno primero se adsorben sobre la superficie metálica, luego se rompen los enlaces sigma H_2 , y después se forman enlaces metal-H. La molécula con doble enlace también se adsorbe sobre la superficie metálica, con sus enlaces π interaccionando con los orbitales vacíos del metal. La molécula con doble enlace se mueve alrededor de la superficie, hasta que choca con un átomo de hidrógeno enlazado al metal, experimenta la reacción y después se desorbe del metal como un producto hidrogenado. Figura 3-18.

El efecto global del catalizador es suministrar una superficie sobre la cual la reacción pueda ocurrir y debilitar el enlace de las moléculas de hidrógeno y los dobles enlaces. El resultado es un descenso de la energía de activación para la reacción.

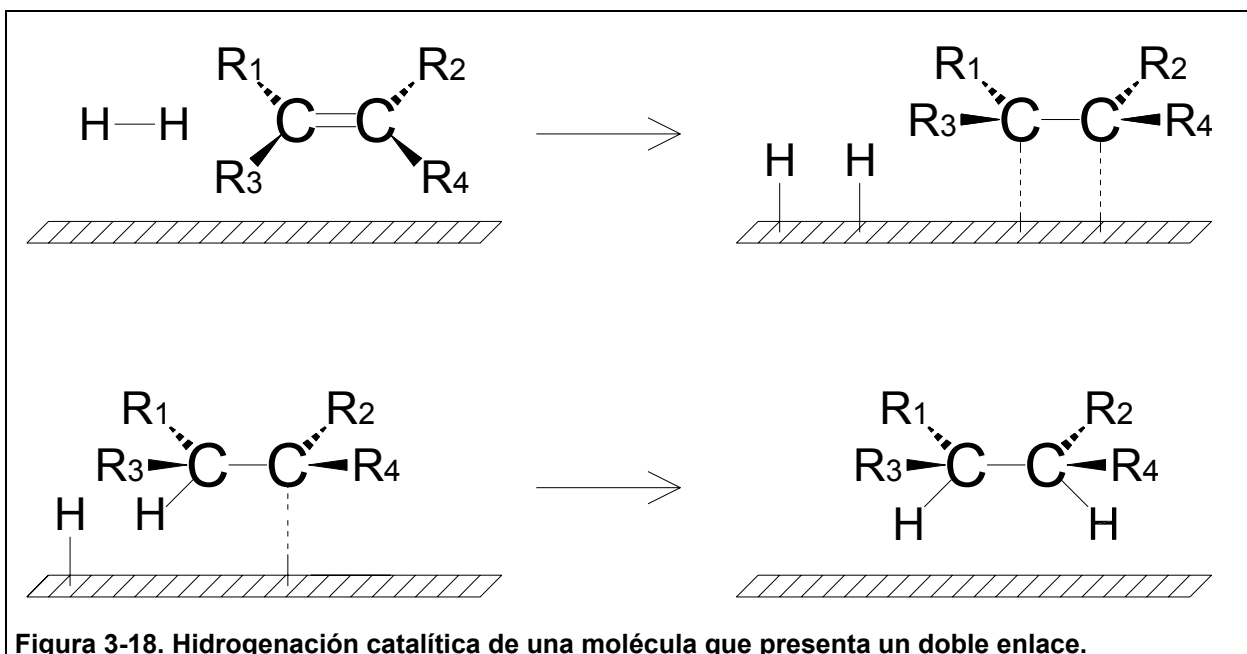
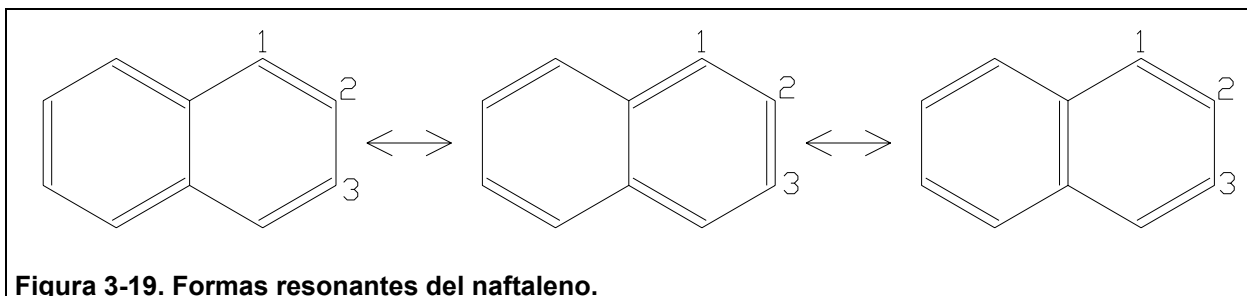


Figura 3-18. Hidrogenación catalítica de una molécula que presenta un doble enlace.

3.3.2 HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO.

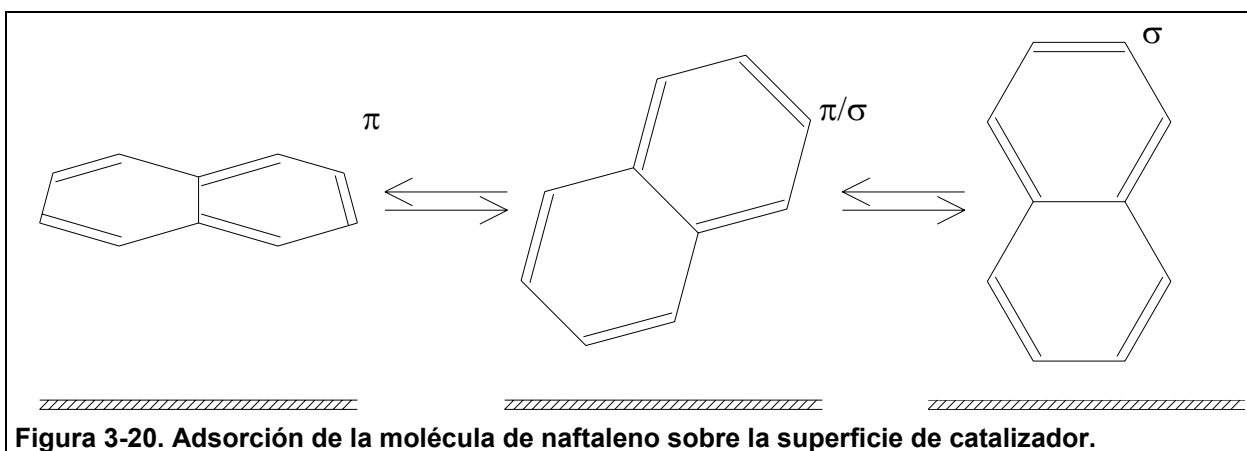
La molécula de naftaleno está constituida por dos anillos de benceno. La estabilidad del naftaleno se debe a tres tipos de resonancia que se muestran en la Figura 3-19 las dos primeras estructuras son anillos de benceno con 10 electrones π con enlaces puenteados simples. La tercera estructura tiene dos anillos de benceno que comparten un doble enlace. Con los calores de combustión se calculó que la energía de resonancia de este compuesto es de 61kcal/mol , 11kcal/mol menor que cada uno de los anillos de benceno. La longitud del enlace C-C del naftaleno presenta variaciones lo que sugiere la localización del doble enlace. El enlace C_1-C_2 es de 1.32\AA mientras que para el enlace C_2-C_3 es de 1.42\AA . Estos valores difieren con los valores reportados para la estructura del benceno, en la que la distancia del enlace C-C es de 1.39\AA .

