



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CARGA METÁLICA EN
LOS CATALIZADORES NiMo/Zr-SBA-15”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

FERNANDO ALEJANDRO PÉREZ VELÁZQUEZ



MÉXICO, D.F.

2006



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.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Tatiana Klimova por darme la oportunidad de trabajar en el laboratorio y creer en mí, por sus enseñanzas, orientación y paciencia en la realización de este trabajo y por su apoyo en todo momento.

A los miembros del jurado, por las observaciones y valiosos comentarios en la revisión de este trabajo.

A la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna por su colaboración en la realización de los análisis de DRX de polvos.

Al I.Q. Iván Puente Lee por su colaboración en la realización de los análisis de HRTEM.

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por su colaboración en la realización de los análisis de DRX de ángulos bajos.

Al Dr. Gustavo Fuentes Zurita y al M. en C. Ángel Martínez Hernández por permitirme utilizar sus equipos de TPR y DRS.

Al proyecto DGPA IN-103102 por el financiamiento otorgado al proyecto.

Al proyecto CONACyT y la D.G.E.P. por el apoyo financiero otorgado para la realización de la etapa experimental de este trabajo.

A Alberto de la Fuente por su colaboración en la redacción de esta tesis, gracias al poeta y amigo.

Al I.Q. Alejandro León Iñiguez Hernández por el apoyo y comprensión durante mi carrera profesional, y por su amistad.

Al Ingeniero en Telecomunicaciones, mi hermano Miguel Ángel, por el apoyo incondicional durante toda mi vida y sobre todo por su paciencia.

A todos mis compañeros y amigos de la Universidad, Rafa, Itxel, Grissel, Ernesto, Diego, Rodrigo, Aarón, Tlatelpa, Iyain, todos los elfos, Marisol, Valeria, Cristina, todas las del equipo de fútbol, las ilusas, a los miembros de IMIQ, Arturo, Zoraida y Olmo, gracias por su apoyo y paciencia, y todos aquellos que no he mencionado.

A todos los compañeros y amigos de laboratorio, a Yair por su comprensión y apoyo en la realización de esta tesis, a Karla, Eder, Alejandro, Elena, Diego, por los ratos de convivencia a la hora del café, gracias a todos.

A Oscar Espinosa y Lilia Yolanda Lizama por los consejos y los ratos de alegría que pasamos en el laboratorio, por guiarme y orientarme, sobre todo por brindarme su amistad y ser parte de sus vidas.

A Claudia por todo el tiempo que me compartió, su paciencia y todo su apoyo durante mi estancia en la Facultad, gracias por todo.

A todos mis maestros que dejaron su huella e mi educación, éste el resultado de su esfuerzo.

DEDICATORIAS

A mis padres que en todo momento estuvieron para guiarme, orientarme y por su paciencia. Todo se lo debo a ellos, aunque creían que no pasaría de la primaria.

A mis hermanos: Nidia, Margarita, Mónica, Miguel y Manuel, gracias por todo, pero principalmente por su amor fraterno.

A la Lic. Concepción Cerrillo por sus consejos y apoyo durante mi vida laboral.

A José Regis Ordóñez por darme la oportunidad de adquirir experiencia laboral en su empresa, Regarex, y por brindarme sus consejos y apoyo durante mi estancia en la misma.

Capítulo	Página	
1	Introducción	1
2	Antecedentes	5
2.1	Hidrotratamiento (HDT)	5
2.2	Hidrodeshulfuración (HDS)	6
2.2.1	Reacción de HDS de compuestos refractarios	7
2.2.2	Catalizadores de HDS	9
2.2.3	Sitios activos para HDS	11
2.2.4	Aplicación de nuevos materiales mesoporosos como soportes para catalizadores de HDS	15
2.3	Modificación del material SBA-15 con Zr	17
3	Objetivos	20
4	Desarrollo experimental	22
4.1	Síntesis de soportes y catalizadores	22
4.1.1	Preparación del soporte SBA-15	22
4.1.2	Modificación de SBA-15 con zirconia (ZrO_2)	23
4.1.3	Preparación de los catalizadores con diferentes cargas de NiMo	24
4.2	Métodos de caracterización	25
4.2.1	Fisorción de nitrógeno	25

4.2.2	Difracción de rayos X de polvos y ángulos bajos	33
4.2.3	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis	37
4.2.4	Reducción a temperatura programada	39
4.2.5	Microscopía electrónica de barrido con análisis químico	42
4.2.6	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	43
4.3	Evaluación catalítica	44
4.3.1	Activación del catalizador	45
4.3.2	Reacción de hidrosulfuración de 4,6-DMDBT	46
4.3.3	Análisis de productos por cromatografía de gases	46
5	Resultados	47
5.1	Caracterización de los soportes	47
5.1.1	Microscopía electrónica de barrido con análisis químico	47
5.1.2	Fisorción de nitrógeno	48
5.1.3	Difracción de rayos X de ángulos bajos	51
5.1.4	Difracción de rayos X de polvos	52
5.1.5	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis	53
5.2	Catalizadores de Mo	55
5.2.1	Fisorción de nitrógeno	55
5.2.2	Difracción de rayos X de ángulos bajos	58
5.2.3	Difracción de rayos X de polvos	60

5.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis	62
5.2.5 Reducción a temperatura programada	64
5.3 Catalizadores de NiMo	67
5.3.1 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico	67
5.3.2 Fisisorción de nitrógeno	67
5.3.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos	69
5.3.4 Difracción de rayos X de polvos	71
5.3.5 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis	72
5.3.6 Reducción a temperatura programada	74
5.3.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	75
5.4 Actividad catalítica	78
6 Discusión	81
7 Conclusiones	86
8 Bibliografía	88
9 Anexos	91

INTRODUCCIÓN

.....
Para la realización de este trabajo se efectuó la síntesis del soporte mesoporoso SBA-15, modificado con zirconia, con la finalidad de obtener catalizadores de HDS con base en NiMo con una buena dispersión de la fase activa. El objetivo del presente estudio fue determinar la capacidad del soporte Zr-SBA-15 para dispersar las fases activas en HDS.

Para observar el efecto de la variación de la carga de la fase activa en el catalizador, se prepararon 5 catalizadores con distintas cargas metálicas de Ni y Mo. La carga de MoO_3 utilizada fue entre 6 y 30 % en peso y la carga de NiO de 1.5 a 7.5 % en peso. La relación entre la fase activa (Mo) y el promotor (Ni) se mantuvo constante en todos los catalizadores.

Todos los materiales, tanto soportes como catalizadores, fueron caracterizados mediante fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos y ángulos bajos (DRX y DRX-ab), espectroscopía de reflectancia difusa UV-VIS (DRS), microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX), reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

La evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores se llevó a cabo en la reacción de hidrodeshidrosulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno, obteniendo la mejor actividad con el catalizador 18 % en peso de MoO_3 . El incremento posterior de la carga de molibdeno, a 24 y 30 % en peso de MoO_3 , resultó en una disminución de la actividad catalítica debido al incremento del tamaño de las partículas de MoS_2 . Resultados de las caracterizaciones muestran que la capacidad del soporte Zr-SBA-15 para dispersar especies de Mo llega a su máximo cuando la carga es de 18 % en peso y de NiO de 4.5 % en peso.

El crecimiento de la industria petrolera desde la Segunda Guerra Mundial y la explotación masiva de los recursos petrolíferos, se encuentran ligados al desarrollo de catalizadores de desintegración. Tal proceso produce el fraccionamiento del crudo en partes más ligeras producidas por la ruptura de las moléculas pesadas para su uso en combustibles principalmente. En la actualidad, se considera que, de los procesos de transformación química del petróleo, el 90 % son catalíticos, por lo cual se han ido mejorando los catalizadores a través del tiempo. El desarrollo y mejoramiento tecnológico de los procesos del tratamiento del petróleo han sido más rápidos que la comprensión de los numerosos fenómenos que se encuentran involucrados en ellos. Esto hace que en algunos aspectos se pueda considerar que la *catálisis* ha sido una disciplina tecnológica y empírica, más que de investigación científica. Sin embargo, a partir de mediados de los años setenta, el estudio de los fenómenos catalíticos ha crecido muy fuertemente de manera que se puede considerar en la actualidad una rama de la ciencia más que de la tecnología.

Entre los procesos catalíticos más importantes por su volumen de aplicación, en estos momentos se pueden citar:

- * La desintegración catalítica que aumenta el rendimiento del petróleo mediante la obtención de productos ligeros.
- * La reformación de gasolinas para uso en automóviles y camiones.
- * Los convertidores catalíticos en los escapes de automóvil para disminuir la contaminación atmosférica.
- * Los procesos de hidrotreatmento (hidrodesulfuración, hidrogenación, hidrodemetalización) para disminuir la cantidad de impurezas en el petróleo y sus fracciones.

La *hidrodesulfuración (HDS)* se refiere a la eliminación de azufre de una molécula que lo contenga, haciéndola reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador, produciendo H_2S . De los procesos de hidrotratamiento, la HDS es quizá la que ha ganado más importancia, ya que la problemática ambiental y el estado actual de la tecnología demanda combustibles con contenidos mínimos de azufre. Esto se debe a que el factor clave para disminuir la contaminación es el control de los niveles de SO_x presentes en los gases derivados de la combustión. Los SO_x , junto con los NO_x , además de los efectos nocivos para la salud, resultan un veneno para los catalizadores de los convertidores catalíticos y son los componentes principales de la lluvia ácida, además de participar en el ciclo químico de la atmósfera que lleva a la producción de ozono a nivel de la biosfera.

Lo anterior se refleja en las legislaciones que se vuelven cada vez más restrictivas con respecto a los contenidos permisibles de azufre en las fracciones del petróleo. Así, a mediados de los años noventa muchos países industrializados disminuyeron el límite permitido de contenido de azufre en el combustible diesel a 0.05 % (500 ppm). Por otro lado, las expectativas son que para el año 2007 se cuente con un diesel por debajo de las 50 ppm de azufre y por debajo de las 10 ppm de azufre para el 2008 [1].

El proceso de HDS se lleva a cabo en las refinerías de todo el mundo, pero hasta ahora no ha sido posible remover el azufre de algunos compuestos de forma eficiente y a la vez mantener la calidad del diesel con una viabilidad económica. Cada molécula que contiene azufre tiene una reactividad diferente frente al catalizador, lo cual se debe a las propiedades químicas y estructurales de los diferentes compuestos. La dificultad para obtener una desulfuración completa radica en los compuestos menos reactivos. Se ha encontrado que el dibenzotiofeno (DBT), el 4-

INTRODUCCIÓN

metildibenzotiofeno (4-MDBT) y especialmente el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, Figura 1.1) son las moléculas más refractarias. En la Figura 1.2 se presentan ejemplos de especies azufradas contenidas en el crudo y se comparan sus reactividades en la reacción de HDS.

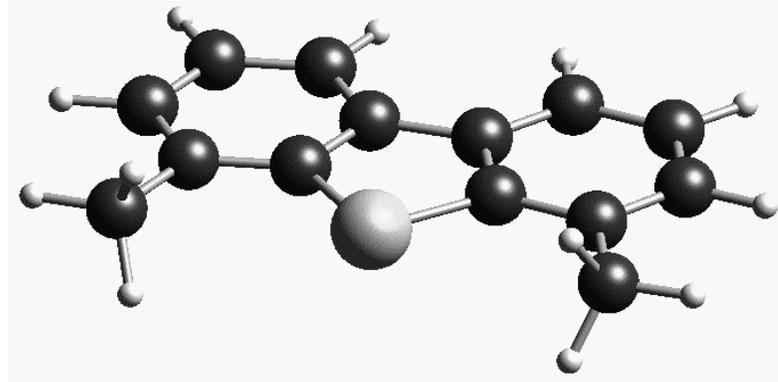
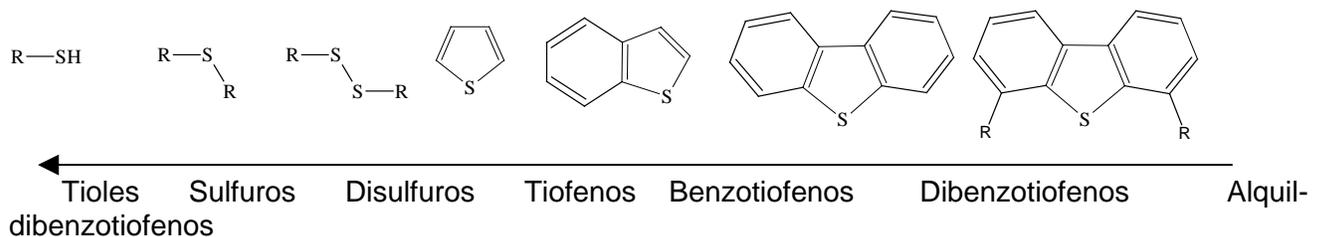


Figura 1.1. Estructura del 4.6-DMDBT.



Tradicionalmente, el catalizador de HDS está constituido por el soporte (alúmina, sílice, etc.), el promotor (Ni, Co) y el componente activo (MoS_2 , WS_2). El componente activo (MoS_2 , WS_2) tiene como función efectuar la eliminación del átomo no deseado (S, N, O o metales). El promotor tiene como objetivo mejorar la actividad y selectividad del catalizador o estabilizar al agente catalítico para prolongar su vida. Generalmente está presente en cantidades muy pequeñas y tiene por sí mismo muy poca actividad catalítica. Por su parte, el soporte catalítico se considera un factor de gran importancia para la distribución del componente activo, ya que la naturaleza del soporte tiene una gran influencia en la estructura y propiedades superficiales del

INTRODUCCIÓN

.....
catalizador. Para que la reacción de HDS se pueda llevar a cabo de manera más favorable, se necesita tener un mayor número de sitios activos para que se lleve a cabo la adsorción de la molécula del reactante en la superficie del catalizador y la eliminación del átomo de S. A la fecha se sabe que existen soportes que proporcionan al MoS₂ la morfología adecuada (apilamiento y longitud de los cristales) para llevarse a cabo esta reacción, entre los cuales se encuentran la titania y la zirconia. Sin embargo, estos soportes presentan un área específica baja, lo cual limita su aplicación a nivel industrial.

En el presente trabajo se pretende variar la cantidad de fase activa en catalizadores con base en NiMo soportados en SBA-15 modificado con zirconia. El método de incorporación de ZrO₂ es el injertado químico, el cual proporciona una buena dispersión de las especies de zirconia en toda la mesoestructura, formando una monocapa. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por diversas técnicas fisicoquímicas y de esta manera se analizó cómo cambian las propiedades texturales y estructurales del catalizador al variar la carga metálica, para finalmente relacionar estos cambios con el desempeño de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

2. ANTECEDENTES

.....
A finales de la década de los noventa, la Unión Europea acordó nuevas especificaciones que deben reunir los combustibles, entre ellos el diesel. En estos acuerdos, se estipuló reducir el contenido de azufre a 500 ppm. Sin embargo, a partir del año 2000 el contenido de azufre sería de 350 ppm en cambio para el 2007 deberá ser de 50 ppm.

La Environmental Protection Agency (EPA), en los Estados Unidos de Norteamérica, propone reducir más el contenido de azufre, ya que se requieren niveles de azufre extremadamente bajos para el buen funcionamiento de diversos equipos, tales como los dispositivos de escape de NO_x de los automotores, particularmente para los que funcionan con sistema de filtrado [2].

Dada la necesidad del perfeccionamiento de los procesos destinados a la refinación del petróleo, los esfuerzos se enfocaran entonces hacia el mejoramiento de los catalizadores para aportarles una actividad catalítica superior.

2.1 Hidrotratamiento (HDT)

Dentro de los procesos de refinación que se ha empleado en la industria del petróleo desde hace más de 60 años, se encuentra el hidrotratamiento [3-5], cuyo objetivo principal es mejorar las características de las fracciones múltiples de crudo (gasolina, querosina, diesel) que se procesan en una refinería, por medio de reacciones químicas, las cuales se llevan a cabo en presencia de H₂ y un catalizador. Los procesos de HDT se pueden clasificar en hidrorefinación e hidroconversión.

Los procesos de hidrorefinación consisten principalmente en la remoción de heteroátomos tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales de las fracciones de petróleo, mediante el proceso de hidrodeshulfuración

.....
(HDS), hidrodeshidrogenación (HDN), hidrodeshidroxigenación (HDO) e hidrodeshidrometalización (HDM).

La eliminación de los heteroátomos resulta ser muy importante dentro de los procesos de refinación, pues, entre otras ventajas, se asegura el buen funcionamiento de los catalizadores en procesos posteriores, obtención de productos con propiedades adecuadas y un mejor aprovechamiento de las fracciones de crudo más pesadas.

En los procesos de hidroconversión se modifica la estructura y peso molecular de los componentes de los crudos tratados. Entre ellos podemos mencionar la hidrogenación (HYD), hidrocrackeo (HCK), isomerización (ISOM) y desaromatización (HDA).

2.2 Hidrodeshidrosulfuración (HDS)

En los últimos años, el proceso de hidrodeshidrosulfuración (HDS) se ha convertido en uno de los principales intereses de la industria de la refinación, y debido a la necesidad de cumplir con las normas ambientales más estrictas con el contenido de azufre en los combustibles. Por lo anterior se ha planteado reemplazar el catalizador en el reactor existente y continuar con las mismas condiciones de operación, haciendo el proceso cada vez menos costoso.

La HDS profunda o ultraprofunda se refiere a procesos desarrollados para remover azufre por debajo de las 15 ppm en combustibles diesel y por debajo de 30 ppm en gasolina.

La dificultad de las reacciones de HDS profunda está relacionada con el carácter refractario de las moléculas azufradas presentes. Mientras más compleja es una molécula, más refractaria se vuelve y por lo tanto menos

.....
reactiva. La reactividad en HDS decrece al aumentar el tamaño de la molécula y varía dependiendo de los grupos sustituyentes. Estos componentes azufrados se pueden clasificar en cuatro grupos:

1. Benzotiofenos alquilados.
2. Dibenzotiofeno y dibenzotiofenos sin sustituyentes en las posiciones 4 y 6.
3. Dibenzotiofenos alquilados con un solo sustituyente en posición 4 ó 6.
4. Dibenzotiofenos con sustituyentes alquilo en las posiciones 4 y 6.

Para investigaciones a nivel laboratorio, Gates y Topsøe [6] concluyeron que el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) resultan buenas moléculas modelo para evaluar la actividad de catalizadores de HDS profunda. Es por lo anterior que el presente trabajo de investigación se centró en la remoción de azufre del 4,6-DMDBT, siendo ésta la molécula más refractaria entre las dos.

2.2.1 Reacción de HDS de compuestos refractarios

La reacción de hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT se lleva a cabo mediante dos rutas principales: la hidrogenación (HYD) y la desulfuración directa (DDS) (Figuras 2.1 y 2.2). La HDS de DBT sobre el catalizador convencional NiMo/ γ -Al₂O₃ se realiza preferentemente por la ruta de DDS, de la cual resulta un compuesto de tipo difenilo. Sin embargo, la hidrodesulfuración de la molécula de 4,6-DMDBT se lleva a cabo principalmente por la ruta de HYD. Los productos de la desulfuración

2. ANTECEDENTES

mediante hidrogenación son tetrahidrodibenzotiofenos al principio y después compuestos tipo ciclohexilbenceno. Esta preferencia de 4,6-DMDBT por la ruta de HYD se debe a la estructura de la molécula; los grupos metilo en las posiciones 4 y 6 impiden el contacto entre el sitio activo y el átomo de S, lo que dificulta la ruta de DDS.