La reactividad del naftaleno es mayor que la reactividad del benceno, la velocidad de hidrogenación de tetralina a cis-decalina y trans-decalina es menor que la velocidad de hidrogenación de benceno, por esta razón se eligió al naftaleno como molécula modelo para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores Ni/SBA-15.



En la Figura 3-20 se muestran tres formas en las que se puede adsorber la molécula de naftaleno sobre la superficie del catalizador ^[27]. En el caso de catalizadores soportados en materiales mesoporosos es probable que ocurran las tres formas de adsorción debido a que el tamaño la molécula es menor que el diámetro de los poros, no ocurre lo mismo para catalizadores que están soportados en materiales zeolíticos que tienen tamaños de poro considerablemente menor.

La molécula de hidrógeno se puede adsorber disociativamente sobre la partícula metálica de níquel y el débil enlace del hidrógeno es el que toma parte en la hidrogenación de los anillos aromáticos ^[28, 29]. Se considera que la adsorción del hidrógeno y los compuestos aromáticos se adsorben en sitios diferentes. Rautane ^[30] considera, que la adsorción de hidrógeno ocurre en sitios solo accesibles para él.



El mecanismo de reacción, propuesto por Huang ^[31] se muestra en la Figura 3-21 el autor plantea la hidrogenación de naftaleno como una reacción consecutiva e irreversible a tetralina, y simultánea a cis-decalina y trans-decalina, la selectividad hacia cis-decalina o trans-decalina depende de la temperatura ^[32] y la dispersión metálica ^[32, 33].

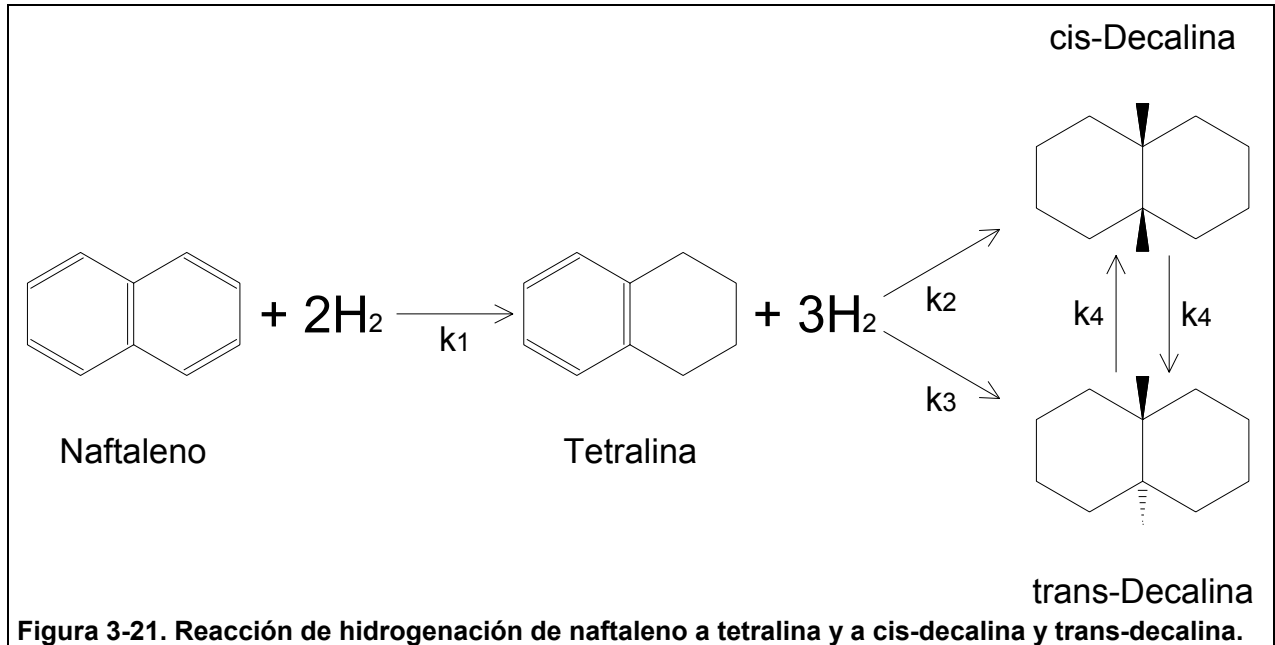


Figura 3-21. Reacción de hidrogenación de naftaleno a tetralina y a cis-decalina y trans-decalina.

A partir del esquema de reacción, mostrado en la Figura 3-21, se plantearon las ecuaciones de rapidez de reacción ($r_{[c]}$) para cada componente, Ecuación 3-3 a Ecuación 3-6.

Ecuación 3-3

$$r_{[N]} = \frac{d[N]}{dt} = -k_1[N]$$

Ecuación 3-4

$$r_{[T]} = \frac{d[T]}{dt} = k_1[N] - k_2[T] - k_3[T]$$

Ecuación 3-5

$$r_{[cD]} = \frac{d[cD]}{dt} = k_2[T] + k_4[tD] - k_4[cD]$$

Ecuación 3-6

$$r_{[tD]} = \frac{d[tD]}{dt} = k_3[T] + k_4[cD] - k_4[tD]$$

$[N]$, $[T]$, $[cD]$ y $[tD]$ corresponden a las concentraciones de naftaleno, tetralina, cis-decalina y trans-decalina respectivamente, las ecuaciones 3-3, 3-4, 3-5 y 3-6 tienen por solución las ecuaciones 3-7, 3-8, 3-9 y 3-10 respectivamente. N_0 es la concentración inicial de naftaleno.

Ecuación 3-7

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-(k_1) \cdot t}$$

Ecuación 3-8

$$T(t) = N_0 \cdot k_1 \left(\frac{e^{-(k_1) \cdot t} - e^{-(k_2 + k_3) \cdot t}}{-k_1 + k_2 + k_3} \right)$$

Ecuación 3-9

$$cD(t) = N_0 \cdot k_1 \left[\frac{1}{2k_1} + \frac{(k_2 - k_3) \cdot e^{-(2 \cdot k_4) \cdot t}}{2(2k_4 - k_1) \cdot (2k_4 - k_2 - k_3)} - \frac{(k_2 + k_3) \cdot k_4 \cdot e^{-(k_1) \cdot t}}{(2k_4 - k_1) \cdot (-k_1 + k_2 + k_3) \cdot k_1} + \frac{(k_2) \cdot e^{-(k_1) \cdot t}}{(2k_4 - k_1) \cdot (-k_1 + k_2 + k_3)} + \frac{(k_4 - k_2) \cdot e^{-(k_2 + k_3) \cdot t}}{(2k_4 - k_2 - k_3) \cdot (-k_1 + k_2 + k_3)} \right]$$