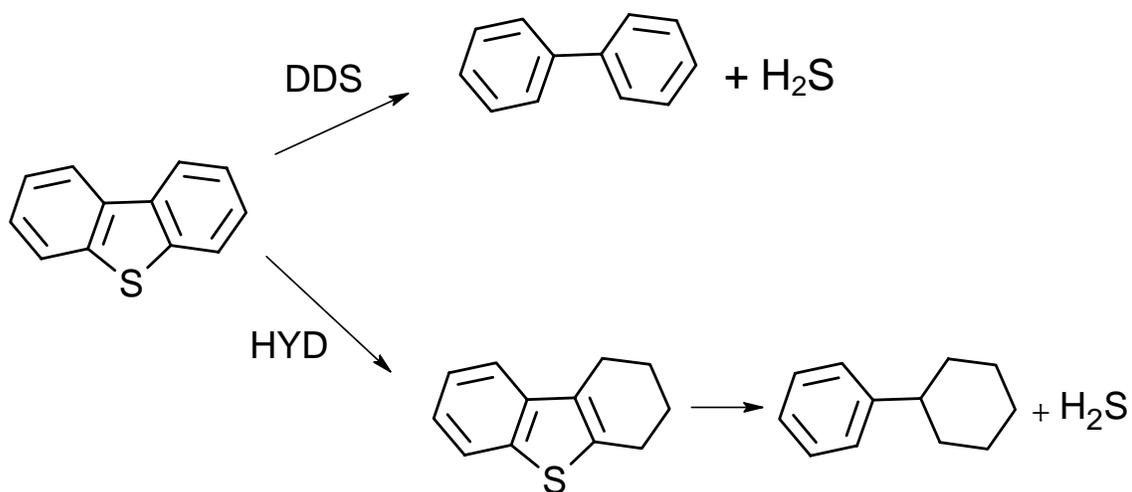


Figura. 2.1. Reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) [7].

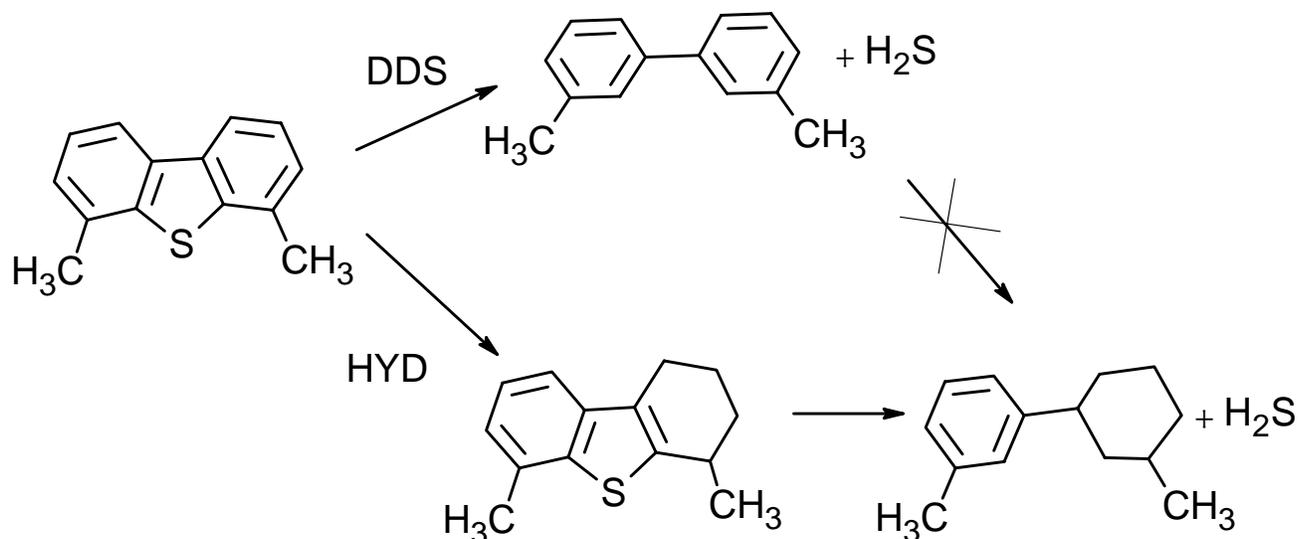


Figura 2.2. Reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [8].

2.2.2 Catalizadores de HDS

El catalizador es una sustancia que afecta la rapidez de una reacción química sin que se consuma. La catálisis heterogénea es utilizada para el proceso de HDS, lo cual indica que el catalizador se encuentra en diferente fase que los reactivos y productos. En la mayoría de los casos el catalizador es sólido y los reactivos son gases o líquidos [9].

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

Los catalizadores de HDS están constituidos por tres elementos principales: fase activa, promotor y soporte.

Fase activa

Para el caso de HDS es el sulfuro de molibdeno (IV) (MoS_2) quien cataliza la reacción. Se considera que los sitios activos catalíticamente son cationes de Mo^{4+} en la superficie de cristales de MoS_2 que tienen por lo menos una vacancia de azufre, lo que permite que las moléculas de reactivo se unan al catalizador para después eliminar el azufre en forma de H_2S . La naturaleza exacta de los sitios activos es, hasta la fecha, tema de debate. Mas adelante se presentará una breve discusión acerca de los principales modelos que pretenden describir la naturaleza del sitio activo de los catalizadores de HDS.

Promotor

El promotor es una sustancia que por sí misma no tiene actividad catalítica, pero, al ser agregada en pequeñas cantidades al catalizador, proporciona mejor actividad, selectividad y/o estabilidad a la fase activa. Los promotores pueden clasificarse en texturales y estructurales.

Promotores texturales: tienen un efecto físico el cual radica en la inhibición de formación de cristales en el catalizador al estar presente en forma de partículas muy finas. Al separar los cristales, se evita la pérdida de superficie activa. El promotor debe tener un tamaño de partícula considerablemente menor que la fase activa y debe estar bien disperso. Los promotores texturales no tienen un efecto sobre la energía de activación ni producen cambios en las isothermas de adsorción.

Promotores estructurales: son sustancias que cambian la composición química de la fase activa. Estos promotores pueden catalizar la formación de un intermediario o producir cambios en la estructura electrónica del catalizador. También pueden favorecer el proceso al inhibir reacciones no deseadas.

Soporte

El soporte juega un papel importante debido a que afecta la morfología y número de sitios activos del catalizador y, por lo tanto, su actividad. El soporte debe contar con un área específica grande, ser estable a las condiciones en las que se lleve a cabo la reacción, tener ciertas propiedades mecánicas y una distribución uniforme de los poros.

2.2.3 Sitios activos para HDS

La información recabada en el estudio de los sistemas catalíticos utilizados en los procesos de HDS, ha demostrado que la dispersión de la fase activa de MoS_2 es uno de los factores determinantes en el desempeño de los catalizadores de NiMo y CoMo. Lamentablemente, la naturaleza exacta de los sitios activos no está esclarecida del todo, siendo entonces un tema de profundo debate. En los catalizadores que utilizan Mo como fase activa y Ni como promotor, es claro que la estructura y la interacción de los cristales de MoS_2 con el soporte y con el promotor son factores determinantes en las funciones de actividad y selectividad de dichos catalizadores de HDS.

Las fases activas de los catalizadores bimetálicos (NiMo o CoMo) son cristales de MoS_2 , los cuales se encuentran en la superficie del soporte, mientras que el promotor se encuentra en las orillas de estos. Dependiendo de la naturaleza del soporte, los cristales de MoS_2 también pueden formar aglomerados de diversos tamaños [10].

Varios modelos se han planteado para poder explicar la naturaleza de la fase activa de los catalizadores bimetálicos. Un modelo muy aceptado fue propuesto por Topsøe a finales de 1980 [4], el cual explica el centro activo del catalizador y establece que la fase superficial NiMoS presenta estructuras de tipo MoS_2 , con el átomo del promotor (Ni) localizado en los bordes de estos cristales, como se muestra en la Figura 2.3. Topsøe menciona que existen dos tipos de sitios activos, los cuales son nombrados sitio “borde” y sitio “esquina” y que están relacionados con el sitio que ocupa el átomo promotor en el cristal. Este modelo permite relacionar cuantitativamente el efecto de la

2. ANTECEDENTES

cantidad de átomos de Ni en la estructura NiMoS con la actividad. De esta manera, se estableció que la estructura de la fase mixta NiMoS es responsable de la actividad catalítica del catalizador MoS₂ promovido por Ni, pero Topsøe no especifica si esta actividad viene del Mo promovido por el Ni o viceversa, es decir, del Ni promovido por el Mo.

En investigaciones posteriores, Topsøe [4] también clasificó los diferentes tipos de sitios activos de NiMoS de acuerdo con la ruta de HDS que favorecen la DDS y HYD, los sitios del tipo I y del tipo II. Los sitios tipo I son monocapas de MoS₂ con Ni en el cuerpo y los sitios tipo II son multicapas con Ni excepto en la capa superior. Además se encontró que los sitios tipo II son sitios específicos en el catalizador, los cuales son particularmente buenos para remover azufre de compuestos que poseen algún tipo de impedimento estérico.

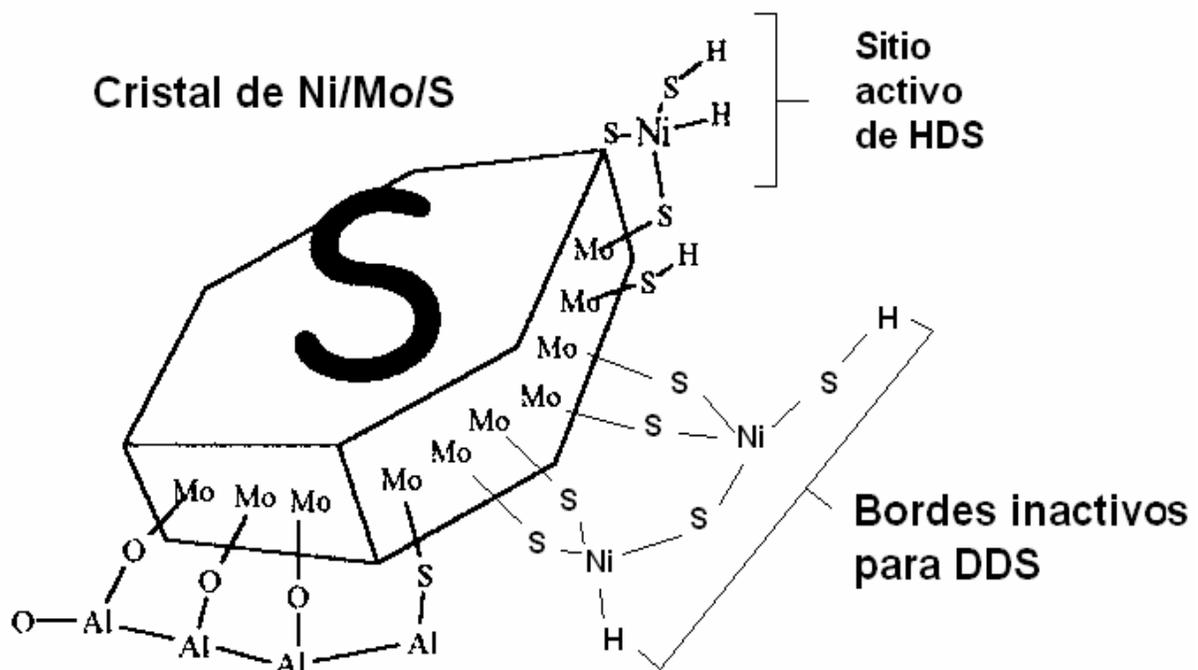


Figura 2.3. Modelo de los cristales NiMoS soportados en alúmina [4].

2. ANTECEDENTES

Daage y Chianelli [11] sugirieron la existencia de dos tipos de sitios activos en los cristales de MoS₂ no promovidos, y propusieron lo que hoy se conoce como el modelo “Rim-Edge” (“borde-orilla”) (Figura 2.4). Las partes de las capas formadas por los cristales superior e inferior, son asociadas con el sitio “rim”, mientras que las capas internas se asocian con el sitio “Edge”.

Este modelo postula que hay distintos tipos de sitios. Los sitios en la base se consideran inertes, la hidrogenólisis (DDS) se lleva a cabo tanto en los sitios borde como en los sitios orilla y la hidrogenación (HYD) se lleva a cabo sólo en los sitios borde. Estos resultados indican que la morfología de los clusters de MoS₂, en particular la relación grosor /dimensión lateral, afectan el desempeño catalítico, independientemente de la presencia de un promotor. Además, se deben considerar dos aspectos: las interacciones electrónicas entre el soporte y el MoS₂ y el impedimento estérico como causas de los efectos de la morfología del cristal en el desempeño catalítico [12].

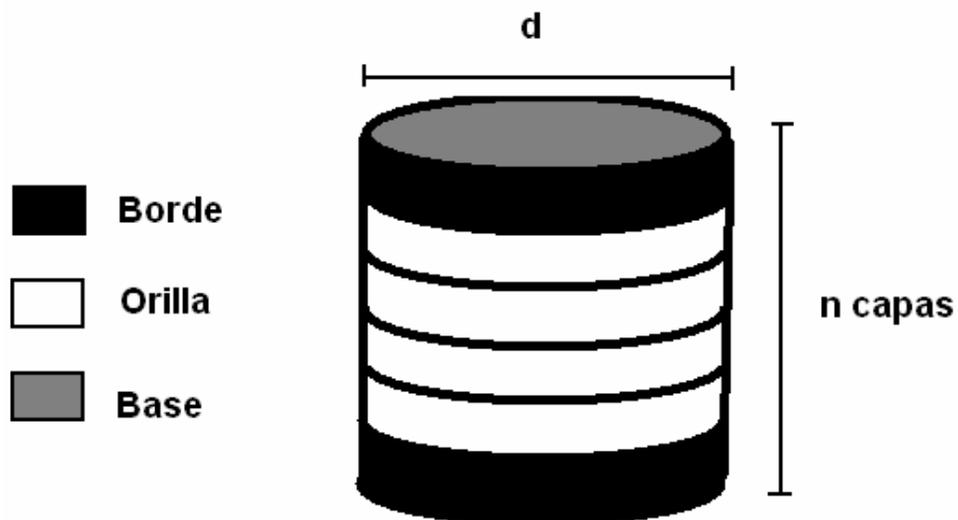


Figura 2.4. Modelo “Rim-Edge” de una partícula de MoS₂ [11].

2. ANTECEDENTES

Otro modelo de la fase activa es el de Shimada, el cual considera que la orientación de los cristales tiene también repercusiones en la actividad intrínseca de la fase sulfurada. Los cristales enlazados al soporte por los bordes tienen una actividad catalítica superior que la de los enlazados por la base al soporte en las reacciones de HYD. A temperaturas altas en la sulfuración, la orientación de estos cristales cambia de estar unidos por los bordes a cristales enlazados por alguna base, como se puede apreciar en la Figura 2.5 [13], la cual muestra los posibles sitios activos generados por su orientación y morfología.

Derivado de lo anterior podemos decir que la actividad en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT con estos cristales se incrementa en el orden siguiente:

Aglomerados de MoS_2 enlazados por el cuerpo es mayor a multicapas de agrupamientos de MoS_2 enlazados por la base y esto a su vez mayores que en monocapa de agrupamiento de MoS_2 enlazados por la base.

Recientemente, Gedanken y col. [14] han encontrado que el grado de apilamiento de cristales de MoS_2 en monocapas soportadas, tiene una importancia fundamental en el comportamiento del catalizador sulfurado. Los experimentos realizados establecieron que la superficie de las bases (las capas más externas) del cristal no tiene una función catalítica en la HDS (Figura 2.4). Así, los sitios catalíticos más activos son las nuevas especies formadas al añadir Ni como promotor, el cual está enlazado a las esquinas de la superficie de pequeños cristales de MoS_2 a través de puentes de sulfuro. Esto también es mostrado en la Figura 2.3.

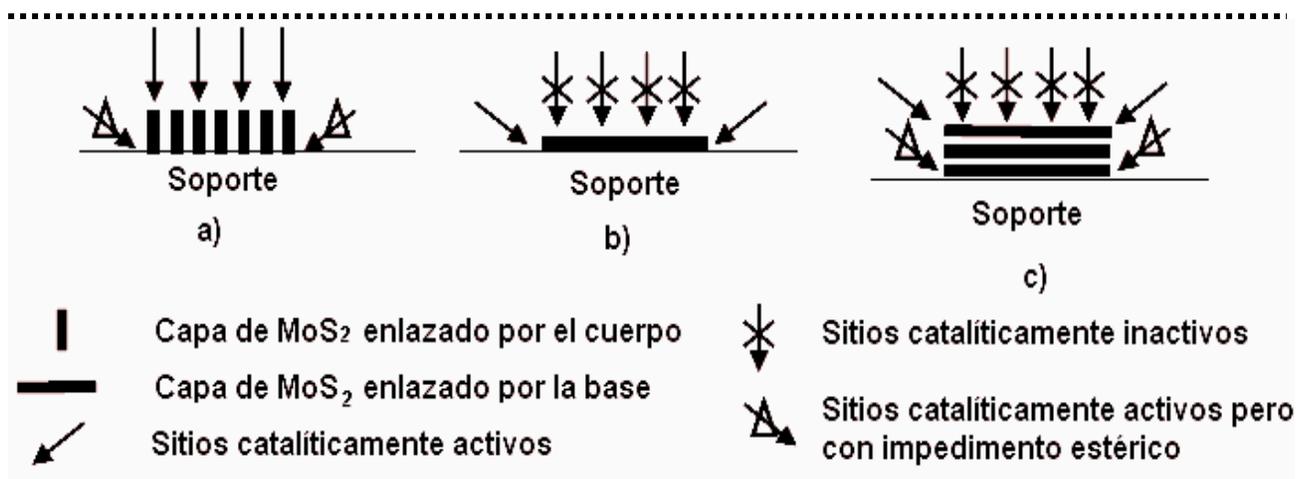


Figura 2.5. Morfología y orientación de los MoS₂ en los soportes de HDS.

a) Cristales enlazados por el cuerpo, b) cristales enlazados por la base y c) cristales en multicapas enlazados por la base.

Una forma de mejorar la actividad catalítica es variar las características del catalizador (soporte, fase activa y/o promotor), ya que las reacciones de HDS son controladas por la estructura atómica y la composición del catalizador, así como por las interacciones de las moléculas reaccionantes con los sitios activos de la superficie. En el presente trabajo se optó por modificar el catalizador utilizando un soporte mesoporoso de sílice recubierto con zirconia, sustituyendo el soporte convencional de alúmina, y así poder obtener una mejor actividad y selectividad en la reacción de HDS.

2.2.4 Aplicación de nuevos materiales mesoporosos como soportes para catalizadores de HDS

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

* Microporosos: con diámetro de poro menor a 20 Å.

- * Mesoporosos: con diámetro de poro de 20 a 500 Å.
- * Macroporosos: con diámetro de poro mayor a 500 Å.

Recientemente se han desarrollado nuevas familias de materiales mesoporosos ordenados compuestos por SiO_2 . Para la síntesis de estos materiales, se utilizan diversos tensoactivos que en medio acuoso forman micelas, las cuales se organizan para dar lugar a diferentes estructuras (Figura 2.6), dependiendo de la naturaleza del tensoactivo y las condiciones de reacción [15].

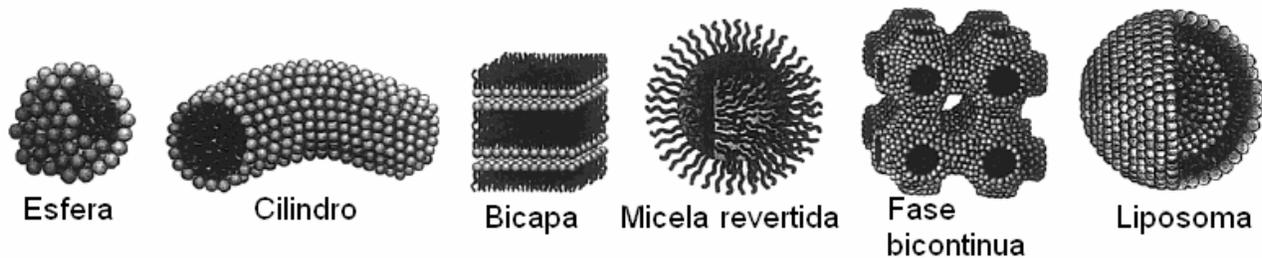


Figura 2.6. Ejemplos de estructuras micelares.

Recientemente se reportó que al utilizar surfactantes poliméricos como los copolímeros de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) de tipo $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ se obtienen materiales mesoporosos de la familia SBA, tales como el SBA-15 (hexagonal) y el SBA-16 (cúbico). En la Figura 2.7 se presenta el esquema de síntesis de un material con arreglo hexagonal [16-17]. Estos materiales presentan ventajas sobre otras familias de sílices mesoporosas como los MCM's (Mobil composite of matter) en cuanto a su estructura y propiedades como soportes catalíticos. Se obtienen materiales de área específica grande ($800 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) y tamaños de poro de hasta 300 Å con paredes más gruesas ($30 - 60 \text{ Å}$), por lo que tienen materiales con buena estabilidad térmica e hidrotérmica.

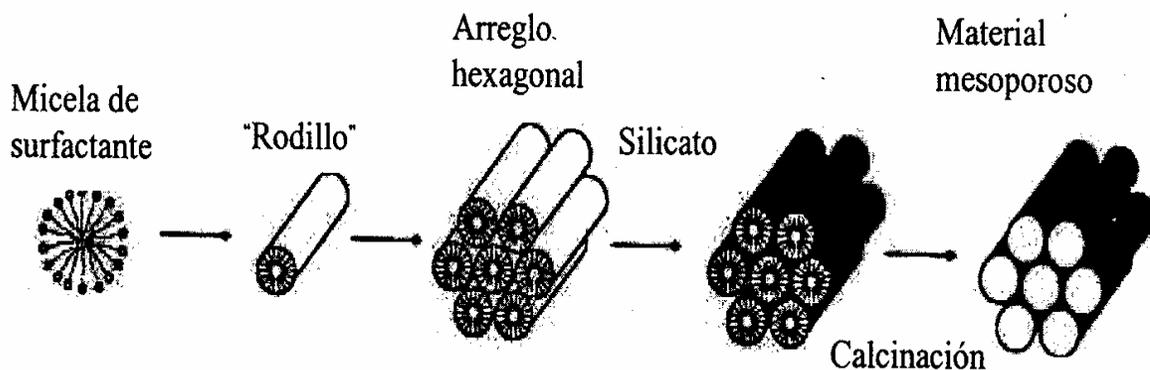


Figura 2.7. Síntesis de sílice mesoporosa ordenada con arreglo hexagonal.

A pesar de que los materiales de tipo SBA presentan propiedades texturales atractivas, además de buena estabilidad térmica, estos soportes no promueven una buena dispersión de la fase activa (Mo) debido a su naturaleza química (SiO_2). Por otro lado, diversos grupos de investigación [18,19] han encontrado que se pueden obtener especies de Mo bien dispersas en soportes con alta densidad superficial de hidroxilos como la titania y zirconia. Sin embargo, estos soportes presentan baja área específica y porosidad.

Por lo anterior uno de los objetivos de este trabajo es proponer la modificación del soporte de sílice mesoporosa SBA-15 con zirconia, de modo que se puedan aprovechar las propiedades favorables de ambos componentes.

2.2.5 Modificación del material SBA-15 con Zr

Varios reportes de investigación han sido publicados con respecto a la adición de metales en estructuras mesoestructuradas con base en sílice, donde se incorpora TiO_2 y ZrO_2 [20]. La adición de heteroátomos a la estructura de los sólidos SBA-15 de sílice se puede llevar a cabo durante el

2. ANTECEDENTES

.....
proceso de síntesis mismo (métodos sintéticos) o después de la síntesis (post-sintéticos) a través de tratamientos posteriores.

En cuanto a la incorporación de Ti o Zr a la estructura de SBA-15, la síntesis directa involucra la adición de una fuente del metal como isopropóxido en metanol al gel para la síntesis hidrotérmica [21]. Sin embargo, la incorporación de estructuras metálicas o nanopartículas dentro del SBA-15 por síntesis directa parece poco viable por las condiciones en la síntesis del SBA-15 ($\text{pH} < 1$).

A la fecha, se han reportado pocos trabajos en donde se incorpora Zr directamente al material SBA-15. Algunas investigaciones han reportado la incorporación sintética, como se describe en el trabajo realizado por Bharat et al. [22], en donde se realizó la incorporación directa de Zr por síntesis hidrotérmica asistida por microondas, pero sólo lograron incorporar cargas metálicas muy bajas manteniendo la estructura mesoporosa. Chen y colaboradores reportaron haber incorporado mayores cargas de Zr en SBA-15, mediante síntesis de la estructura de sílice en un ambiente auto-acidificado en presencia de iones Zr^{4+} [23].

Los métodos post-sintéticos más conocidos para la incorporación de heteroátomos en materiales SBA-15 son la impregnación incipiente y el injertado químico. En el método de injertado químico, el cual es utilizado en este trabajo, el material de sílice se pone en contacto con una solución de precursor metálico para favorecer la interacción química de los grupos OH superficiales de SBA-15 con el metal de interés. Posteriormente, el sólido es filtrado y calcinado. Los grupos silanoles sirven como sitios activos para el injertado químico, por lo tanto, la abundancia de grupos silanoles en la superficie está directamente relacionada con la cantidad de heteroátomos que se pueden incorporar en el sólido SBA-15.

2. ANTECEDENTES

El material mesoporoso SBA-15 tiene una gran estabilidad térmica y presenta excelentes propiedades texturales, aun después de incorporar materiales como Zr y Ti. Un método probado para la incorporación de metales en la estructura del SBA-15 y con una alta dispersión de los mismos, es el injertado químico. La adición de Zr en el material promueve la dispersión de la carga metálica de Mo, lo cual provoca un aumento considerable en la actividad catalítica del catalizador de NiMo en HDS de 4,6-DMDBT. También se observó que esta adición provoca un incremento en la función hidrogenante del catalizador [24].

3. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es estudiar el efecto de la carga metálica de la fase activa en los catalizadores de NiMo, soportados en materiales SBA-15 modificados con ZrO₂, y evaluar su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Para lograr el objetivo propuesto, se plantea sintetizar, caracterizar y evaluar los catalizadores de NiMo con diferentes cargas metálicas de Ni y Mo, soportados en SBA-15 modificada con ZrO₂ cumpliendo con los objetivos particulares siguientes:

- * Sintetizar y caracterizar el soporte mesoporoso ordenado del tipo SBA-15 de sílice.
- * Preparar el material SBA-15 modificado con una monocapa de ZrO₂ y caracterizarlo.
- * Sintetizar y caracterizar los catalizadores de Mo promovidos por Ni, con diferentes cargas metálicas (6, 12, 18, 24 y 30 % en peso de MoO₃ y 1.5, 3.0, 4.5, 6.0, 7.5 % en peso de NiO), soportados en SBA-15 modificada con ZrO₂.
- * Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.
- * Estudiar el efecto de la variación de la carga metálica de la fase activa NiMo.

Para cumplir con los objetivos anteriormente citados, se llevaron a cabo las siguientes actividades:

1. Preparación del soporte SBA-15 de sílice pura.
2. Incorporación de zirconia por el método post-sintético de injertado químico.

3. Caracterización de los soportes mediante:
 - * Fisisorción de nitrógeno.
 - * Difracción de rayos X de polvos y ángulos bajos (DRX y DRX-ab).
 - * Espectroscopía de reflectancia difusa UV-VIS (DRS).
 - * Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX).
4. Preparación de los catalizadores de Mo por el método de impregnación incipiente.
5. Caracterización de los catalizadores de Mo mediante:
 - * Fisisorción de nitrógeno.
 - * Difracción de rayos X de polvos y ángulos bajos (DRX y DRX-ab).
 - * Espectroscopía de reflectancia difusa UV-VIS (DRS).
 - * Reducción a temperatura programada (TPR).
6. Preparación de los catalizadores de NiMo por el método de impregnación incipiente.
7. Caracterización de los catalizadores NiMo mediante:
 - * Fisisorción de nitrógeno.
 - * Difracción de rayos X de polvos y ángulos bajos (DRX y DRX-ab).
 - * Espectroscopía de reflectancia difusa UV-VIS (DRS).
 - * Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX).
 - * Reducción a temperatura programada (TPR).
 - * Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).
8. Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de hidrosulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

4.1 Síntesis de soporte y catalizadores

A continuación se presenta la metodología experimental empleada para la síntesis del soporte SBA-15, el soporte modificado con ZrO_2 y los catalizadores de Mo y NiMo, así como la activación y evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción modelo. Adicionalmente, se presenta una breve descripción de los métodos utilizados para caracterizar los soportes y catalizadores sintetizados.

4.1.1 Preparación del soporte SBA-15

Primero se preparó el soporte mesoporoso SBA-15 de sílice pura (Si-SBA-15), el cual posteriormente fue modificado con óxido de zirconio (ZrO_2).

Para la síntesis del SBA-15 se realizó el siguiente procedimiento:

Se pesó el copolímero Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, Polioles) y se colocó en un vaso de precipitados con agua, en agitación constante. Posteriormente, se preparó una solución acuosa de HCl 2 M, la cual se adicionó al vaso con tensoactivo de manera paulatina hasta lograr la disolución completa del tensoactivo en aproximadamente 1 hora. A esta disolución se añadió el precursor de sílice, tetraetilortosilicato (TEOS, 98 %, Aldrich), manteniendo una temperatura de 35 °C por un tiempo aproximado de 45 minutos. Se tapó y se dejó con agitación constante a 35 °C durante 20 horas en una autoclave. Al término de estas 20 horas, se elevó la temperatura a 80 °C y se mantuvo el sistema en estas condiciones durante 48 horas. Al terminar el tratamiento térmico, el sólido obtenido se filtró, se

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

lavó con agua destilada y se dejó secar a vacío durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se calcinó a 550 °C utilizando una estufa programable con las rampas mostradas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Rampas de calcinación para SBA-15.

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

4.1.2 Modificación de SBA-15 con zirconia (ZrO₂)

La modificación del soporte SBA-15 con zirconia se llevó a cabo por el método de injertado químico. La cantidad de zirconia incorporada al SBA-15 fue de 23 % en peso de ZrO₂, lo que corresponde a la monocapa de ZrO₂ sobre el SBA-15.

Para injertar la zirconia al SBA-15 se preparó una solución de isopropóxido de zirconio (IV) (70 % de pureza en 1-propanol, Fluka) en alcohol etílico absoluto (99.99 % de pureza, Aldrich) y se agregó el SBA-15, dejándolo a temperatura ambiente con agitación durante 8 horas. Después se filtró el sólido obtenido y se lavó con alcohol etílico absoluto, se secó por 24 horas al vacío y finalmente se calcinó.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El proceso de calcinación una vez adicionado el Zr^{4+} para los soportes, consistió en un incremento de temperatura de 3 °C/min hasta llegar a 550 °C, manteniendo esta temperatura durante 5 horas.

4.1.3 Preparación de los catalizadores con diferentes cargas de NiMo

En el presente trabajo se realizó la incorporación de diferentes cantidades de MoO_3 y NiO , obteniendo así cinco catalizadores de NiMo. Para agregar estos componentes al soporte se utilizó el método de impregnación incipiente, el cual consiste en incorporar la cantidad requerida de los distintos metales mediante soluciones acuosas de sus sales precursoras, las cuales se adicionan al soporte de acuerdo con el volumen de impregnación del sólido.

La Tabla 4.2 muestra los nombres de los catalizadores preparados y sus características:

Tabla 4.2. Nomenclatura de los catalizadores preparados.

Nombre del catalizador	% en peso de MoO_3	% en peso de NiO
NiMo(6)/Zr-SBA-15	6	1.5
NiMo(12)/Zr-SBA-15	12	3
NiMo(18)/Zr-SBA-15	18	4.5
NiMo(24)/Zr-SBA-15	24	6
NiMo(30)/Zr-SBA-15	30	7.5

Para realizar la impregnación se utilizó el heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA 99.0 % de pureza, Merck) como precursor de Mo.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Primero se impregnó el HMA dejando secar por 4 horas a temperatura ambiente y después a 100 °C durante 24 horas para su posterior calcinación, que se realizó como se muestra en la Tabla 4.3. Para la incorporación del Ni, se utilizó nitrato de níquel y se efectuó el mismo procedimiento que para el Mo. Para una descripción de cálculos, ver anexo 1.

Tabla 4.3. Temperaturas de calcinación para catalizadores.

Rampa	Velocidad de incremento de temperatura (°C/min)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
1	3	4	500

4.2 Métodos de caracterización

4.2.1 Fisisorción de nitrógeno

En el campo de la catálisis heterogénea es sumamente importante conocer las propiedades texturales del catalizador, ya que su actividad catalítica depende en gran medida del área específica y del efecto que pueda generar la presencia de los poros de tamaños y formas diferentes. Las principales propiedades que definen a un material sólido poroso son: área específica (S_{BET}), área de microporos (S_{μ}), volumen total de poros (V_p) y diámetro de poro de adsorción (D_{ads}), entre otras.

La propiedad de adsorción sobre la superficie de un sólido, se puede presentar de dos formas: adsorción química (quimisorción) o adsorción física (fisisorción).

En la quimisorción se produce una reacción química en la superficie del sólido, se lleva a cabo a temperaturas altas y las moléculas del gas se

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

.....
mantienen unidas con el sólido por medio de enlaces químicos relativamente fuertes.

La adsorción física [25-26] se realiza mediante las fuerzas de atracción entre las moléculas del fluido y la superficie del sólido, las cuales son de Van der Waals (débiles).

Para determinar las propiedades texturales de los sólidos porosos sintetizados en el presente trabajo, se utilizó la técnica de fisisorción de nitrógeno. Esta técnica se lleva a cabo a la temperatura de ebullición del N₂ (-196 °C). Los datos de las isotermas obtenidas proporcionan la información requerida en cuanto a diversas propiedades como área específica y porosidad de los materiales analizados, como se describe a continuación.

La fisisorción no es selectiva, por lo que el N₂ puede adsorberse en cualquier superficie a una temperatura relativamente baja (- 196 °C). Aunque estas temperaturas pueden conducir a una adsorción en multicapas en el sólido, y el valor de la monocapa se puede calcular a partir de los datos obtenidos de la adsorción. Este método fue estudiado y propuesto por Brunauer-Emmett-Teller (BET), y sirve para determinar el área específica de un sólido.

La clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [25], hace mención de seis tipos de isotermas de adsorción, pero en la caracterización de los catalizadores generalmente se observan sólo cuatro de estas isotermas, las cuales son mostradas en la Figura 4.1.

Las isotermas de los sólidos porosos pueden ser:

- * Tipo I. Microporosos.
- * Tipo II. Macroporosos.

* Tipo IV. Mesoporosos.

* Tipo VI. Ultramicroporosos uniformes.

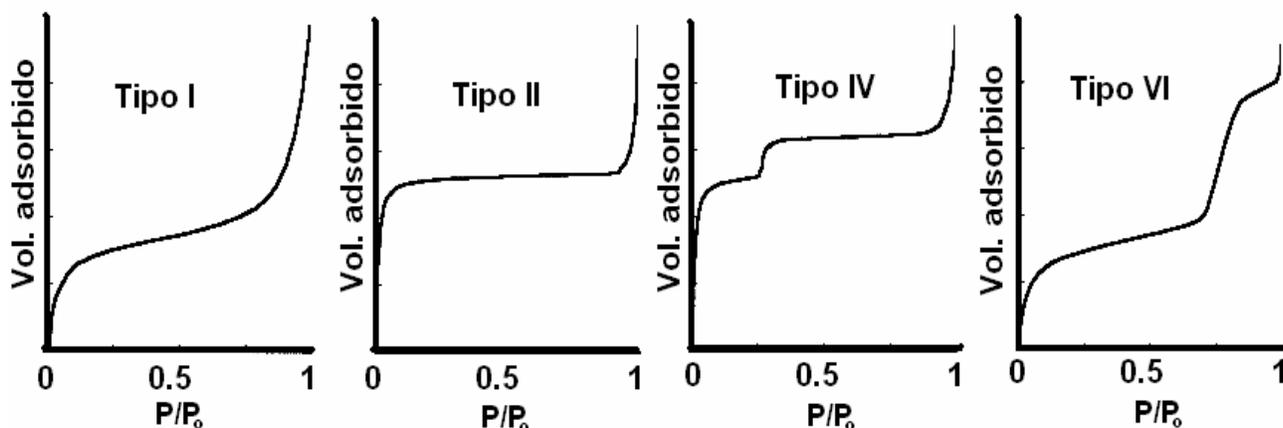


Figura 4.1. Isothermas de adsorción observadas para catalizadores.

La desorción del adsorbato se realiza a presiones menores que la condensación capilar. Ésta se realiza después de la saturación, lo contrario a la adsorción, provocando un fenómeno conocido como histéresis. Esto se debe a la forma irregular de los poros presentes en el sólido. Las cuatro formas de este fenómeno clasificados por la IUPAC se presentan en la Figura 4.2 [25].