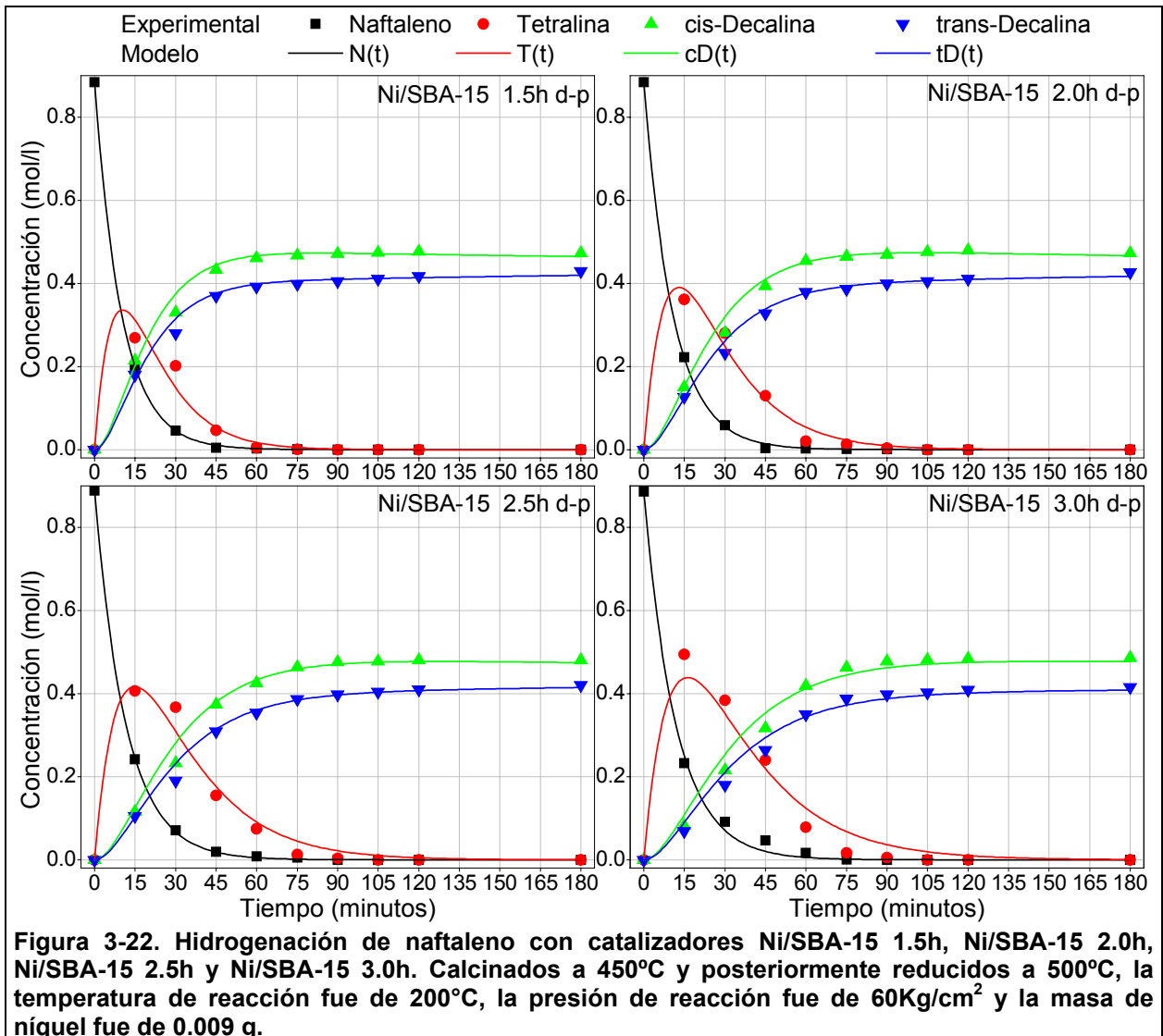
Ecuación 3-10

$$tD(t) = N_0 \cdot k_1 \left[\frac{1}{2k_1} - \frac{(k_2 - k_3) \cdot e^{-(2 \cdot k_4) \cdot t}}{2(2k_4 - k_1) \cdot (2k_4 - k_2 - k_3)} - \frac{(k_2 + k_3) \cdot k_4 \cdot e^{-(k_1) \cdot t}}{(2k_4 - k_1) \cdot (-k_1 + k_2 + k_3) \cdot k_1} + \frac{(k_3) \cdot e^{-(k_1) \cdot t}}{(2k_4 - k_1) \cdot (-k_1 + k_2 + k_3)} + \frac{(k_4 - k_3) \cdot e^{-(k_2 + k_3) \cdot t}}{(2k_4 - k_2 - k_3) \cdot (-k_1 + k_2 + k_3)} \right]$$

3.3.3 ACTIVIDAD HIDROGENANTE DE LOS CATALIZADORES Ni/SBA-15.

Los resultados de la hidrogenación de naftaleno y tetralina a cis-decalina y trans-decalina con catalizadores Ni/SBA-15 se presentan en la Figura 3-22, en ella se observa que el mecanismo para la hidrogenación de naftaleno propuesto por Huang^[31] se ajusta de forma muy aproximada a los datos experimentales que se obtuvieron en la hidrogenación de naftaleno y tetralina a cis-decalina y trans-decalina con catalizadores Ni/SBA-15.

El catalizador Ni/SBA-15 1.5h presenta mayor actividad que los catalizadores sintetizados con mayor tiempo de depósito-precipitación, consume el naftaleno en 45 minutos y la tetralina en 60 minutos, debido a que tiene menor diámetro promedio de partícula metálica.



Los valores de las constantes de rapidez, k_1 , k_2 , k_3 y k_4 se determinaron a partir de los datos experimentales y de las ecuaciones 3-7 a 3-10.

Para determinar el valor de k_1 se minimizó la Ecuación 3-12.

Ecuación 3-11

$$N(t, k_1) = N_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

Ecuación 3-12

$$f(k_1) = \sum_i [(N_i)_{\text{exp}} - N(t = i, k_1)]^2 \quad i = 0, 15, \dots, 120, 180$$

El valor de k_{23} ($k_{23} = k_2 + k_3$) se determinó minimizando la Ecuación 3-14.

Ecuación 3-13

$$T(t, k_{23}) = N_0 \cdot k_1 \left(\frac{e^{-(k_1) \cdot t} - e^{-(k_{23}) \cdot t}}{-k_1 + k_{23}} \right)$$

Ecuación 3-14

$$g(k_{23}) = \sum_i \left[(T_i)_{\text{exp}} - T(t = i, k_{23}) \right]^2 \quad i = 0, 15, \dots, 120, 180$$

Para determinar los valores de k_3 y k_4 se minimizó la Ecuación 3-17.