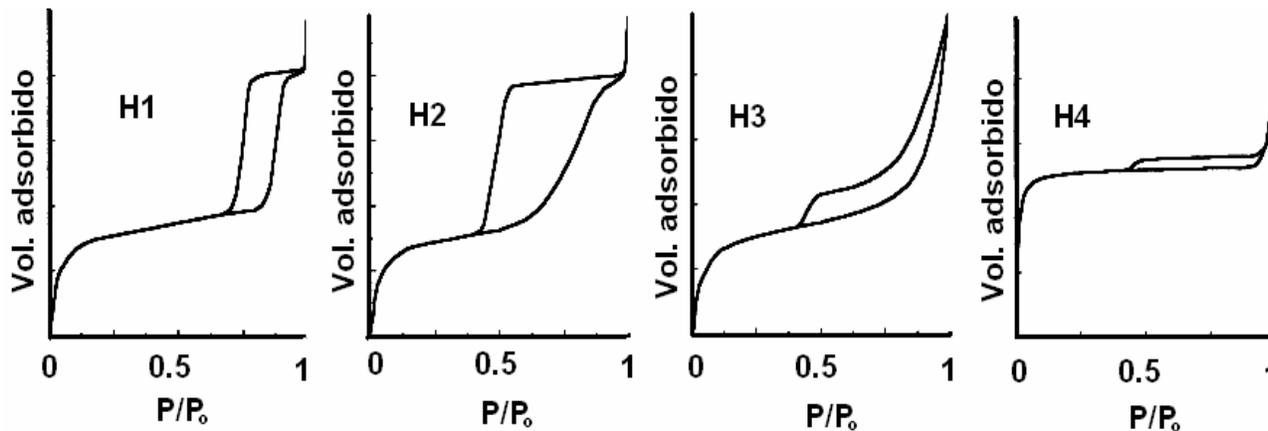


Figura 4.2. Ciclos de histéresis clasificados por la IUPAC.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La mayoría de los catalizadores presentan las formas de histéresis del tipo H1 y H2, ya que son las características de los materiales que consisten de partículas atravesadas por canales cilíndricos cercanos o por agregados o aglomerados de partículas esferoidales.

El equipo empleado para la caracterización textural de los catalizadores fue el ASAP 2000 de Micrometrics con una incertidumbre de 0.15 %, con el cual se determinó el área específica, el volumen de poro, así como la distribución del diámetro de poro.

El procedimiento para la caracterización consiste de dos etapas:

En la etapa 1 la muestra se sometió a un pretratamiento a 270 °C y presiones de vacío del orden de 10^{-4} Torr, para eliminar los gases y agua adsorbidos que pudiera contener la muestra.

En la segunda etapa se obtiene la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a -196 °C, a una presión conocida menor a la atmosférica. El equipo automáticamente espera para alcanzar el equilibrio físico y determina la cantidad de N_2 fisisorbido. Al ir aumentando la presión en el sistema, se obtiene la isoterma de adsorción, mientras que la de desorción es generada al disminuirla.

El método de BET [25-26] fue propuesto en 1938, basándose en la extensión del mecanismo de adsorción-desorción en una sola capa propuesta por Langmiur en 1916, a uno en multicapas. Las consideraciones tomadas para el desarrollo de este método son:

- La adsorción se lleva a cabo en sitios homogéneos bien definidos, en los cuales sólo se puede acomodar una molécula del adsorbato.
- Las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción para la segunda capa y así sucesivamente.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

- El calor de adsorción de todas las capas, excepto de la primera, es igual al calor de condensación.

Tomando en cuenta estas consideraciones, se obtuvo la ecuación de BET que se presenta a continuación:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1) P}{CV_m P_0} \quad (4.1)$$

Donde:

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

P_0 = Presión de vapor o de saturación del gas adsorbido

V_a = Volumen del gas adsorbido a condiciones STP

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

C = Constante = K_1/K , siendo:

K = Constante de equilibrio del sistema $N_{2(gas)} \longleftrightarrow N_{2(líquido)}$

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

Para determinar el área específica de un sólido, se utiliza el valor del volumen de N_2 correspondiente a la monocapa completa (V_m), obtenido

graficando y ajustando la línea recta de los valores $\frac{\frac{P}{P_0}}{V_a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)}$ en función de

la presión relativa $\frac{P}{P_0}$, en un intervalo de 0.05 a 0.3. Finalmente, el cálculo del

área específica se realiza por medio de la siguiente ecuación:

$$S_{\text{BET}} = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad (4.2)$$

Donde:

S_{BET} = Área específica o área BET (m^2/g)

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

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

V_m = Volumen de una monocapa completa de nitrógeno (mL/mol)

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

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

Conocer los microporos de un material sólido es de gran importancia, ya que una parte de área del soporte radica en ellos. De Boer y col. [25-26] desarrollaron el método *t-plot* en 1965, basándose en las observaciones de una gran variedad de sólidos, en los cuales el volumen adsorbido de gas por unidad de área (o el espesor de pared t de la capa adsorbida) está dado por una ecuación empírica. En esta caracterización se utilizó la ecuación de Harkins-Jura, la cual se presenta a continuación:

$$t = [13.99 / (0.034 - \log(P/P_0))]^{1/2} \quad (4.3)$$

Con la ecuación anterior, se asigna a cada volumen adsorbido de gas un espesor de pared t , construyendo una gráfica con estos datos, y con la

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

.....
ayuda de ajuste estadístico y otros factores que proporciona el equipo donde se realizan las mediciones de V_a es posible calcular el área externa del material y, a su vez, el área de microporos presentes, de la siguiente manera:

$$S_m = S_g - S_E \quad (4.4)$$

Donde:

S_m = Área específica de microporos (m^2/g)

S_g = Área específica (m^2/g)

S_E = Área específica de mesoporos (m^2/g)

El modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [26] supone que los poros son cilíndricos, con una misma longitud, y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas es retenida por el adsorbente mediante dos mecanismos: la adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los mismos. El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio r_c de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. Puede suceder que el radio de poro r_c no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor (t), por lo que el espacio libre que queda en el poro está dado por el radio libre (r), el cual es igual a:

$$r = r_c - t \quad (4.5)$$

A su vez el radio libre se relaciona con la presión del gas que está en contacto con las moléculas condensadas por medio de la ecuación de Kelvin:

$$r_c - t = \frac{-2\tau\omega\cos\alpha}{RT\ln(P/P_0)} \quad (4.6)$$

.....
 Donde:

τ = Tensión superficial del adsorbato (para la fase líquida el nitrógeno que es igual a 8.85 erg/cm²)

T = Temperatura (77.2 K)

ω = Volumen molar del nitrógeno líquido (34.65 cm³/mol)

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

R = Constante universal de los gases (8.314 x 10⁷ erg/mol K)

Cuando el adsorbato es nitrógeno, la ecuación se reduce a:

$$r_c - t = \frac{9.52}{\ln(P/P_0)} \quad (4.7)$$

Asimismo se ha encontrado una relación empírica (ecuación de Wheeler) entre el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa:

$$t = 3.54 \left(\frac{5}{\ln(P/P_0)} \right)^{1/3} \quad (4.8)$$

Para un valor determinado de P/P_0 , las ecuaciones (4.7) y (4.8) proporcionan el valor del radio del poro por encima del cual todos los poros están vacíos de condensado capilar. Entonces, si se mide el volumen adsorbido para varios valores de P/P_0 , se puede evaluar el volumen de los poros correspondientes a diversos diámetros. La diferencia de la curva para un volumen de poros acumulativo, proporciona la distribución del volumen de poros ($dV / d \log D$) en función del diámetro de poros (D). En la realización de

.....
este trabajo se utilizó el diámetro de poro (D) determinado a partir de la isoterma de adsorción de N₂.

4.2.2 Difracción de rayos X de polvos y ángulos bajos (DRX y DRX-ab)

Los espacios interatómicos de los cristales son del orden de 1-10 Å. La radiación electromagnética cuya longitud de onda es alrededor de 1-10 Å corresponde a los rayos X. Por lo tanto, los cristales actúan como redes de difracción de rayos X. Este hecho constituye la base para la determinación y caracterización de las mismas.

La técnica de DRX-polvos [27] nos permite identificar cualitativamente y cuantitativamente las fases cristalinas de los óxidos metálicos (ZrO₂, NiO o MoO₃ en nuestro caso) presentes en soportes y catalizadores.

La aparición de materiales mesoestructurados (MCM, SBA, HMS, etc.) trajo la necesidad de caracterizar los materiales desde el punto de vista del arreglo de sus poros. La técnica de caracterización utilizada para este propósito es la difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-ab), que en combinación con la fisisorción de N₂, permite obtener la información necesaria para conocer la estructura porosa de estos materiales.

Los fundamentos teóricos de ambas técnicas de difracción de rayos X son los mismos, en tanto que parten del mismo fenómeno. La diferencia radica solamente en la escala utilizada, la cual depende del ángulo de incidencia para la radiación.

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector electrónico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa, da lugar a la dispersión. Cuando los rayos X son

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

.....
dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la onda de la radiación. El resultado es la difracción [28].

Ley de Bragg

Dado que un átomo de un cristal dispersa los rayos X incidentes en todas direcciones y que aun los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas interfieran constructivamente sería muy pequeña (Figura 4.3), si no fuera porque 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 ley de Bragg [27]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (4.9)$$

Donde:

θ = Ángulo entre el plano de átomos y el haz incidente

$n = 1, 2, 3, \dots$

d_{hkl} = Espacio entre dos planos de átomos definidos con los índices de Miller h, k y l (Å)

λ = Longitud de onda del haz (Å)

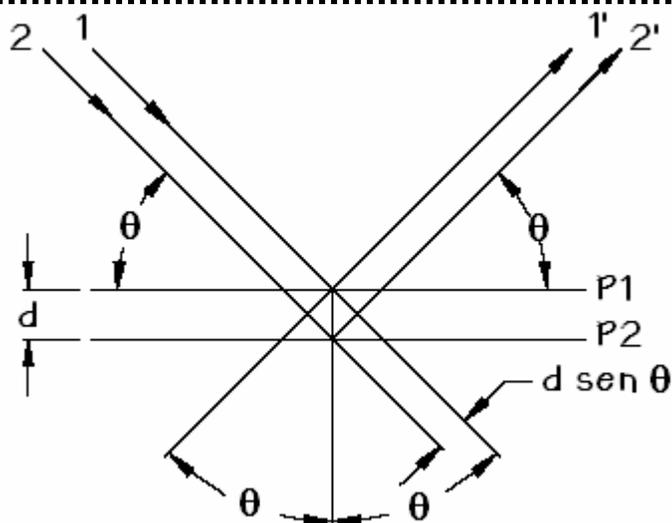


Figura 4.3. Representación de la ley de Bragg.

Para que un conjunto de planos de haz difractado sea suficiente y pueda ser observado, cada plano de la familia debe poseer una densidad de electrones considerable, es decir, una gran intensidad de puntos de la red. Las intensidades de las difracciones correspondientes son función de la posición y naturaleza de los átomos que conforman la sustancia, por lo cual el difractograma obtenido es característico de cada sustancia [29].

El espesor de pared del material mesoporoso SBA-15 es un parámetro importante que se puede obtener mediante el análisis de rayos X de ángulos bajos. Para ello es necesario obtener el valor de la distancia interplanar correspondiente a alguna de las reflexiones características, y el parámetro de celda unitaria (Figura 4.4). La reflexión característica de SBA-15 que se utiliza generalmente es la que corresponde al plano (100), donde $h = 1$, $k = 0$ y $l = 0$. El parámetro de celda se obtiene con la ecuación 4.10:

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (4.10)$$

Donde:

a = Parámetro de celda (Å)

d_{100} = Distancia interplanar en el plano (100) (Å)

Finalmente, el espesor de pared se obtiene de la diferencia entre el parámetro de celda y el diámetro de poro determinado por el método de fisisorción de N_2 :

$$\delta = a - D \quad (4.11)$$

Donde:

δ = Espesor de pared (Å)

D = Diámetro de poros obtenido por fisisorción de N_2 (Å).



Figura 4.4. Esquema de los parámetros obtenidos por DRX-ab.

Para la caracterización de los materiales por DRX, cada muestra fue pulverizada en un mortero de ágata. La difracción de rayos X de polvos se

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

.....
llevó a cabo en un equipo SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA. La difracción de rayos X de ángulos bajos se realizó en un difractómetro BRUKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA. El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° en DRX-polvos y de 0.5° a 10° para DRX-ab, ambos a la escala 2θ .

4.2.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-VIS (DRS)

La técnica de reflectancia difusa UV-Vis es usada para la caracterización de sólidos lisos y de sólidos revestidos.

La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay muchas superficies de éstas y se encuentran orientadas de manera aleatoria, la radiación se refleja en todas las direcciones. Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de visión [28]. Dadas estas razones, la interacción de la luz de esta técnica con los soportes y catalizadores ha sido una herramienta para su caracterización [30].

Las dimensiones de las partículas son comparables con la longitud de onda, por lo cual se pueden distinguir diferentes tipos de fenómenos; reflexión y difracción. La intensidad de la luz dispersada por una capa de material “empacado infinitamente” es comparada con la dispersión que da un material no absorbente que sirve de referencia a una longitud de onda dada. Esta relación se registra en función de la longitud de onda y constituye el espectro de DRS. La luz se dispersa por la muestra y la referencia es colectada y detectada por un fotomultiplicador, en el caso de UV que es el utilizado. Los espectros experimentales contienen una parte que corresponde a absorción y otra a la emisión. Para partícula con un alto grado de

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

.....
empaquetamiento, el rayo de luz se somete a una múltiple dispersión en un gran número de partículas, lo cual crea un problema para dar una solución general cuantitativa.

Para solucionar este problema, existen dos aproximaciones. La más usada es la teoría de Shuster-Kubelka-Munk (SKM) [31]. Esta teoría se encuentra basada en un modelo en el cual el campo de radiación se aproxima a dos fluxes, I_+ que viaja de la superficie de la muestra, e I_- que viaja hacia la superficie iluminada (Figura 4.5). La ecuación de SKM se plantea de la siguiente manera:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (4.12)$$

Donde:

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

R_∞ = Se obtiene directamente del espectrómetro

S = Constante de dispersión

K = Constante de absorción

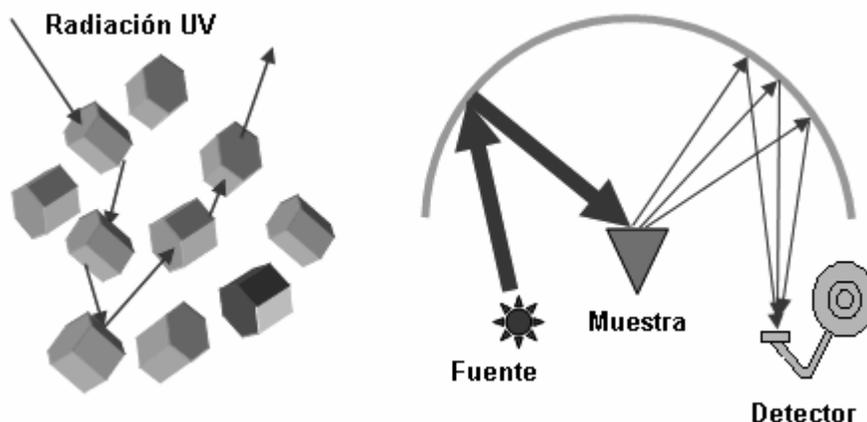


Figura 4.5. Diagrama de la técnica de DRS.

Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos en un espectrómetro Cary 5E UV-Vis-NIR Spectrophotometer marca Varian, con aditamento Harrick Praying Mantis y usando politetrafluoroetileno como referencia.

4.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

La naturaleza y distribución de especies de níquel y molibdeno presentes en los catalizadores soportados, así como las fuerzas con las que interactúan las fases metálicas con los soportes, pueden ser estudiadas mediante la técnica de TPR [32]. Por medio de ella, se obtuvo la caracterización de la reductibilidad de las especies metálicas y su estado de coordinación en sus respectivos óxidos.

El análisis térmico es una herramienta ampliamente utilizada para caracterizar sólidos. La temperatura característica a la cual ocurre un cambio térmico de cierto material dependerá de la naturaleza de la muestra, así como de otros factores que afecten la cinética de la transformación.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de catalizadores, es la reducción a temperatura programada (TPR), la cual consiste en que un precursor catalítico en su estado oxidado se somete a un aumento de temperatura programado, mientras una mezcla de gases con propiedades reductoras (generalmente H₂ diluido en algún gas inerte) fluye sobre la muestra. Finalmente, se monitorea la composición de la mezcla gaseosa, así se puede saber cuánto H₂ se consumió en la reducción de la muestra y a qué temperatura ocurrió la reacción.

Para monitorear la composición de la mezcla gaseosa se utiliza generalmente un detector de conductividad térmica (TCD). Experimentalmente, se tiene una serie de dos filamentos metálicos en contacto con el gas de referencia y otra serie igual en contacto con el gas de análisis. Estos filamentos se conectan a un puente de Wheatstone y se calientan mediante una corriente eléctrica, por lo que cualquier pequeña variación en la composición, dx , entre el gas de referencia y de análisis, causará una fluctuación en el puente, la cual es monitoreada por medio del potencial V , estableciendo la siguiente relación:

$$V = k_s dx \quad (4.13)$$

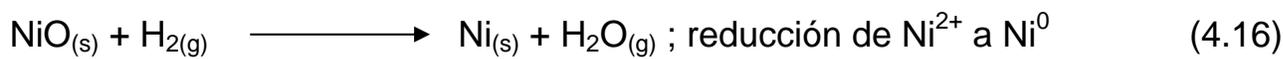
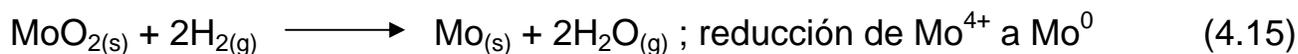
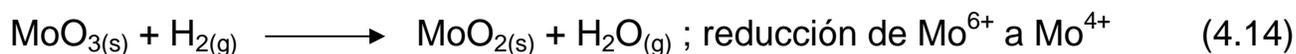
donde k_s es la sensibilidad de la TCD [33].

Algunos factores que también están relacionados con la reducción son el arreglo utilizado para el análisis térmico, es decir, el flujo de los reactivos gaseosos, la efectividad de la transferencia de masa y calor entre el sólido y los alrededores, la velocidad de calentamiento, etc., mientras que otros están relacionados con la morfología del catalizador (tamaño de la partícula,

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

.....
estructura porosa, grado de dispersión del material inerte, presencia de impurezas, cristalinidad, etc.) [34].

En nuestro caso particular, donde se tiene la presencia de especies de MoO_3 y NiO , la reducción de los catalizadores se lleva a cabo de la siguiente manera:



Antes de llevar a cabo la reducción, se eliminó el agua de las muestras llevándolas a 350 °C durante 2 horas con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Posteriormente se pesaron 0.025 g de muestra y se hizo pasar una corriente de 25 mL/min de H_2 en Ar (70/30 mol/mol), calentando en un intervalo desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min para obtener una gráfica de la señal, relacionada con el consumo de H_2 por la reducción de las especies vs. temperatura. El vapor de agua es evacuado constantemente de la zona de reacción.

De acuerdo con la secuencia de estas reacciones, podemos definir el grado de reducción (α) relacionando el consumo de H_2 experimental y el teórico utilizado en la reducción de las especies oxidadas de Mo y Ni:

$$\alpha = \frac{\text{Consumo experimental de H}_2}{\text{Consumo teórico de H}_2} (100) \quad (4.17)$$

El equipo utilizado para realizar el estudio de TPR fue el ISRI RIG-100 equipado con detector de conductividad térmica y un reactor tubular de cuarzo calentado en un horno de cerámica.

4.2.5 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)

Esta técnica de caracterización es utilizada para conocer la morfología y topografía sobre la superficie de los sólidos que normalmente es necesaria para entender el comportamiento de las superficies [28].

El microscopio de barrido examina mediante un rastreo programado la superficie del sólido, con un haz de electrones de energía elevada, y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales.

En esta técnica, el haz de luz se enfoca en una muestra fina y posteriormente barre un área rectangular. La interacción del haz de luz con el sólido en estudio provoca varias señales de las especies que se encuentran en él, las cuales son características de cada especie. Éstas son detectadas y registradas a una fuente específica, ya sea de electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, entre otras, obteniendo un mapa de distribución de las especies o elementos químicos presentes, el cual equivale a obtener un perfil lineal de concentraciones.

El análisis de microscopía de barrido se llevó a cabo con un microscopio de barrido modelo JEOL 5900 LV con análisis químico (EDX) realizado con un equipo OXFORD ISIS.

4.2.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La HRTEM es una técnica que nos permite visualizar soporte y catalizadores mediante imágenes amplificadas. Esta técnica es muy útil para el estudio de la estructura porosa de los soportes y de la morfología de la fase activa en la superficie de los catalizadores, es decir, el tamaño y el apilamiento de los cristales de MoS_2 . La importancia de la morfología de la fase sulfurada radica en la influencia que tiene sobre la actividad y selectividad de los catalizadores.

La interacción de un haz de electrones de alta energía con una muestra sólida genera una variedad de “señales”, las cuales dan información acerca de la naturaleza del sólido. En el caso de la microscopía electrónica de transmisión, se utiliza la información dada por los electrones transmitidos, ya sean no dispersados o dispersados elástica o inelásticamente, para formar una imagen de alta resolución [33].

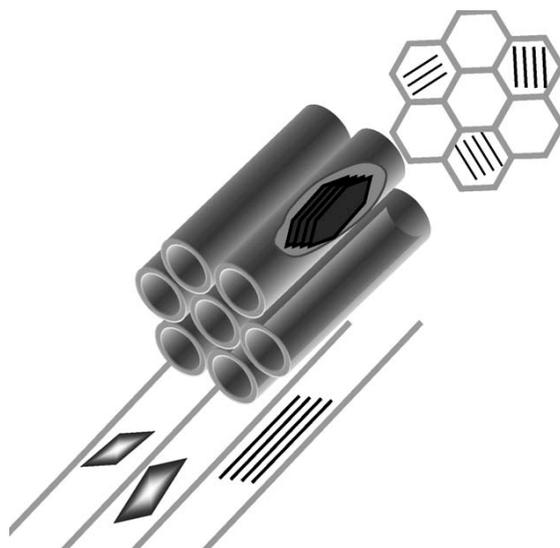


Figura 4.6. Vista en 3 y 2 dimensiones de las capas de los cristales de MoS_2 incrustadas dentro de los poros en materiales mesoporosos MCM-41 [35].

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El microscopio electrónico está conformado por una fuente de electrones (un filamento de tungsteno calentado al vacío), una serie de lentes magnéticos y una pantalla fluorescente que emite luz cuando es perturbada por los electrones. Toda la trayectoria, de la fuente a la pantalla, se lleva a cabo al vacío y la muestra debe ser muy delgada para poder penetrarla.

El término alta resolución en microscopía se utiliza para designar trabajos que se basan en el uso de efectos de contraste de fase. Cuando la muestra analizada contiene especies cristalinas, mediante esta técnica se puede observar la estructura de la red y así poder observar la morfología de las sustancias (Figura 4.6).

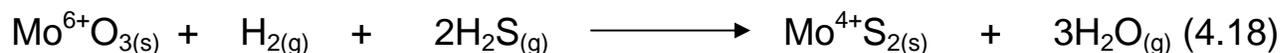
Los catalizadores fueron analizados por microscopía en su estado sulfurado. La preparación de las muestras se describe a continuación. Inicialmente se sulfuraron los catalizadores y se dispersaron en heptano (99.0% de pureza, Aldrich) utilizando ultrasonido. Se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón para posteriormente ser secada y analizada con el microscopio. El instrumento utilizado fue un microscopio electrónico TEM 2010 JEOL a 200 kV con resolución de punto de 1.9 Å.

4.3 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica se evaluó en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), utilizando una solución de 4,6-DMDBT (4,6-DMDBT, 97.0 % pureza, Aldrich) en hexadecano. Las pruebas de actividad catalítica se realizaron en dos etapas principales: la activación del catalizador y la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, las cuales se describen a continuación.

4.3.1 Activación del catalizador

La activación consiste en la transformación de los óxidos de Ni²⁺ y Mo⁶⁺ a sulfuros, para obtener la fase activa, de acuerdo con las siguientes reacciones:



El procedimiento de activación es el siguiente:

Para la activación del catalizador se retiró la humedad del mismo, colocándolo en una estufa a 100 °C durante 24 horas. Después se pesaron 0.15 g del catalizador y se colocó en un reactor tubular de vidrio en forma de "U". El reactor se ubicó en un horno conectado a un control de temperatura, se hicieron pasar los gases N₂ y H₂S por el reactor. Primero el N₂ para eliminar impurezas y después el H₂S. El efluente del reactor se dirigió a una trampa de sosa para neutralizar las emisiones de gases desprendidos durante la activación.

Es necesario verificar que no existan fugas en el sistema y asegurar la posición del termopar para que éste registre la temperatura del reactor en la posición en donde se depositó el catalizador. Se hizo pasar la corriente de N₂ a un flujo volumétrico de 20 mL/min hasta alcanzar una temperatura de 150 °C. Al llegar a dicha temperatura, se retiró el flujo de nitrógeno y se permitió la entrada de una corriente de H₂ y H₂S (15 % volumen de H₂S) a un flujo volumétrico de 15 mL/min hasta alcanzar una temperatura de 400 °C, que se mantuvo constante durante 4 horas. Después de esto, llega un descenso de temperatura para alcanzar los 150 °C nuevamente y se cambia el flujo, una

.....
vez más, a nitrógeno (20 mL/min) con el fin de enfriar y alcanzar una temperatura ambiente. Durante este tratamiento se forman los cristales de MoS₂.

4.3.2 Reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT

La reacción de HDS se llevó a cabo en un reactor de tipo Batch. Se colocaron 40 mL de una solución de 4,6-DMDBT en hexadecano con una concentración de 1000 ppm de azufre junto con 0.15 g de catalizador activado. Se presurizó con H₂ a 300 psi para eliminar el aire al dejar escapar el gas. Después se presurizó nuevamente el reactor con H₂ a 700 psi. Se calentó a 300 °C con agitación constante para que al alcanzar esta temperatura se tomara la primera muestra. Las muestras tomadas cada hora durante 8 horas se analizaron en un cromatógrafo de gases.

4.3.3 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases se basa en la distribución de una muestra entre dos fases. En todas las determinaciones cromatográficas, la muestra se desplaza con una fase móvil, la cual se hace pasar por una fase estacionaria con la que es inmisible y que se fija a una columna o a una superficie sólida [36]. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes se separan en distintas zonas que pueden analizarse de manera cualitativa y/o cuantitativa [28].

Se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud.

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15 y de los catalizadores Mo/Zr-SBA-15 y NiMo/Zr-SBA-15, así como los resultados de evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores NiMo en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

5.1 Caracterización de los soportes

5.1.1 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico

El soporte de SBA-15 de sílice pura modificado con ZrO_2 fue analizado mediante microscopía electrónica de barrido con análisis químico. Esta técnica de caracterización nos permite conocer y confirmar qué carga de óxido de zirconio fue depositada en el soporte SBA-15 modificado. Se realizaron cinco exploraciones en distintas regiones de la superficie del sólido, analizando la composición química promedio de toda la región barrida. Los valores obtenidos concuerdan con los valores reportados en otros estudios [24], donde el intervalo de injertado del óxido de zirconio fue de 20 a 22 % en peso. Los resultados se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Composición química del soporte SBA-15 modificado con ZrO_2 .

Muestra	Especies	
	SiO_2 (%peso)	ZrO_2 (%peso) real
Zr-SBA-15	76.59	23.41
	75.86	24.14
	76.92	23.08
	75.69	24.31
	78.29	21.71
Promedio	76.67	23.33

5.1.2 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales (área específica S_{BET} , área de microporos S_{μ} , volumen total de poros V_{P} , volumen de microporos V_{μ} y diámetro de poro de D_{ads} y D_{des}) del soporte modificado con zirconia, así como del precursor SBA-15 de sílice pura, determinadas por fisisorción de N_2 se presentan en la Tabla 5.2

Tabla 5.2 Propiedades texturales de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	V_{P} (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	D_{ads} (Å)	D_{des} (Å)	% Peso ZrO_2
SBA-15	786	109	1.072	0.042	74	70	0
Zr-SBA-15	516	99	0.679	0.040	64	58	23.33

Se observa en la Tabla 5.2 que el área del soporte modificado con ZrO_2 es más baja que su precursor de sílice pura SBA-15. Hubo una disminución del 34 % con respecto al área original. A pesar de la disminución observada en el soporte modificado, sigue siendo un material con alta área específica. Sabemos que el área específica se calcula con base en el volumen adsorbido de N_2 por gramo de soporte, por lo cual estas variaciones se atribuyen a que al agregar las especies de zirconia se aumenta la densidad del material. El área de microporos no disminuyó mucho (disminución del 10 % con respecto al material original) al igual que el volumen de microporo, lo cual sugiere que el zirconio es injertado preferentemente en los mesoporos. El cambio en los valores de diámetro de poro y volumen total de poros sugiere que hubo una

deposición de las especies de zirconia dentro de los poros cilíndricos de la estructura mesoporosa de SBA-15.

Las isothermas de fisisorción de N_2 (Figura 5.1), presentan las características esperadas de un material mesoporoso con poros cilíndricos ordenados. Las isothermas pertenecen al tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, con un tipo de histéresis de la clasificación H1. En estas isothermas se aprecia que a presiones bajas ($P/P_0 < 0.05$) ocurre la adsorción en los microporos. En el intervalo de $P/P_0 = 0.05$ a 0.6 ocurre la adsorción de la monocapa en los mesoporos. En el intervalo $P/P_0 = 0.6$ a 0.7 se produce una condensación capilar de N_2 líquido en los mesoporos cilíndricos abiertos por los dos extremos.

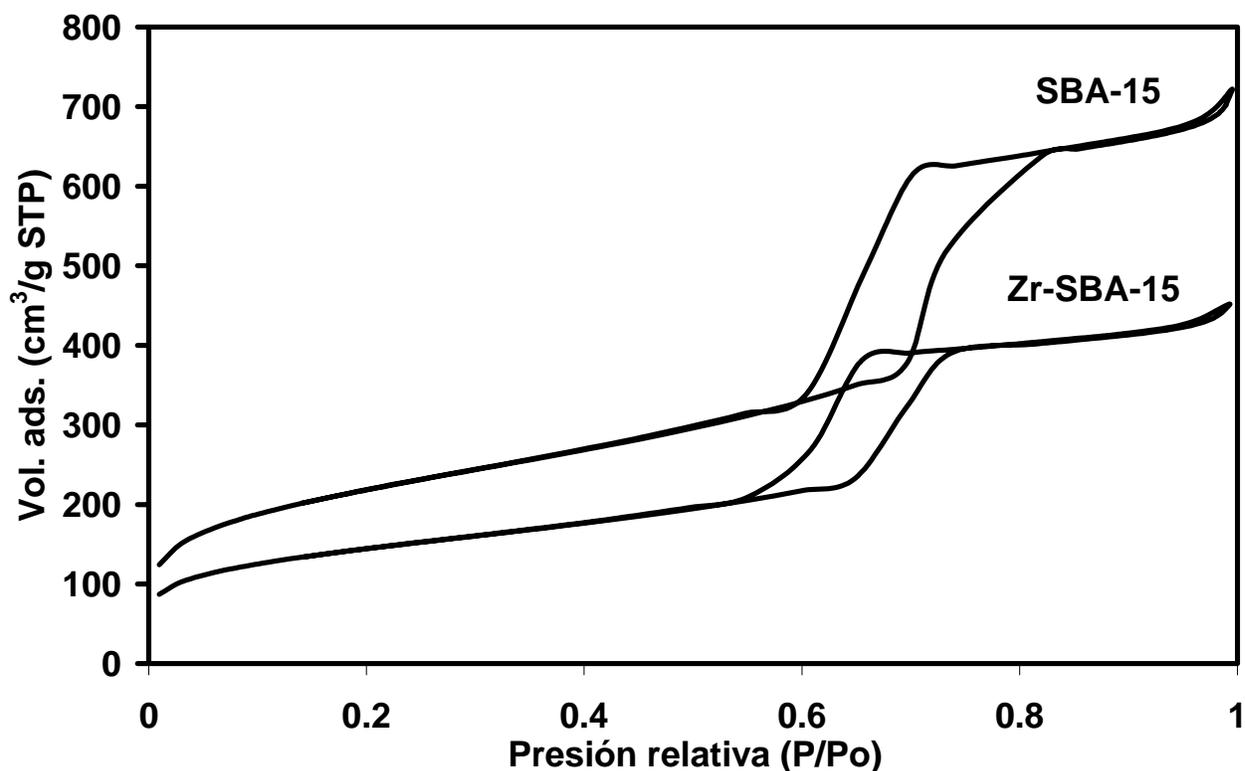


Figura 5.1. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 para soportes SBA-15 y Zr-SBA-15.

Lo más importante es que la forma de la isoterma y de la histéresis se mantienen, lo que indica que las características porosas del soporte no se modifican al injertar Zr.

En la Figura 5.2 se observa la distribución del tamaño de poros para los soportes utilizados. El soporte de sílice sin modificar presenta la distribución más uniforme de poros con máximo en 74 Å. Al modificar el soporte con zirconia el máximo de la distribución del tamaño de poro se desplaza a 64 Å. Esto indica que hubo un cambio en el máximo de posición de distribución, pero los poros aún tienen un diámetro bastante uniforme.

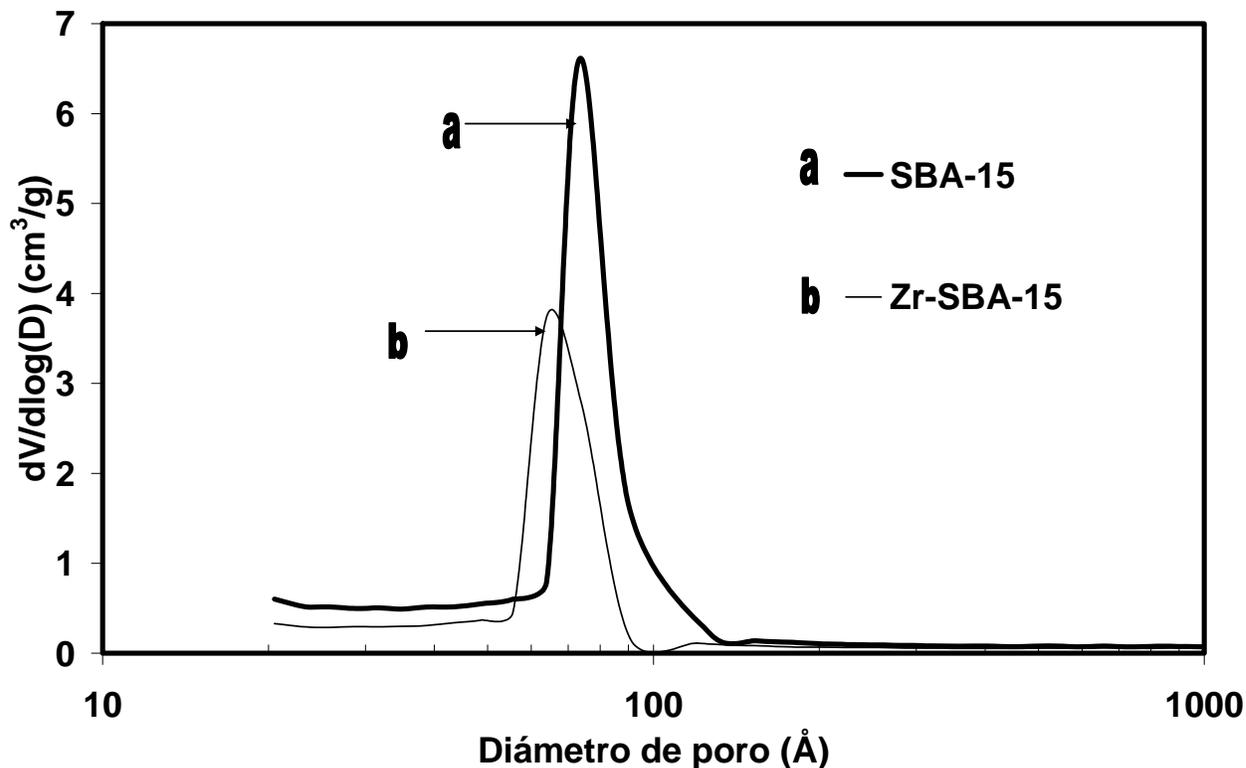


Figura 5.2. Distribución de diámetro de poro para los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15.

En la Figura 5.2 y la Tabla 5.2 se puede observar que al injertar la zirconia al soporte, las propiedades texturales disminuyen, como el diámetro de poro que disminuye en 10 Å, pero el soporte Zr-SBA-15 aún es atractivo como un soporte para catalizadores de HDS.

5.1.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos

Los difractogramas de DRX-ab de los soportes de sílice pura y modificada con ZrO_2 se muestran en la Figura 5.3 en donde es posible

identificar tres señales en la región 2θ entre 1.0° y 2.0° que corresponden a los picos característicos (100), (110) y (200) del material SBA-15 con poros en un ordenamiento hexagonal.