Ecuación 3-15

$$cD(t, k_3, k_4) = N_0 \cdot k_1 \cdot \left[\begin{aligned} & \frac{1}{2k_1} + \frac{(k_{23} - 2k_3) \cdot e^{-(2 \cdot k_4) \cdot t}}{2(2k_4 - k_1) \cdot (2k_4 - k_{23})} - \frac{(k_{23} \cdot k_4) \cdot e^{-(k_1) \cdot t}}{(2k_4 - k_1) \cdot (-k_1 + k_{23}) \cdot k_1} + \\ & + \frac{(k_{23} - k_3) \cdot e^{-(k_1) \cdot t}}{(2k_4 - k_1) \cdot (-k_1 + k_{23})} + \frac{(k_4 - (k_{23} - k_3)) \cdot e^{-(k_{23}) \cdot t}}{(2k_4 - k_{23}) \cdot (-k_1 + k_{23})} \end{aligned} \right]$$

Ecuación 3-16

$$tD(t, k_3, k_4) = N_0 \cdot k_1 \cdot \left[\begin{aligned} & \frac{1}{2k_1} - \frac{(k_{23} - 2k_3) \cdot e^{-(2 \cdot k_4) \cdot t}}{2(2k_4 - k_1) \cdot (2k_4 - k_{23})} - \frac{(k_{23} \cdot k_4) \cdot e^{-(k_1) \cdot t}}{(2k_4 - k_1) \cdot (-k_1 + k_{23}) \cdot k_1} + \\ & + \frac{(k_3) \cdot e^{-(k_1) \cdot t}}{(2k_4 - k_1) \cdot (-k_1 + k_{23})} + \frac{(k_4 - k_3) \cdot e^{-(k_{23}) \cdot t}}{(2k_4 - k_{23}) \cdot (-k_1 + k_{23})} \end{aligned} \right]$$

Ecuación 3-17

$$h(k_3, k_4) = \sum_i \left[(cD_i)_{\text{exp}} - cD(t = i, k_3, k_4) \right]^2 + \sum_i \left[(tD_i)_{\text{exp}} - tD(t = i, k_3, k_4) \right]^2$$

$i = 0, 15, \dots, 120, 180$

El procedimiento para determinar las constantes k_1 , k_2 , k_3 y k_4 se realizó con el programa *Mathcad 11*™ y se describe a detalle en el Apéndice 4.

En la Tabla 3-7 se muestran los valores de las constantes cinéticas, se observa que las constantes cinéticas K_2 , K_3 y K_4 presentan mayor variación a medida que la carga metálica se incrementa, para el caso de la constante cinética K_1 la variación no es tan pronunciada.

Tabla 3-7. Valores de las constates cinéticas de la hidrogenación de naftaleno con catalizadores Ni/SBA-15.

Catalizador	K_1 (L * g _{Ni} ⁻¹ * min ⁻¹)	K_2 (L * g _{Ni} ⁻¹ * min ⁻¹)	K_3 (L * g _{Ni} ⁻¹ * min ⁻¹)	K_4 (L * g _{Ni} ⁻¹ * min ⁻¹)
Ni/SBA-15 1.5h d-p	3.2917	1.6815	1.3989	0.0614
Ni/SBA-15 2.0h d-p	3.0759	1.1513	0.9316	0.0688
Ni/SBA-15 2.5h d-p	2.8673	0.93	0.76	0.0452
Ni/SBA-15 3.0h d-p	2.8036	0.7892	0.6533	0.0216

$$K_j = k_j \cdot \frac{V_{reactor}}{m_{níquel}}$$

El diámetro promedio de partícula metálica tiene efecto significativo en la actividad de hidrogenación ya que a medida que el diámetro promedio de partícula metálica se incrementa se requiere mayor tiempo para consumir los reactivos.

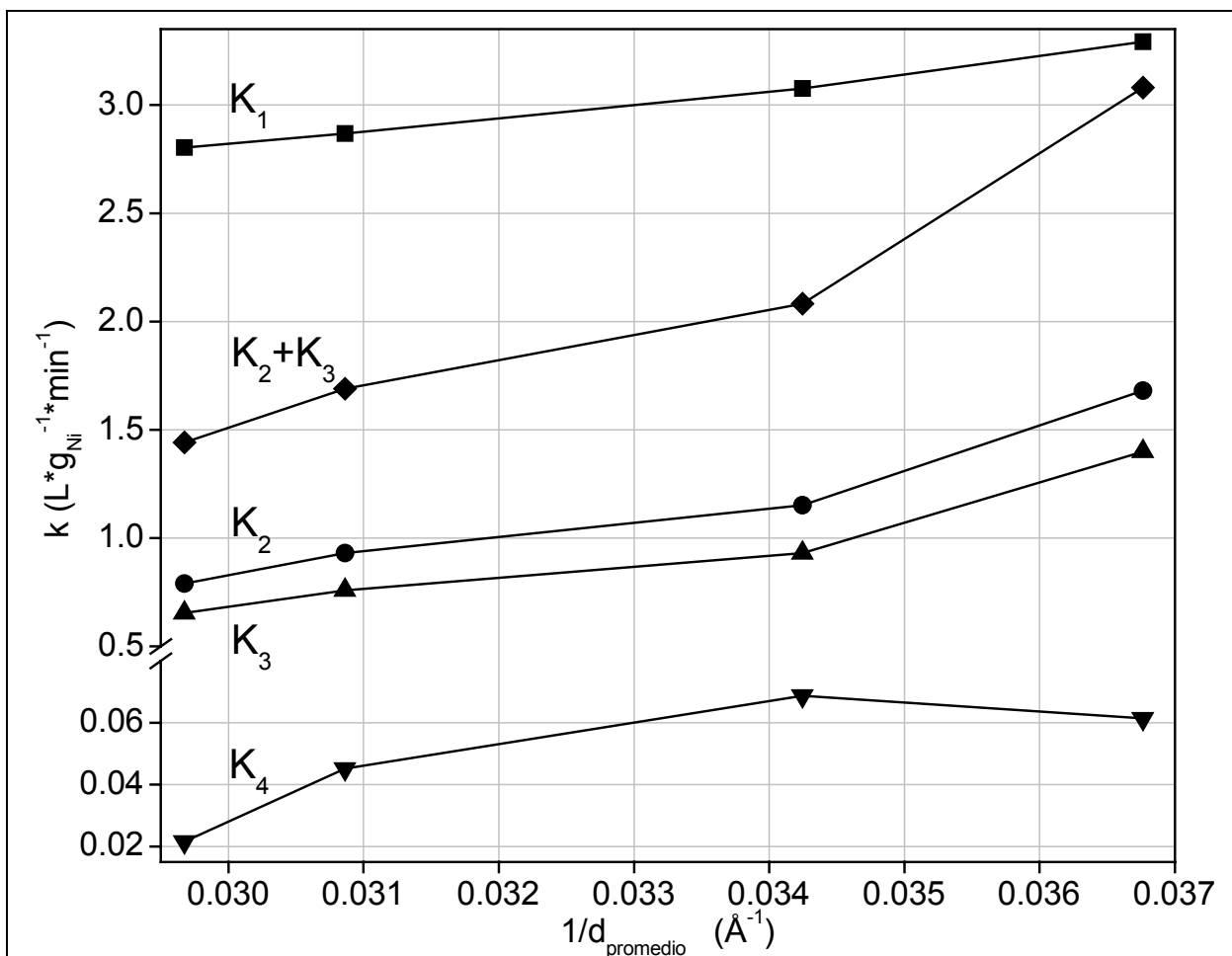


Figura 3-23. Hidrogenación de naftaleno con catalizadores Ni/SBA-15 1.5h, Ni/SBA-15 2.0h, Ni/SBA-15 2.5h y Ni/SBA-15 3.0h. Calcinados a 450°C y posteriormente reducidos a 500°C, la temperatura de reacción fue de 200°C, la presión de reacción fue de 60Kg/cm² y la masa de níquel fue de 0.009 g.