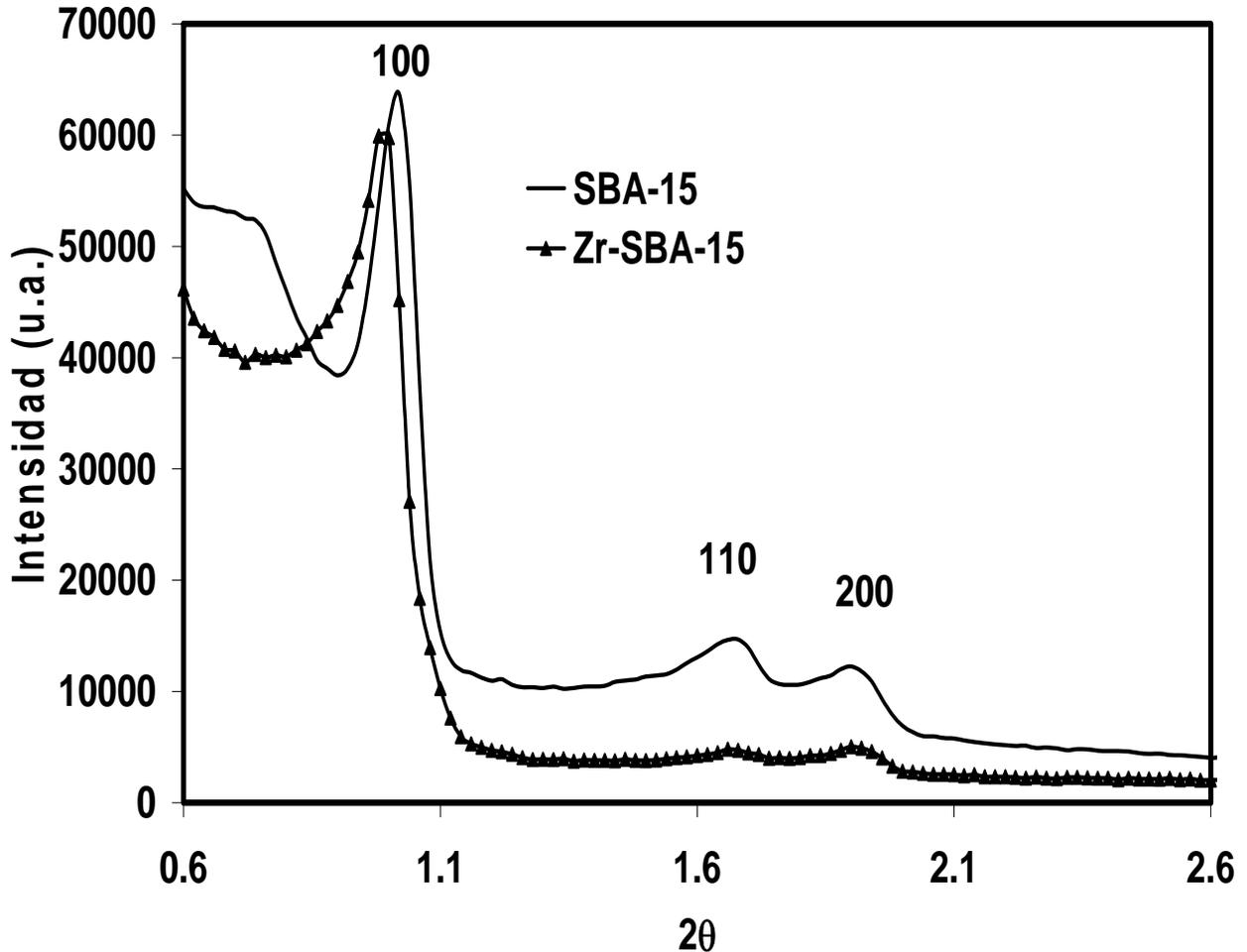


Figura 5.3. Difractogramas de DRX de ángulos bajos para los soportes.
SBA-15 y Zr-SBA-15.

Los resultados de estas pruebas muestran que en ambos soportes, tanto modificado como el de sílice pura, hay un ordenamiento de los mesoporos. En el material modificado con zirconia, las señales se observan en las mismas posiciones con respecto al soporte de sílice pura, lo cual indica que no hubo modificaciones importantes en la estructura del material debido al proceso de injertado químico.

5. RESULTADOS

De esta caracterización y utilizando los valores de diámetro de poro obtenidos a partir de la isoterma de adsorción de N_2 , se obtuvieron los valores que se muestran en la Tabla 5.3, distancia entre planos ($d_{(100)}$), parámetro de celda (a_0) y el espesor de pared (δ). La ecuación utilizada para el cálculo del espesor de pared se presenta en el anexo 2.

Tabla 5.3 Parámetro de celda (a_0), distancia entre planos (100) y espesor de pared (δ) de los soportes.

Soporte	$d_{(100)}$	$a_0(\text{Å})$	$\delta (\text{Å})$
SBA-15	86.53	99.9	26
Zr-SBA-15	88.26	102.0	38

Los resultados presentados en la Tabla 5.3, muestran que al incorporar la zirconia al soporte de sílice mediante el método de injertado, las especies de zirconia se distribuyen en todo el soporte y se incorporan dentro de los poros, haciendo que el espesor de pared aumente 12 Å en promedio. Esto puede llevar a una mejora en la estabilidad mecánica del soporte.

5.1.4 Difracción de rayos X de polvos

Con esta prueba se puede observar si existe alguna fase cristalina en los soportes preparados. La ausencia de las reflexiones en los difractogramas (Figura 5.4) indica que no hay presencia de las fases cristalinas de ZrO_2 (fase tetragonal, monoclinica o cúbica), lo cual significa que la zirconia se dispersa uniformemente en el soporte SBA-15 y las especies de zirconia están presentes en forma de partículas muy pequeñas ($< 50 \text{ Å}$) o como especies de ZrO_2 aisladas. Lo anterior reafirma que el método de injertado químico, es

una técnica muy apropiada para modificar el soporte de sílice y poder obtener especies de ZrO_2 bien distribuidas en toda la mesoestructura.

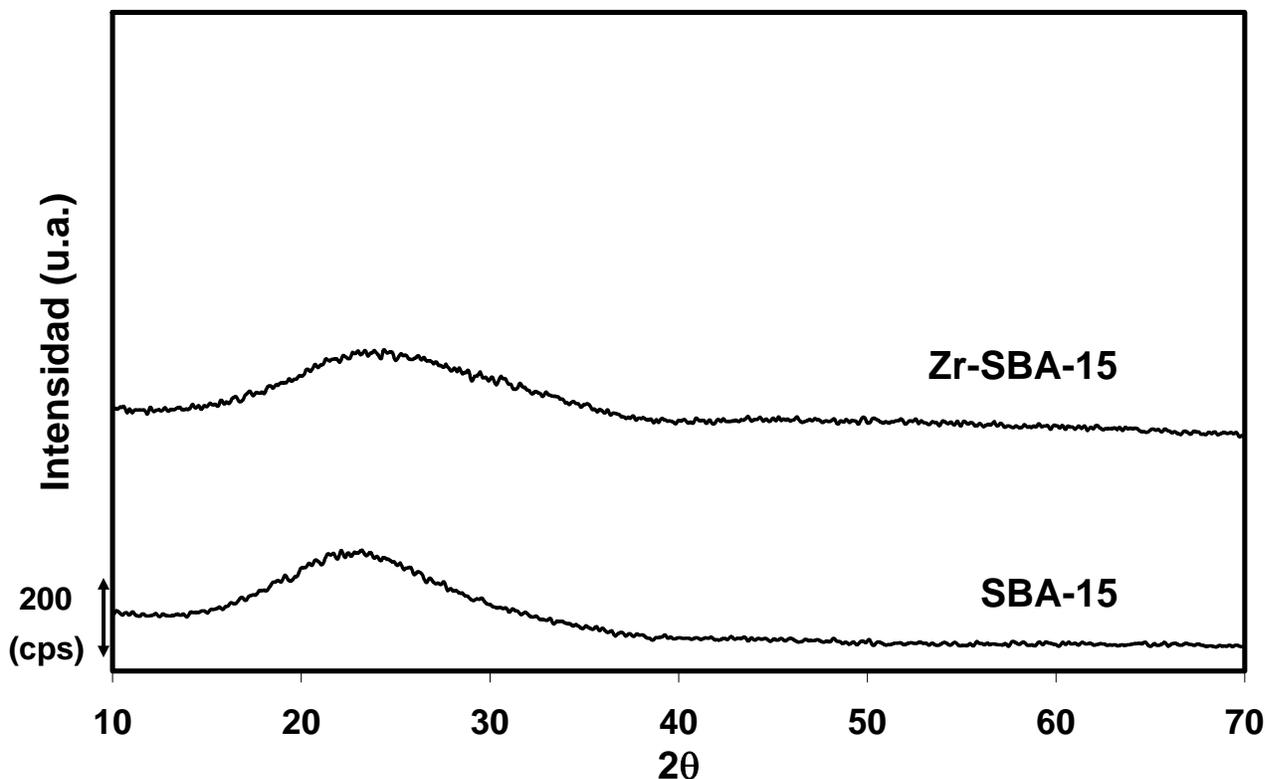


Figura 5.4. Diffractogramas de DRX de polvos para los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15.

5.1.5 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

La Figura 5.5 muestra los espectros de DRS UV-Vis de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15. Los resultados de esta prueba permiten conocer la coordinación de las especies de Zr^{4+} presentes en las muestras. La posición de los máximos en las señales está relacionada con la dispersión de las especies metálicas (ZrO_2 en este caso). Para fines de comparación se presenta la señal que produce la ZrO_2 pura. También se determinó la energía de borde para el soporte Zr-SBA-15 la cual se muestra en la Tabla 5.4. Los cálculos de energía de borde se presentan en el anexo 3.

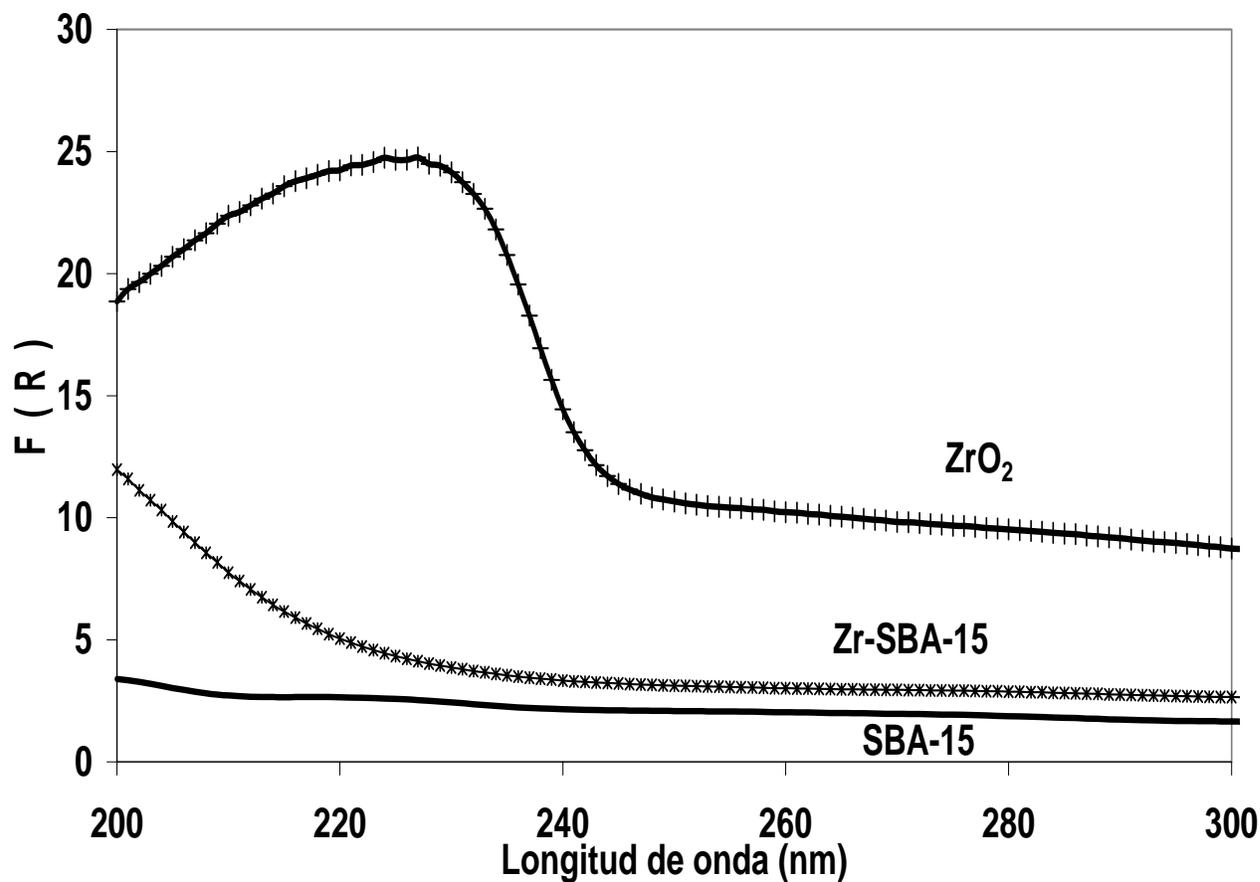


Figura 5.5. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de SBA-15, Zr-SBA-15 y ZrO_2 pura.

Tabla 5.4. Energía de borde (E_g) para Zr-SBA-15 y zirconia pura.

Soporte	E_g (eV)
Zr-SBA-15	5.77
ZrO_2	5.15

La energía de borde del Zr-SBA-15 es mayor que la de zirconia pura, debido a la formación de partículas más pequeñas de ZrO_2 que están más alejadas unas de otras, aumentando al carácter aislante del óxido de zirconio.

La energía de borde de la zirconia pura calculada es de 5.15 eV, cercana a la reportada en la literatura, la cual es de 5.2 eV [37].

5.2 Caracterización de los catalizadores de Mo

5.2.1 Fisisorción de nitrógeno

Todas las propiedades texturales de los catalizadores de Mo soportados en materiales SBA-15 modificados con Zr se presentan en la Tabla 5.6. Se sintetizó un catalizador de Mo sobre SBA-15 sin modificar, sólo para comparar con el soporte modificado. Las propiedades más grandes las presenta el catalizador soportado en SBA-15 de sílice pura. Además, el descenso presentado en los catalizadores es proporcional a la carga de metal de Mo incorporado. A pesar del descenso con respecto a los soportes iniciales, las propiedades texturales que presentan estos catalizadores siguen siendo muy atractivas en comparación con los materiales que se utilizan a nivel industrial (Alúmina, $S_g = 200 \text{ m}^2/\text{g}$; sílica gel, $S_g = 100\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$) [38-39].

Como se esperaba, las propiedades texturales de los catalizadores son inferiores en comparación con los soportes. Donde mayor impacto se observó fue en las propiedades de los microporos. Esto puede deberse al taponamiento de los poros, principalmente en los microporos, debido al aglomeramiento de los cristales de MoO_3 al aumentar la carga metálica.

Tabla 5.5. Propiedades texturales de los catalizadores de Mo.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	V_{P} (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	$D_{\text{p ads}}$ (Å)	$D_{\text{p des}}$ (Å)	% Peso MoO_3 (Teórico)
Mo(12) / SBA-15	554	79	0.798	0.031	75	56	12
Mo(6) / Zr-SBA-15	455	74	0.622	0.029	64	54	6
Mo(12) / Zr-SBA-15	396	61	0.544	0.024	64	53	12
Mo(18) / Zr-SBA-15	314	48	0.434	0.019	64	33 , 50	18
Mo(24) / Zr-SBA-15	305	41	0.415	0.015	65	33 , 47	24
Mo(30) / Zr-SBA-15	271	32	0.366	0.012	64	33 , 47	30

La Figura 5.6 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 en los catalizadores de Mo soportados en SBA-15 modificado con Zr.

En general todas las isotermas siguen la misma tendencia conforme se le incorpora la fase activa de molibdeno al respectivo soporte. Esta tendencia consiste en la disminución del volumen de nitrógeno adsorbido, lo cual es de esperarse ya que al incorporar el Mo, en la superficie del soporte, crece la densidad de la muestra y por lo tanto el volumen adsorbido calculado por 1 g de sólido disminuye. Se observa que con el aumento de la carga metálica de la fase activa, las histéresis se recorren a presiones relativas más pequeñas, lo cual se puede deber a que las fases metálicas se depositan en las bocas de los poros y los poros empiezan a presentar una mayor diferencia en las presiones de N_2 a las que se llenan y vacían.

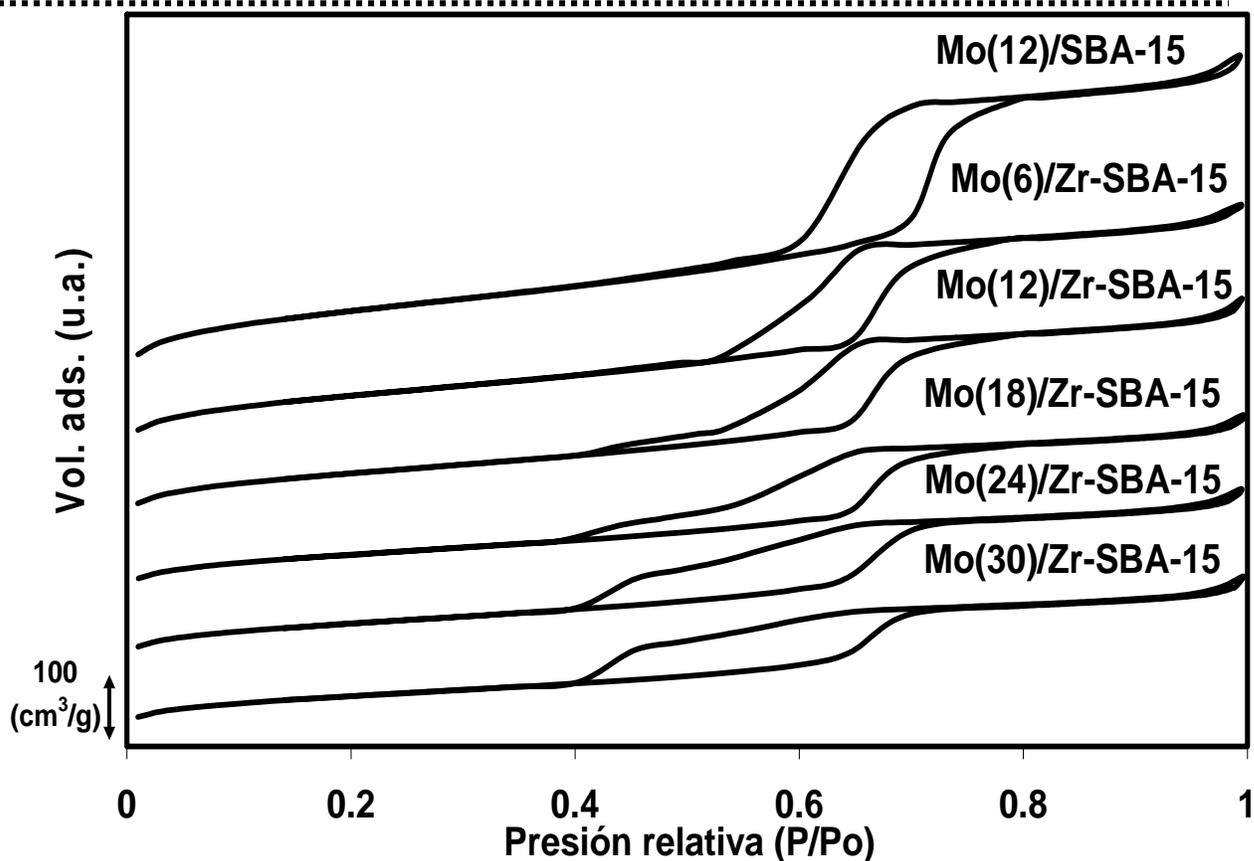


Figura 5.6. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para catalizadores de Mo.

La Figura 5.7 muestra las distribuciones de los tamaños de poro, para los catalizadores de Mo modificados con Zr. Éstos presentan un solo máximo cuya posición no cambia al adicionar el Mo al soporte Zr-SBA-15, lo cual indica que la incorporación de la fase activa no provoca la obstrucción de los poros del soporte modificado.