3.3.4 ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES Ni/SBA-15 (10.3) Y Ni/MCM-41 (12.3) EN LA HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO^[34].

Se comparó la actividad catalítica de un catalizador Ni/SBA-15 con carga metálica de 10.3% en peso y diámetro promedio de partícula metálica de 25.3Å contra la actividad de un catalizador Ni/MCM-41,^[19] preparado en condiciones similares, con carga metálica de 12.3% en peso y diámetro promedio de partícula metálica de 33.8Å. Los resultados de actividad se obtuvieron en condiciones similares, los catalizadores fueron activados en iguales condiciones de temperatura y flujo de hidrógeno. En la reacción se empleó la misma cantidad de Ni, la misma concentración de reactivos y condiciones de operación.

Los resultados de las reacciones se reportan en la Figura 3-24. Se observa que mientras que el catalizador Ni/SBA-15 consume toda la tetralina en 60 minutos, el catalizador Ni/MCM-41 lo hace en 180 minutos, es decir el catalizador soportado en SBA-

15 es tres veces más activo que el soportado en MCM-41. En la Tabla 3-8 se observa que las constantes cinéticas de hidrogenación con catalizador Ni/SBA-15 son mayores que las constantes cinéticas de hidrogenación con catalizador Ni/MCM-41, lo que nos indica que el catalizador soportado en SBA-15 es más activo que el catalizador soportado en MCM-41.

Esta diferencia de actividad probablemente se debe a una mayor dispersión de las partículas de níquel sobre el soporte SBA-15 y a la mayor estabilidad de la estructura SBA-15 durante todas las etapas de síntesis del catalizador.

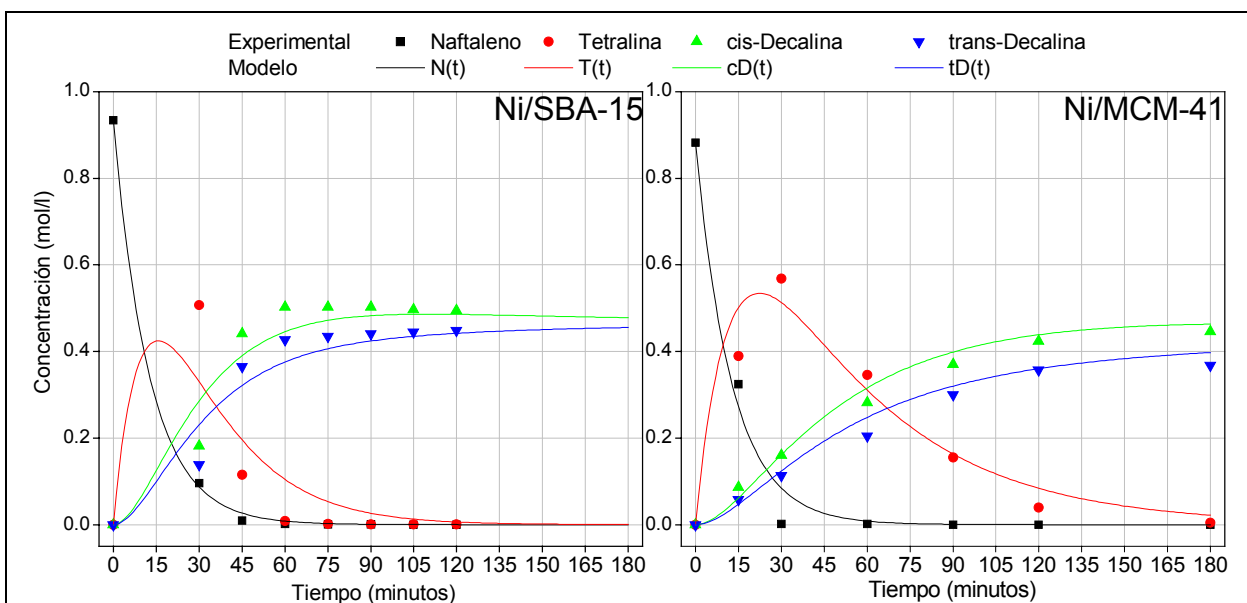


Figura 3-24. Hidrogenación de naftaleno con catalizadores Ni/SBA-15 y Ni/MCM-41^[19]. Calcinados y reducidos a 450°C; temperatura de reacción 200°C; presión 60Kg/cm². masa de Ni 0.009 g.

Tabla 3-8. Valores de las constantes cinéticas en la hidrogenación de naftaleno con catalizadores Ni/SBA-15 (10.3) y Ni/MCM-41 (12.3).

Catalizador	K_1 (L * g _{Ni} ⁻¹ * min ⁻¹)	K_2 (L * g _{Ni} ⁻¹ * min ⁻¹)	K_3 (L * g _{Ni} ⁻¹ * min ⁻¹)	K_4 (L * g _{Ni} ⁻¹ * min ⁻¹)
Ni/SBA-15	2.6368774	0.9357722	0.72954549	0.18971193
Ni/MCM-41	2.61019734	0.42572274	0.32146885	0.08180737

$$K_j = k_j \cdot \frac{V_{reactor}}{m_{níquel}}$$

4 CONCLUSIONES.

Con el método de depósito-precipitación es posible preparar catalizadores Ni/SBA-15 con alta carga metálica (15.31% *en peso* de níquel), alta dispersión de partículas metálicas y alta actividad en la hidrogenación de naftaleno y tetralina.

El material SBA-15 no pierde el arreglo hexagonal de sus poros al depositarle, mediante el método depósito-precipitación, una carga metálica de 15.31% en peso de níquel.

Las fases de níquel depositadas en el material SBA-15 por el método depósito-precipitación son hidróxido de níquel y 1:1 filosilicato níquel. Esta última fase se produce en mayor proporción que la fase hidróxido de níquel. La oxidación y posterior reducción de la fase filosilicato de níquel produce partículas metálicas de níquel pequeñas ($\approx 25.4\text{\AA}$) y dispersas. Las micrografías de TEM muestran que las partículas metálicas de níquel se localizan dentro y fuera de los poros del soporte SBA-15.

La actividad de los catalizadores Ni/SBA-15 se incrementa a medida que el diámetro promedio de partícula metálica se reduce.

El catalizador de níquel soportado en SBA-15 es más activo que el catalizador de níquel soportado en MCM-41. la diferencia de actividad esta relacionada con el menor diámetro promedio de partícula metálica del catalizador soportado en SBA-15, (25.4\AA) comparado con el diámetro promedio de partícula 33.8\AA reportado para el catalizador Ni/MCM-41, y posiblemente a la pérdida en el arreglo estructural durante la preparación del catalizador Ni/MCM-41.

BIBLIOGRAFÍA.