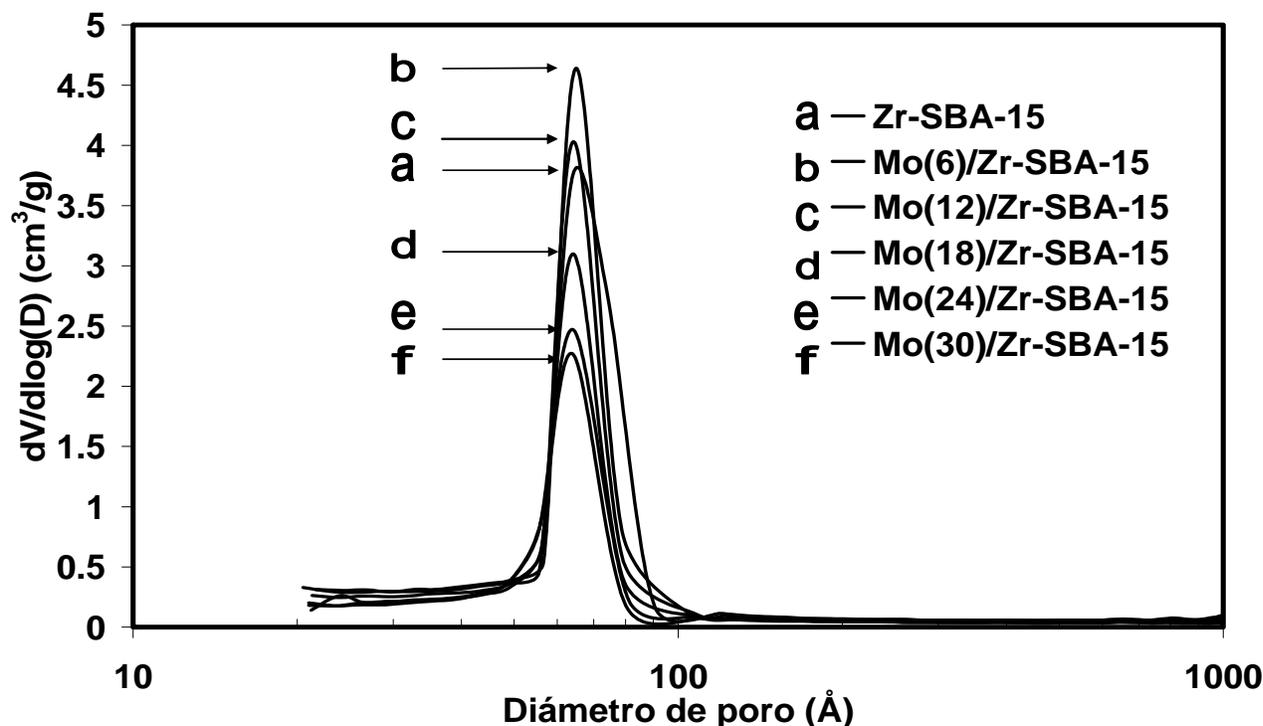


Figura 5.7. Distribución de diámetro de poro para catalizadores de Mo.

5.2.2 Difracción de rayos X de ángulos bajos

En los difractogramas de rayos X de ángulos bajos es posible identificar las señales de los planos (100), (110) y (200) en la región 2θ entre 1.0° y 2.0° , mismas que se identifican en los soportes correspondientes. Esto significa que en el catalizador de Mo, se mantienen las características estructurales (ordenamiento de poros) además de las texturales (forma de poros). La Figura 5.8 muestra los difractogramas de ángulos bajos para Zr-SBA-15, Mo(12)/Zr-SBA-15 y Mo(24)/Zr-SBA-15.

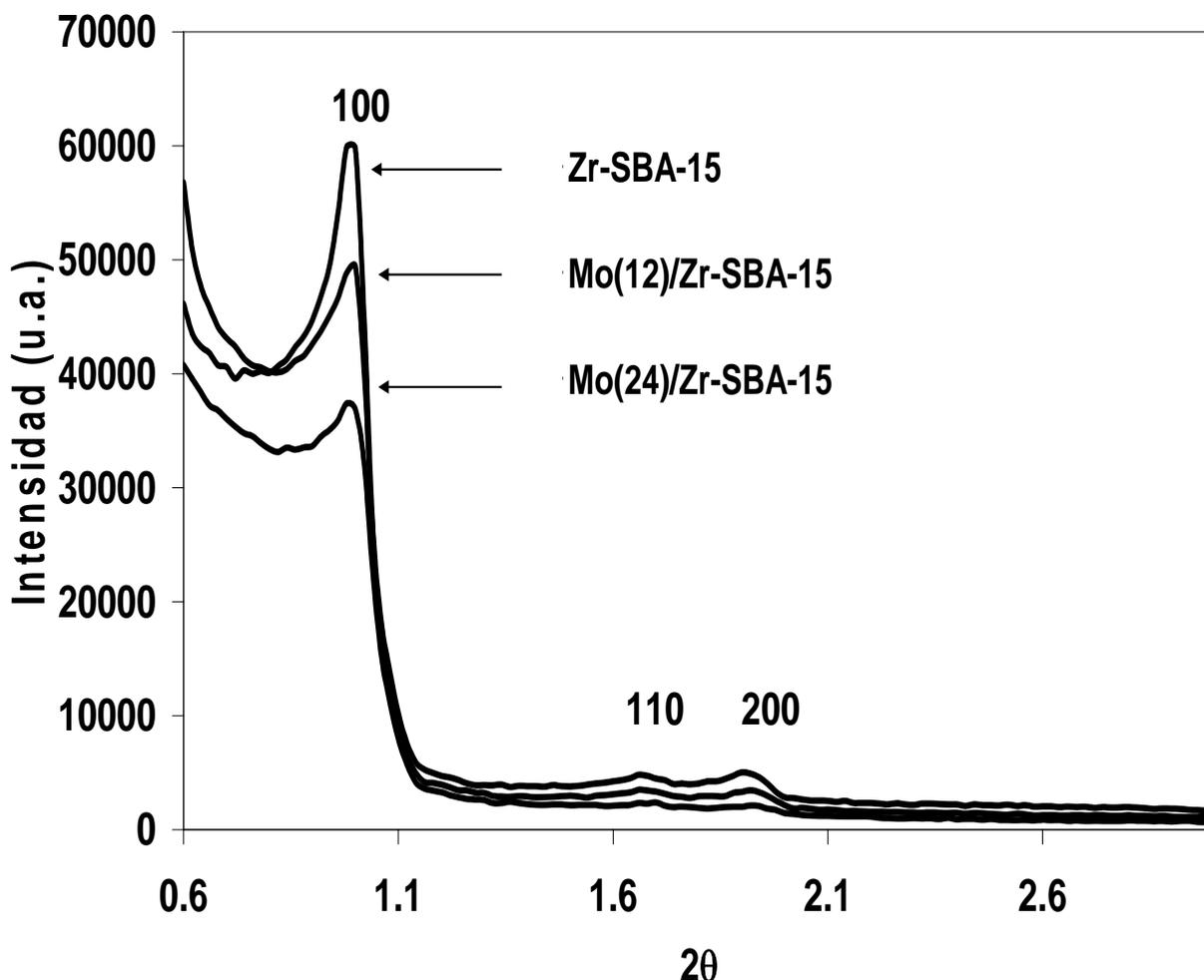


Figura 5.8. Difractogramas de DRX de ángulos bajos para los catalizadores Zr-SBA-15, Mo(12)/Zr-SBA-15 y Mo(24)/Zr-SBA-15.

En la Tabla 5.6 se muestran los valores de distancia entre planos ($d_{(100)}$), parámetros de celda (a_0), y el espesor de pared (δ). Se puede apreciar que el espesor de pared no sufre aumento considerable después de incorporar el Mo, lo cual puede significar que las especies de Mo oxidadas incorporadas dentro de los mesoporos están bastante bien dispersas debido a que no se observa el incremento de δ . Sin embargo, con estos resultados no se puede descartar que sea posible la presencia de MoO_3 fuera de los poros (en la superficie externa de las partículas del soporte).

Tabla 5.6. Parámetro de celda (a), distancia entre planos (100) y espesor de pared (δ) de catalizadores de Mo y soporte Zr-SBA-15.

Muestra	$d_{(100)}$	a_0 (Å)	δ (Å)
Zr-SBA-15	88.26	102.0	38
Mo(12)/Zr-SBA-15	88.26	102.0	37
Mo(24)/Zr-SBA-15	90.06	104.0	40

5.2.3 Difracción de rayos X de polvos

Los difractogramas obtenidos por el método de DRX-polvos se muestran en la Figura 5.9. En la cual se observan las señales características de la fase cristalina ortorrómbica de MoO_3 (anexo 5). Se aprecia que a medida que va aumentando la carga metálica de 18 a 30 % de MoO_3 , las señales de MoO_3 se hacen más intensas. Estas señales no se presentan en los catalizadores de Mo(6)/ y Mo(12)/Zr-SBA-15. Sin embargo, se observa la presencia de MoO_3 cristalino en el catalizador con 12 % en peso de MoO_3 soportado sobre SBA-15 de sílice pura, donde las intensidades de las señales características de esta fase son mayores, lo que demuestra que la sílice no es un buen soporte para catalizadores de HDS con base en molibdeno.

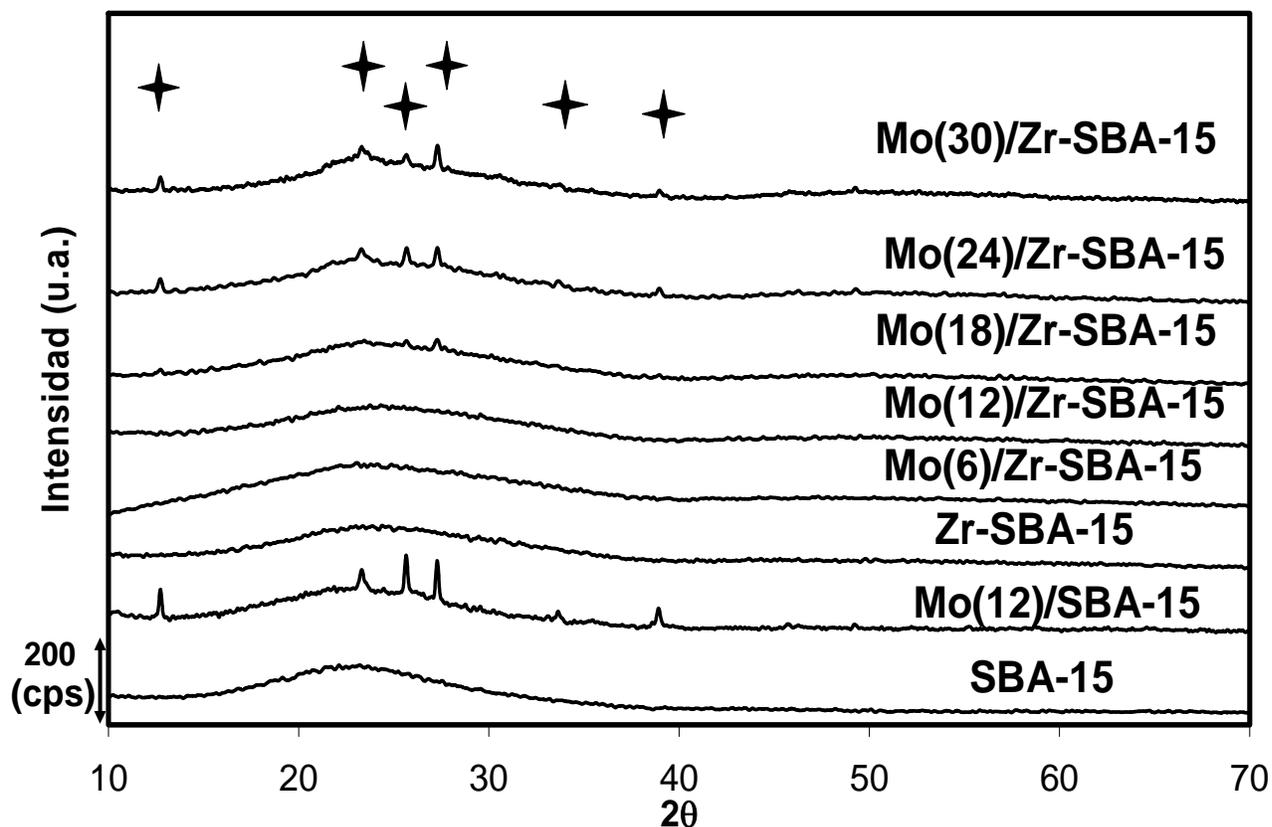


Figura 5.9 Difractogramas de DRX de polvos para los catalizadores Mo (\star MoO_3).

Observando las señales presentadas en los difractogramas de la Figura 5.9, se puede apreciar que a partir de un 18 % en peso de MoO_3 , al aumentar la carga metálica, la intensidad de las señales de MoO_3 crece.

Se calculó el tamaño de cristal de MoO_3 para los catalizadores que presentan señales de esta fase cristalina. Para este cálculo se utilizó la ecuación de Scherrer [40] (anexo 4). La Tabla 5.7 muestra los resultados obtenidos para los catalizadores Mo(12)/SBA-15, Mo(18)/, Mo(24)/, y Mo(30)/Zr-SBA-15.

.....
 Tabla 5.7. Tamaño de cristal de MoO₃ de los catalizadores de Mo y % del MoO₃ incorporado fuera y dentro de los poros del soporte.

Muestra	Tamaño de cristal (Å)	% en peso MoO ₃ incorporado al soporte	% peso MoO ₃ dentro de los mesoporos	% peso MoO ₃ en la superficie externa
Mo(12)/SBA-15	2544	12	10.8	1.2
Mo(12)/Zr-SBA-15	< 50	12	12.0	-
Mo(18)/Zr-SBA-15	603	18	17.4	0.6
Mo(24)/Zr-SBA-15	667	24	22.9	1.1
Mo(30)/Zr-SBA-15	708	30	28.4	1.6

Se puede observar que el tamaño del cristal es mayor para el catalizador soportado en SBA-15 de sílice pura. En los catalizadores soportados en Zr-SBA-15, los cristales de MoO₃ son más pequeños y su tamaño crece con la carga metálica en el catalizador.

También se calculó el porcentaje de MoO₃ que se encuentra en forma de MoO₃ cristalino. Se puede observar que la adición de zirconia al soporte SBA-15 también lleva a una disminución en la cantidad de molibdeno oxidado presente en forma de MoO₃ cristalino (Tabla 5.7).

5.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

La Figura 5.10 muestra los espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de Mo. De las señales se eliminó la señal de ZrO₂ del soporte. En los catalizadores se aprecia un desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda mayores al aumentar la carga metálica, el cual es provocado por un aglomeramiento de las especies presentes sobre el soporte. La coordinación de las especies de molibdeno oxidado presentes puede ser tetraédrica u octaédrica.

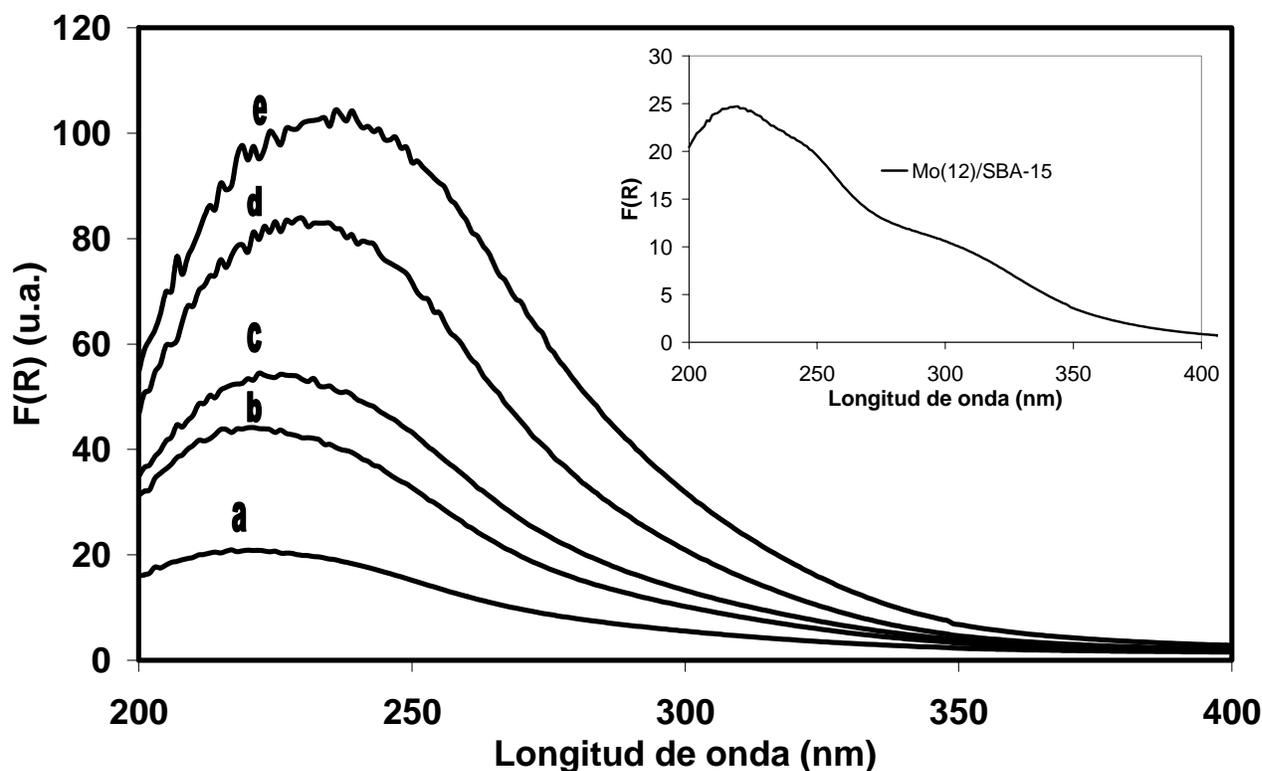


Figura 5.10. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores Mo. (a) Mo(6)/, (b) Mo(12)/, (c) Mo(18)/, (d) Mo(24)/, (e) Mo(30)/Zr-SBA-15.

Los estados de coordinación que puede presentar el MoO_3 son;

- * Molibdeno tetraédrico a 220-225 y 250-280 nm.
- * Molibdeno octaédrico a 225 y 300-330 nm.

En esta caracterización se presentan las señales a longitudes de onda de 250 nm, lo cual indica la presencia de Mo en coordinación tetraédrica, y para el catalizador de Mo(12)/SBA-15 (recuadro de la Figura 5.10) en el intervalo de 300 nm a 330 nm que corresponde a las especies octaédricas de Mo. La última señal puede deberse a la presencia de MoO_3 cristalino detectado por DRX de polvos.

En los espectros de catalizadores de Mo/Zr-SBA-15 con diferentes cargas de MoO₃, se observa un desplazamiento de las señales a longitudes de onda mayores a medida que va aumentando la carga metálica en el soporte [41].

En los espectros de catalizadores Mo/Zr-SBA-15, se observa la aparición de las dos especies de Mo (tetraédrica y octaédrica). No se observa un hombro correspondiente a la presencia de MoO₃ cristalino (como en el espectro de Mo(12)/SBA-15), lo cual indica que la proporción de estas especies cristalinas de MoO₃ no es muy grande en los catalizadores soportados en Zr-SBA-15.

Tabla 5.8. Energía de borde (E_g) para catalizadores de Mo.