- 1 M. Houalla, F. Delannay, I. Matsuura, B. Delmon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 76 (1980) 2128.
- 2 B. Mile, D. Stirling, M.A. Zammit, A. Lovell, M. Webb, *J. Catal.* 114 (1988) 217.
- 3 L. Bonneviot, O. Clause, M. Che, A. Manceau, H. Dexpert, *Catal. Today* 6 (1989) 39.
- 4 O. Clause, L. Bonneviot, M. Che, H. Dexpert, *J. Catal.* 130 (1991) 21.
- 5 O. Clause, M. Kermarec, L. Bonneviot, F. Villain, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4709.
- 6 C. Louis, Z.X. Cheng, M. Che, *J. Phys. Chem. B.* 97 (1993) 5703.
- 7 M. Kermarec, J. Y. Carriat, P. Burattin, M. Che, A. Decarreau, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 12008.
- 8 Y. Okamoto, K. Nagata, T. Adachi, K. Inamura, T. Takyu, *J. Phys. Chem. B* 95 (1991) 310.
- 9 J. Y. Carriat, M. Che, M. Kermarec, *Catal. Let.* 25 (1994) 127.
- 10 T. Toupance, M. Kermarec, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 965.
- 11 J.W. Geus, Dutch Patent Applications, 1967, 6705,259, and 1968, 6813,236.
- 12 J.A. van Dillen, J.W. Geus, L.A. Hermans, J. van der Meijden, In *Proceedings of 6 International Congress on Catalysis, London, 1976* (G. C. Bond, P. B. Wells, F. C. Tompkins, Eds.), Elsevier: Amsterdam, 1977, p 677.
- 13 M. J. F. M.Verhaak, A. J.van Dillen, J.W. Geus, *Appl. Catal.* 105 (1993) 251.
- 14 P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7060.
- 15 P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2722.
- 16 P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6171.
- 17 P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10482.
- 18 R. Nares, J. Ramírez, A. Gutiérrez, C. Louis, T. Klimova. *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 13287.
- 19 R. Nares, Tesis Doctoral, UNAM, México, 2003.
- 20 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science* 279 (1998) 548
- 21 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- 22 C. Marcilly, J. P. Franck. *Rev. Inst. Fr. Pet.* 1994, 39,337

- 23 Iler, R. *The Chemistry of Silica*. John Wiley and sons. NY, 1979.
- 24 G. Leofanti, M. Padovan G tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207.
- 25 Procedimiento IMP-QA-206. Método para determinar níquel en catalizadores desarrollado por el Instituto Mexicano del Petróleo.
- 26 M. Kermarec, J. Y. Carriat, P. Burattin, M. Che, A. Decarreau, *J. Phys. Chem. B* 98 (1994) 12008.
- 27 S. Tjandra, F. A. Zaera, *J. Catal.* 164 (1996) 82.
- 28 V. Meerten, T. De Graaf, J. Coenen, *J. Catal.* 46 (1977) 1
- 29 S. Smeds, T. Salmi, L. P. Linfors, A. O. Krause, *Appl. Catal.* 144 (1996).
- 30 P. Rautane, M. Lylykangas, J. Aittamaa, A. Kraus, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1247.
- 31 T. Huang, B-Ch. Kang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1140.
- 32 M. Viniegra, G. Córdoba, R. Gómez, *J. Mol. Catal.* 58 (1990) 107.
- 33 R. Gómez, O. Novaro, *Reac. Kinet. Catal. Lett.* 45 (1991) 251.
- 34 R. Gómez-Reynoso, J. Ramírez, R. Nares, R. Luna, F. Murrieta, *Catal. Today* 107-108 (2005) 926.

Apéndice 1. Níquel en catalizadores (IMP-QA-206).

ALCANCE:

Este procedimiento de análisis se utiliza para la determinación cuantitativa de níquel en catalizadores con un contenido mayor al 1% en peso.

RESUMEN DEL MÉTODO.

La muestra de catalizador se funde con piro sulfato de potasio a 760°C. El fundido, se disuelve en agua acidulada con ácido clorhídrico, se agrega fluoruro de sodio para enmascarar iones de aluminio, calcio, hierro y magnesio. Posteriormente se ajusta el pH entre 9 y 10 con hidróxido de amonio y se titula con una disolución de EDTA utilizando indicador murexide hasta que la disolución cambie de color amarillo a violeta.

EQUIPO.

- Mufla eléctrica
- Mechero de gas
- Crisol de porcelana
- Vaso de precipitado de 400 ml
- Bureta de 50 ml con divisiones en 0.1 ml
- Parrilla eléctrica balanza analítica

Materiales y reactivos

- Pureza de los reactivos. Solo se deberán emplear reactivos grado analítico durante toda la determinación.
- Pureza del agua. El agua que se utilice deberá ser destilada o desionizada.
- Piro sulfato de potasio
- Hidróxido de amonio (1:1)
- Indicador murexide. Mezclar 0.2g de purpurato de amonio ($C_8H_8N_6O_6$) con 40g de sulfato de potasio.
- Disolución de EDTA 0.02M. Disolver 7.445g de EDTA ($Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2H_2O$) en agua y aforar a un litro.
- Valoración: Colocar 25ml de una disolución patrón de níquel (1000 ppm) en un vaso de precipitado de 400 ml. Diluir con 150ml de agua, ajustar el valor de pH en 9-10, agregar murexide como indicador y titular con disolución de EDTA hasta que cambie el color amarillo a violeta.

Ecuación 4-1

$$\text{Factor} = \frac{D \cdot G}{E} \quad [=] \frac{\text{ml de Ni}}{\text{ml de EDTA}}$$

D = volumen tomado de la disolución patrón de níquel, (ml).

E = volumen de la disolución de EDTA, (ml).

G = concentración de la disolución patrón de níquel, (mg de níquel/ml).

- Disolución patrón de níquel de 1000 ppm. Disolver 0.5g de níquel metálico 99.9% de pureza en 50ml de HNO₃ (1:1). Calentar durante 5 minutos, enfriar y aforar a 500 ml.

PROCEDIMIENTO:

- Preparación de la muestra de catalizador. Se pulveriza el catalizador a que pase la malla No. 100 y se seca en la mufla a 550°C durante una hora.
- Pesar 0.3g de muestra seca en un crisol de porcelana. Agregar 2.4g de piro sulfato de potasio (8 partes de piro sulfato de potasio por una parte de catalizador) y fundir a 760°C en la flama de un mechero de gas durante una hora. Retirar el crisol de la flama y sumergirlo en un vaso de precipitado de 400ml que contenga 100ml de agua destilada. Hervir suavemente hasta que se disuelva la masa de fusión y lavar perfectamente con agua, agregando los lavados al vaso que contiene la masa disuelta.
- Dejar enfriar la disolución, agregar 5g de fluoruro de sodio (para eliminar la interferencia de iones de aluminio, calcio, hierro y magnesio). Ajustar el pH en 9-10 con hidróxido de amonio (1:1), adicionar murexide como indicador y titular con disolución de EDTA hasta que cambie el color amarillo a violeta.

CÁLCULOS:

- El contenido de níquel de la muestra se determina como sigue.

Ecuación 4-2

$$\%Ni = \frac{V \cdot F \cdot 100}{1000 \cdot M}$$

en donde:

V = volumen usado de la disolución de EDTA, (ml)

F = Factor de la disolución de EDTA, (mg de níquel / ml de EDTA)

M = Peso de la muestra de catalizador, (g)

PRECISIÓN:

La diferencia entre los resultados de dos análisis obtenidos por el mismo analista con el mismo equipo de trabajo en condiciones de operación constantes, con el mismo material de prueba y con las condiciones de operación fijadas por el método durante toda la determinación, no deberá ser mayor del 2%.

PRECAUCIÓN:

Este método puede implicar material y operación de equipos peligrosos. El método no pretende evitar todos los problemas asociados con la seguridad. Es responsabilidad del usuario de este método establecer las normas de seguridad apropiadas así como la práctica requerida.

Apéndice 2. Moles de níquel que se depositaron sobre el soporte SBA-15

Ecuaciones para calcular las moles de níquel que se depositaron en el catalizador como función del % en peso de níquel y de la masa de sílice.

Ecuación 4-3

$$\%Ni = \frac{mNi}{mNiO + mSiO_2}$$

Ecuación 4-4

$$mNi = \%Ni \cdot mNiO + \%Ni \cdot mSiO_2$$

Ecuación 4-5

$$nNiO = nNi$$

Ecuación 4-6

$$\frac{mNiO}{MNiO} = \frac{mNi}{MNi}$$

sustituyendo la Ecuación 4-6 en la Ecuación 4-4

Ecuación 4-7

$$mNi = \%Ni \cdot MNiO \frac{mNi}{MNi} + \%Ni \cdot mSiO_2$$

Ecuación 4-8

$$mNi - \%Ni \cdot MNiO \frac{mNi}{MNi} = \%Ni \cdot mSiO_2$$

Ecuación 4-9

$$mNi = \frac{\%Ni \cdot mSiO_2}{1 - \%Ni \frac{MNiO}{MNi}}$$

Ecuación 4-10

$$n_{Ni} = \frac{\%Ni \cdot m_{SiO_2}}{M_{Ni} - \%Ni \cdot M_{NiO}}$$

Tabla 4-1. Cantidad de níquel metálico, hidróxido de níquel, 1:1 filosilicato de níquel, soporte en el catalizador.

%p de Ni en catalizador	fracción-área en TPR Ni(OH) ₂	fracción-área en TPR 1:1 filosilicato de Ni	moles de Ni en catalizador	masa de Ni(OH) ₂ (g)	masa de filosilicato de Ni (g)	masa de SBA-15 consumida (g)	masa de SBA-15 en catalizador (g)
0.000	0.0000	0.0000	0.000000	0.0000	0.000	0.000	1.900
8.800	0.1439	0.8561	0.003208	0.0428	1.044	0.330	1.570
11.980	0.0920	0.9080	0.004576	0.0390	1.580	0.499	1.401
15.310	0.1233	0.8767	0.006155	0.0704	2.052	0.648	1.252
18.830	0.1146	0.8854	0.008017	0.0851	2.699	0.853	1.047

Tabla 4-2. Área específica y área por gramo de soporte.

%p de Ni en catalizador	Área específica (m ² /g de catalizador)	Área superficial (m ² /g soporte)	Área superficial (m ² /g soporte) área sin la contribución de filosilicato
0.00	759.5012	759.5012	759.5012
8.80	619.6627	1048.7584	794.3898
11.98	597.2258	1287.5405	872.7206
15.31	580.6799	1565.4547	963.4810
18.83	512.4337	1875.2070	901.4003

Apéndice 3. Resultados experimentales de la hidrogenación de naftaleno con catalizadores Ni/SBA-15.

Tabla 4-3. Resultados de la hidrogenación de naftaleno con catalizador Ni/SBA-15 1.5h de depósito-precipitación.

Tiempo (minutos)	Naftaleno (mol/l)	Tetralina (mol/l)	cis-Decalina (mol/l)	trans-Decalina (mol/l)
0	0.88384	0.00000	0.00000	0.00000
15	0.20185	0.26844	0.21417	0.18029
30	0.04564	0.20140	0.32933	0.28051
45	0.00470	0.04654	0.43207	0.36999
60	0.00237	0.00447	0.46026	0.39248
75	0.00023	0.00072	0.46738	0.39923
90	0.00000	0.00000	0.47077	0.40530
105	0.00000	0.00000	0.47350	0.41139
120	0.00000	0.00000	0.47619	0.41768
180	0.00000	0.00000	0.47250	0.43015

Tabla 4-4. Resultados de la hidrogenación de naftaleno con catalizador Ni/SBA-15 2.0h de depósito-precipitación.

Tiempo (minutos)	Naftaleno (mol/l)	Tetralina (mol/l)	cis-Decalina (mol/l)	trans-Decalina (mol/l)
0	0.88384	0.00000	0.00000	0.00000
15	0.22206	0.36121	0.15016	0.12652
30	0.05848	0.28048	0.28078	0.23200
45	0.00300	0.12939	0.39326	0.32734
60	0.00224	0.01988	0.45412	0.37920
75	0.00106	0.01237	0.46386	0.38699
90	0.00020	0.00368	0.46923	0.40022
105	0.00000	0.00000	0.47573	0.40521
120	0.00000	0.00000	0.47954	0.41079
180	0.00000	0.00000	0.47298	0.42684

Tabla 4-5. Resultados de la hidrogenación de naftaleno con catalizador Ni/SBA-15 2.5h de depósito-precipitación.

Tiempo (minutos)	Naftaleno (mol/l)	Tetralina (mol/l)	cis-Decalina (mol/l)	trans-Decalina (mol/l)
0	0.88922	0.00000	0.00000	0.00000
15	0.24224	0.40608	0.11580	0.10535
30	0.07083	0.36698	0.23210	0.19064
45	0.01937	0.15457	0.37394	0.30867
60	0.00814	0.07410	0.42461	0.35364
75	0.00536	0.01304	0.46351	0.38685
90	0.00000	0.00333	0.47529	0.39752
105	0.00000	0.00000	0.47711	0.40471
120	0.00000	0.00000	0.48051	0.41015
180	0.00000	0.00000	0.47976	0.42043

Tabla 4-6. Resultados de la hidrogenación de naftaleno con catalizador Ni/SBA-15 3.0h de depósito-precipitación.

Tiempo (minutos)	Naftaleno (mol/l)	Tetralina (mol/l)	cis-Decalina (mol/l)	trans-Decalina (mol/l)
0	0.88641	0.00000	0.00000	0.00000
15	0.23231	0.49459	0.08213	0.06860
30	0.09143	0.38369	0.21528	0.18000
45	0.04601	0.23992	0.31617	0.26437
60	0.01686	0.07807	0.41881	0.35017
75	0.00033	0.01660	0.46252	0.38791
90	0.00000	0.00496	0.47721	0.39832
105	0.00000	0.00000	0.48096	0.40269
120	0.00000	0.00000	0.48373	0.40881
180	0.00000	0.00000	0.48563	0.41550

Apéndice 4. Cálculo de las constantes cinéticas k_i .

Datos experimentales Ni/SBA-15 2.0h

D_{exp} :=	Tiempo	Naftaleno	Tetralina	cis-Decalina	trans-Decalina
	0	1	2	3	4
0	0	0.88384	0	0	0
1	15	0.22206	0.36121	0.15016	0.12652
2	30	0.05848	0.28048	0.28078	0.232
3	45	0.003	0.12939	0.39326	0.32734
4	60	0.00224	0.01988	0.45412	0.3792
5	75	0.00106	0.01237	0.46386	0.38699
6	90	0.0002	0.00368	0.46923	0.40022
7	105	0	0	0.47573	0.40521
8	120	0	0	0.47954	0.41079
9	180	0	0	0.47298	0.42684

concentración inicial de naftaleno

$$N_0 := D_{exp_{0,1}}$$

naftaleno como función del tiempo y de la constante cinética

$$N(t, k_1) := N_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

$$f(k) := \left| D_{exp}^{(1)} - N(D_{exp}^{(0)}, k) \right| \quad \text{función objetivo}$$

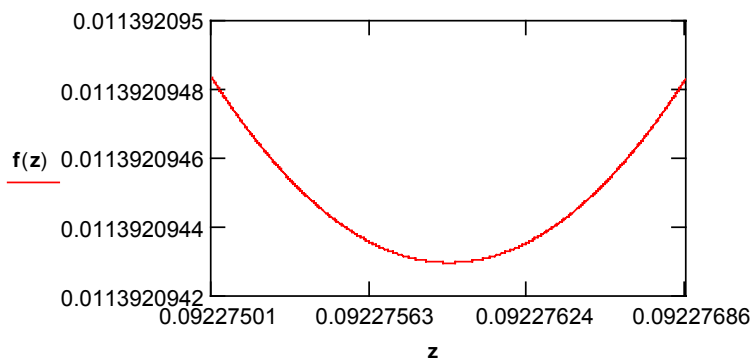
$k := 0.0922$ valor para iniciar la minimización

Given

$k > 0$ restricción en el valor de k

$$k_1 := \text{Minimize}(f, k)$$

$$k_1 = 0.092275936851$$



Tetralina como función del tiempo y de la constantes cinéticas 2 y 3 $k_2 + k_3$

$$T(t, k_{23}) := \frac{k_1 \cdot N_0}{-k_1 + (k_{23})} \cdot \left[e^{-k_1 \cdot t} - e^{-(k_{23}) \cdot t} \right]$$

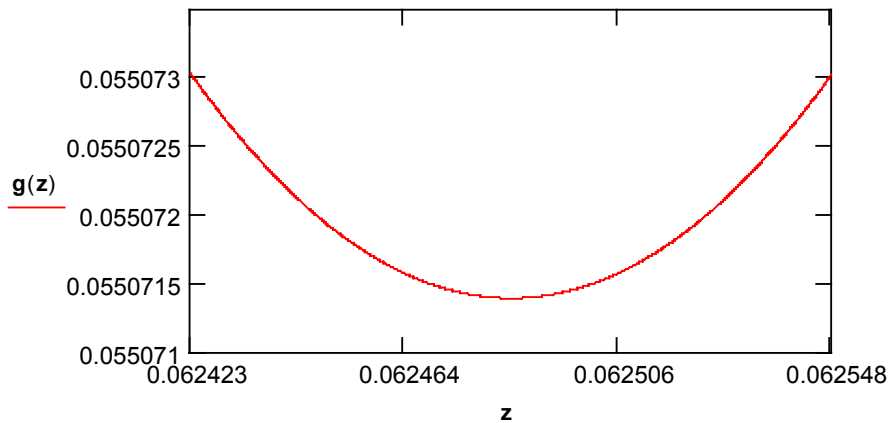
$$g(k_{23}) := \left| D_{\text{exp}}^{(2)} - T(D_{\text{exp}}^{(0)}, k_{23}) \right| \quad \text{función objetivo}$$

$k_{23} := 0.0624$ valor para iniciar la minimización

Given

$k_{23} > 0$ restricción en el valor de la constante cinética

$k_s := \text{Minimize}(g, k_{23}) \quad k_s = 0.06248528827$



cis-Decalina como función del tiempo y de la constantes cinéticas k_3 y k_4

$$cD(t, k_3, k_4) := N_0 \cdot k_1 \cdot \left[\frac{1}{2 \cdot k_1} + \frac{[(k_s - k_3) - k_3] \cdot e^{-2 \cdot k_4 \cdot t}}{2 \cdot (2 \cdot k_4 - k_1) \cdot [2 \cdot k_4 - (k_s - k_3) - k_3]} - \frac{k_s \cdot k_4 \cdot e^{-k_1 \cdot t}}{(2 \cdot k_4 - k_1) \cdot (-k_1 + k_s) \cdot k_1} + \frac{(k_s - k_3) \cdot e^{-k_1 \cdot t}}{(2 \cdot k_4 - k_1) \cdot (-k_1 + k_s) \cdot k_1} \right]$$

trans-Decalina como función del tiempo y de la constantes cinéticas k_3 y k_4

$$tD(t, k_3, k_4) := N_0 \cdot k_1 \cdot \left[\frac{1}{2 \cdot k_1} - \frac{[(k_s - k_3) - k_3] \cdot e^{-2 \cdot k_4 \cdot t}}{2 \cdot (2 \cdot k_4 - k_1) \cdot [2 \cdot k_4 - (k_s - k_3) - k_3]} - \frac{k_s \cdot k_4 \cdot e^{-k_1 \cdot t}}{(2 \cdot k_4 - k_1) \cdot (-k_1 + k_s) \cdot k_1} + \frac{k_3 \cdot e^{-k_1 \cdot t}}{(2 \cdot k_4 - k_1) \cdot (-k_1 + k_s) \cdot k_1} \right]$$

Funcion objetivo

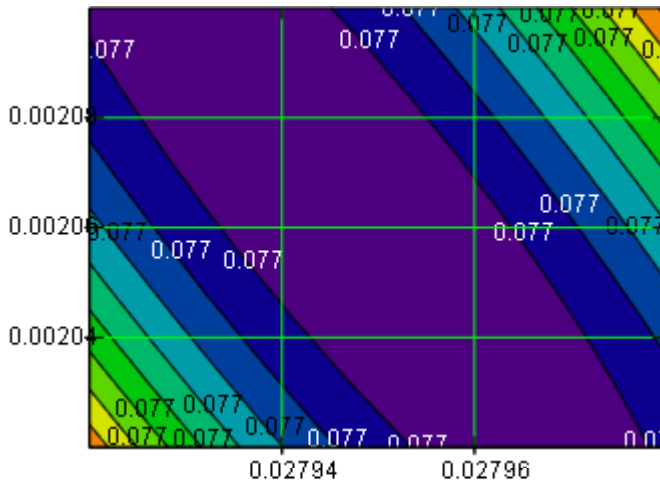
$$h(k_a, k_b) := \left| D_{\text{exp}}^{(3)} - cD(D_{\text{exp}}^{(0)}, k_a, k_b) \right| + \left| D_{\text{exp}}^{(4)} - tD(D_{\text{exp}}^{(0)}, k_a, k_b) \right|$$

$k_a := 0.0279$ $k_b := 0.002$ valores iniciales

Given

$k_a > 0$ $k_b > 0$ restricciones

$$k_{34} := \text{Minimize}(h, k_a, k_b) \quad k_{34} = \begin{pmatrix} 0.027946833117 \\ 0.002064402985 \end{pmatrix}$$



h

$$k_3 := k_{34_0}$$

$$k_4 := k_{34_1}$$

$$k_2 := k_s - k_3$$

$$k_1 = 0.092275936851$$

$$k_2 = 0.034538455152$$

$$k_3 = 0.027946833117$$

$$k_4 = 0.002064402985$$