Catalizador	E_g (eV)
Mo(12)/SBA-15	3.4
Mo(6)/Zr-SBA-15	3.9
Mo(12)/Zr-SBA-15	3.8
Mo(18)/Zr-SBA-15	3.7
Mo(24)/Zr-SBA-15	3.65
Mo(30)/Zr-SBA-15	3.6

Se calculó la energía de borde (valores presentados en la Tabla 5.8), la cual resultó en un aumento de esta energía en comparación con la especie cristalina pura del MoO₃ (2.97 eV) [30], lo cual indica que hubo una dispersión de la fase metálica en el soporte modificado.

5.2.5 Reducción a temperatura programada

Esta técnica de caracterización se realizó para catalizadores con contenido de MoO₃ de 6, 12 y 24 % en peso, para conocer qué estados de coordinación presenta el Mo en los catalizadores.

En la Figura 5.11 se presentan las temperaturas de reducción la 1ª y 2ª etapas de reducción de Mo^{6+} para diferentes tipos de especies de Mo.

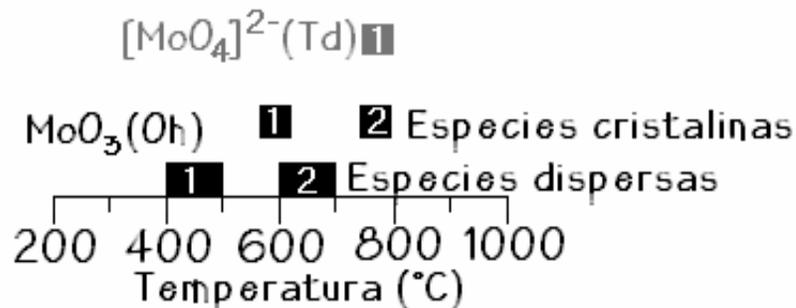


Figura 5.11. Intervalos de temperatura para la reducción de diferentes especies de Mo^{6+} [32, 42, 43].

En los termogramas de reducción (Figura 5.12) para el intervalo de 500 °C a 560 °C, se presentan señales para los catalizadores Mo(6)/Zr-SBA-15 (508 °C), Mo(12)/Zr-SBA-15 (547 °C) y Mo(24)/Zr-SBA-15 (551 °C) los cuales pueden ser asignadas a la primera etapa de reducción del Mo disperso en coordinación octaédrica (primera etapa: $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$).

Para las muestras de Mo(6)/Zr-SBA-15, Mo(12)/Zr-SBA-15 y Mo(24)/Zr-SBA-15 se presentan señales a temperaturas de 610 °C, 670 °C y 700 °C respectivamente, las cuales pueden atribuirse a la segunda etapa de reducción de la fase dispersa de molibdeno octaédrico (Mo^{4+} a Mo^0). También se observa que en los termogramas de catalizadores de Mo/Zr-SBA-15 hay un consumo de H_2 apreciable en el intervalo de temperaturas 580 – 600 °C que crece con el aumento de la carga de MoO_3 . Este consumo se atribuye a la 1ª etapa de reducción de MoO_3 cristalino.

Los hombros de las señales en los catalizadores de Mo(12)/Zr-SBA-15 a 750 °C y Mo(24)/Zr-SBA-15 a 740 °C, pueden corresponder a la segunda etapa de reducción de Mo^{4+} a Mo^0 de molibdeno octaédrico cristalino (MoO_3), pero además puede ser atribuida a la reducción de la fase tetraédrica de Mo en su primera etapa de reducción.

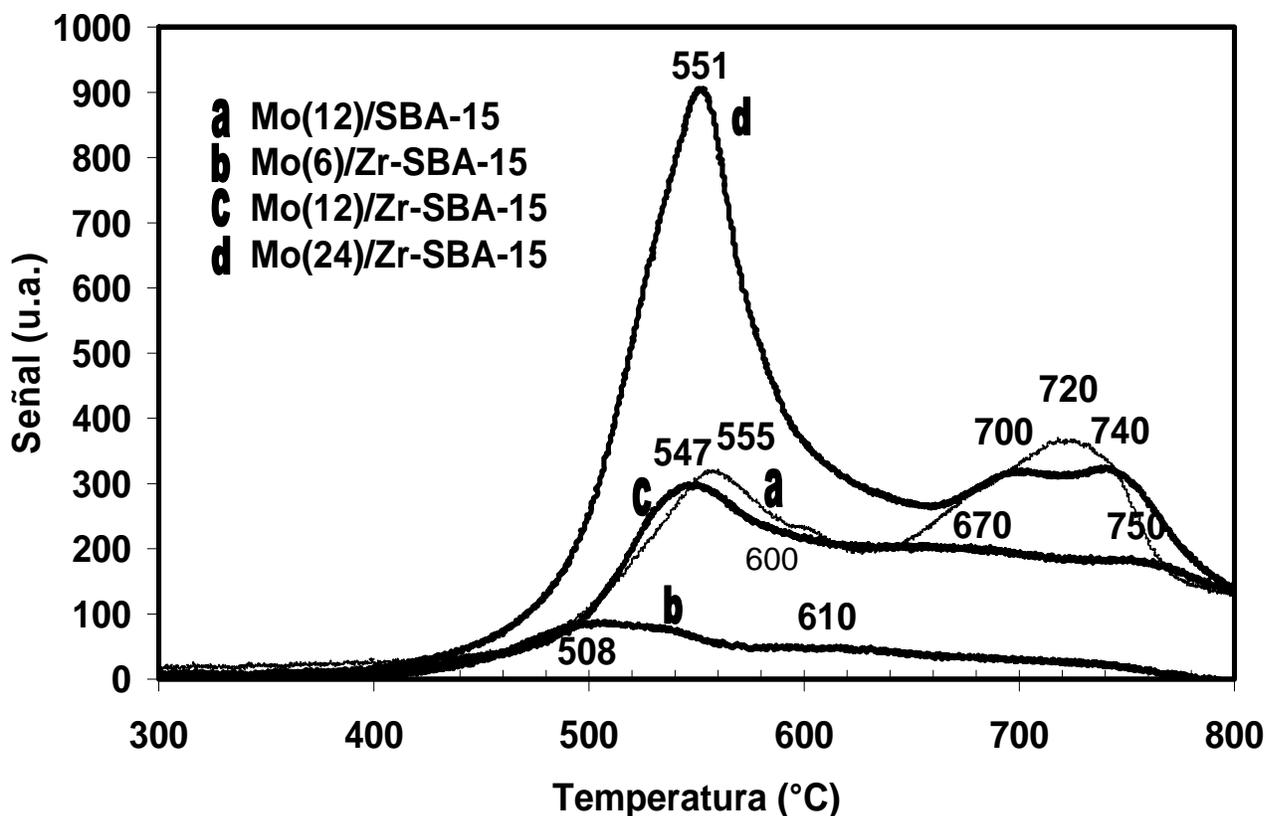


Figura 5.12. Termogramas de reducción de los catalizadores de Mo.

El termograma para el catalizador de Mo soportado en sílice pura (Mo(12)/SBA-15), presenta un máximo a 555 °C atribuido a la primera etapa de reducción de las especies poliméricas de molibdeno octaédrico (Mo^{6+} a Mo^{4+}). El hombro detectado a 600 °C corresponde a la reducción de MoO_3 cristalino (1ª etapa) detectado en este catalizador por DRX de polvos. El máximo a 720 °C puede ser atribuido tanto a la segunda etapa de reducción de la especie cristalina de Mo octaédrico (Mo^{4+} a Mo^0) como a la primera etapa de reducción de Mo en coordinación tetraédrica. Debido a la relación que guardan las intensidades de las señales, se puede decir que las especies tetraédricas de MoO_3 se encuentran en mayor proporción en el soporte de sílice pura que en los soportes modificados con zirconia.

5.3 Caracterización de los catalizadores de NiMo

5.3.1 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico

Esta técnica de caracterización nos permite conocer y confirmar qué carga metálica de molibdeno y níquel fue depositada en el soporte Zr-SBA-15. Se realizaron diez exploraciones en distintas regiones de la superficie de los sólidos seleccionados, analizando la composición química promedio de toda la región barrida. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9. Composición química de los catalizadores de NiMo.

Muestra	Especies					
	SiO ₂ (% peso)	ZrO ₂ (% peso)	NiO (% peso teórico)	NiO (% peso real)	MoO ₃ (% peso teórico)	MoO ₃ (% peso real)
NiMo(6)/Zr-SBA-15	72.15	20.22	1.5	1.57	6	6.06
NiMo(18)/Zr-SBA-15	60.59	16.65	4.5	5.56	18	17.20
NiMo(30)/Zr-SBA-15	47.52	13.67	7.5	8.61	30	30.20

La incorporación de las especies de NiO y MoO₃, fue la esperada con pocas variaciones en el porcentaje con respecto a los valores teóricos esperados.

Los resultados obtenidos mediante esta técnica, confirman que los métodos experimentales de incorporación de especies en el soporte son los adecuados para la síntesis y desarrollo de estos materiales.

5.3.2 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los catalizadores de NiMo obtenidas por fisisorción de nitrógeno se muestran en la Tabla 5.10.

Se observa la disminución del área específica de los catalizadores NiMo con respecto a sus predecesores (catalizadores de Mo). La disminución de área crece con la carga metálica depositada. Las propiedades texturales

5. RESULTADOS

de los catalizadores de NiMo son inferiores que de los catalizadores de Mo. Lo anterior puede ser debido al taponamiento de los poros y al incremento de la densidad de las muestras después de incorporar Ni. Se observa que la distribución de tamaño de poro no cambia considerablemente después de adicionar Ni, probablemente porque la cantidad de NiO incorporado es varias veces menor que la cantidad de MoO₃ o debido a que las especies de Ni están bien dispersas en todo el soporte.

Tabla 5.10. Propiedades texturales de los catalizadores de NiMo.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _M (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	V _M (cm ³ /g)	Dp ads (Å)	Dp des (Å)	% Peso MoO ₃ (Teórico)	% Peso NiO (Teórico)
NiMo(12) /SBA-15	499	67	0.740	0.025	74	55	12	3
NiMo(6) /Zr-SBA-15	425	57	0.591	0.022	64	34 , 55	6	1.5
NiMo(12) /Zr-SBA-15	366	46	0.530	0.017	63	34 , 54	12	3
NiMo(18) /Zr-SBA-15	299	34	0.438	0.012	63	32 , 54	18	4.5
NiMo(24) /Zr-SBA-15	245	27	0.367	0.009	63	32 , 49	24	6
NiMo(30) /Zr-SBA-15	199	22	0.303	0.007	63	32 , 45	30	7.5

La Figura 5.13 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ en los catalizadores NiMo. Todas las isotermas de la Figura 5.13 conservan la misma forma después de la incorporación de Ni a los catalizadores de Mo. Además se conservó el tipo de histéresis, después de impregnar el Ni. Con respecto a la cantidad de N₂ adsorbido, ésta disminuye a medida que crece la carga de NiO de 1.5 a 7.5 % en peso.

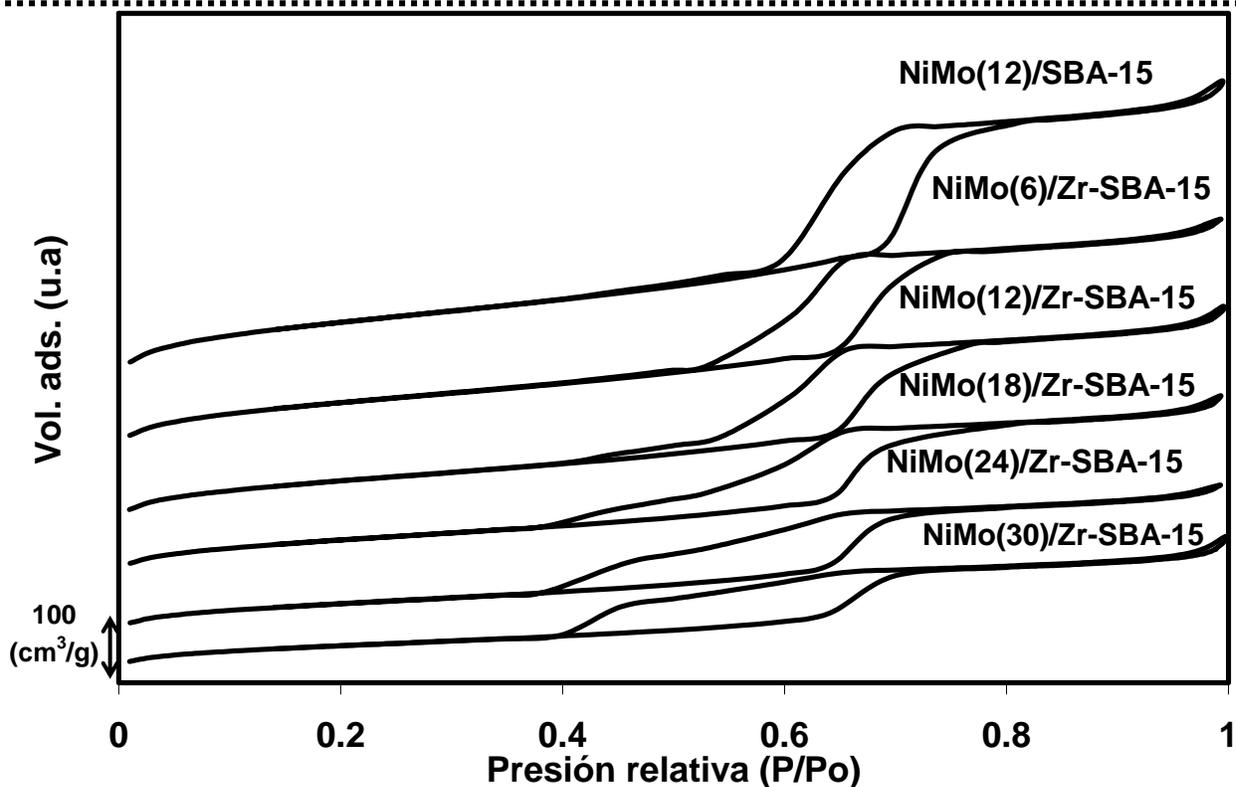


Figura 5.13. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores de NiMo.

5.3.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos

Los difractogramas de rayos X de ángulos bajos para los catalizadores de NiMo se muestran en la Figura 5.14. La caracterización por DRX-ab muestra la estabilidad de la estructura del soporte, al mantenerse los tres picos característicos de un arreglo poroso hexagonal, incluso después de incorporar el promotor Ni.

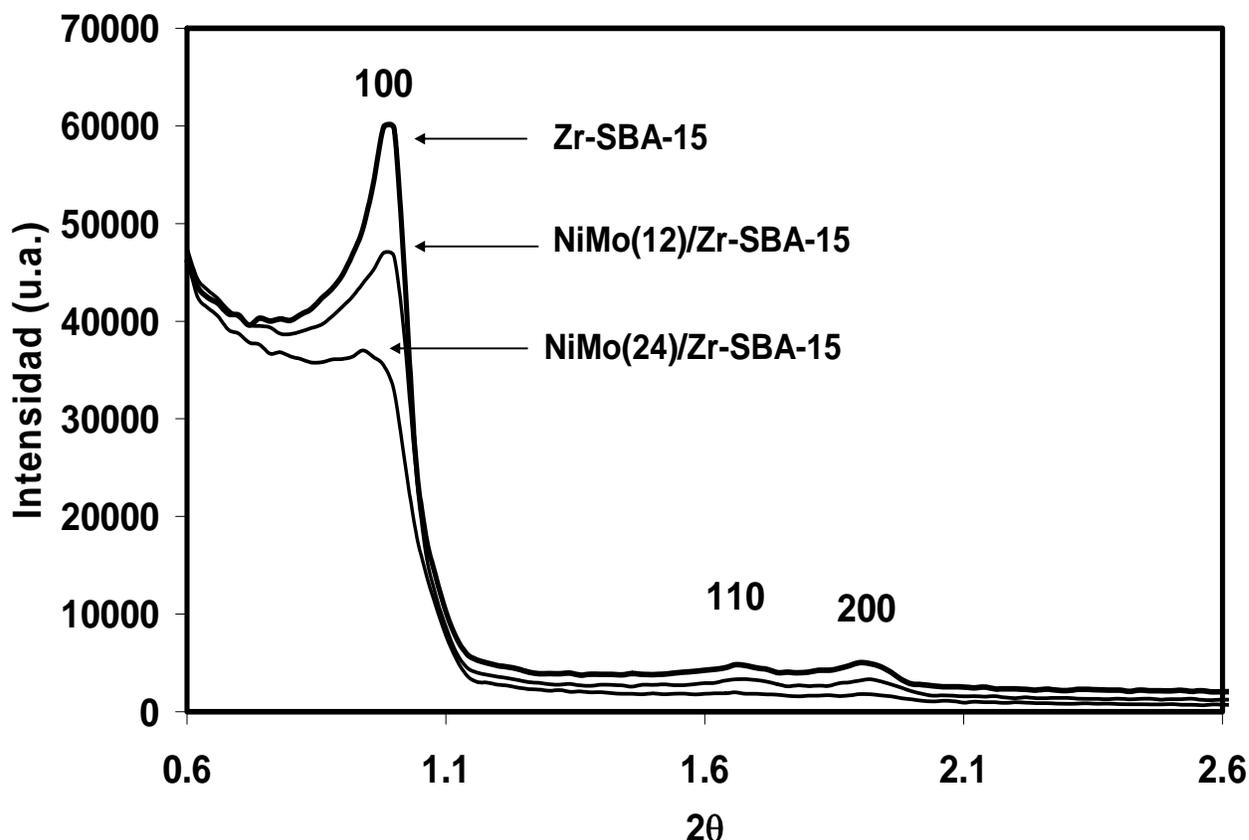


Figura 5.14. Difractogramas de DRX-ab de los catalizadores de NiMo.

Se determinaron los parámetros de celda de estos catalizadores, reportados en la Tabla 5.11. En comparación con los catalizadores de Mo, los espesores de pared son mayores en los catalizadores de NiMo, esto puede indicar que el Ni dispersa mejor las especies de Mo y propicia que éstas se distribuyan en el interior de los poros.

Tabla 5.11. Parámetro de celda (a_0), distancia entre planos (100) y espesor de pared (δ).

Muestra	$d_{(100)}$	a_0 (Å)	δ (Å)
NiMo(12)/Zr-SBA-15	90.06	104.0	41.0
NiMo(24)/Zr-SBA-15	93.89	108.5	45.5

5.3.4 Difracción de rayos X de polvos

La caracterización realizada por el método de difracción de rayos X de polvos muestra que la fase oxidada de MoO_3 se encuentra mejor dispersa en los catalizadores promovidos por Ni, que en los catalizadores de Mo sin promover. La adición de níquel en los catalizadores Mo/Zr-SBA-15 permitió evitar la formación de la fase cristalina de MoO_3 . Como se puede observar en la Figura 5.15, en los difractogramas de los catalizadores de NiMo de mayor carga metálica (30 % MoO_3) se observan las señales características de MoO_3 muy poco intensas, en comparación con la Figura 5.9 (catalizadores de Mo). Esto indica que la cantidad de cristales de MoO_3 y su tamaño disminuyeron al adicionar NiO. El tamaño de cristal de MoO_3 , para el catalizador NiMo(30)/ZrSBA-15, fue de 524 Å, siendo un valor menor al determinado para el catalizador de Mo no promovido (708 Å). Los resultados anteriores confirman que el aditivo Ni promueve la dispersión de la fase oxidada de molibdeno.

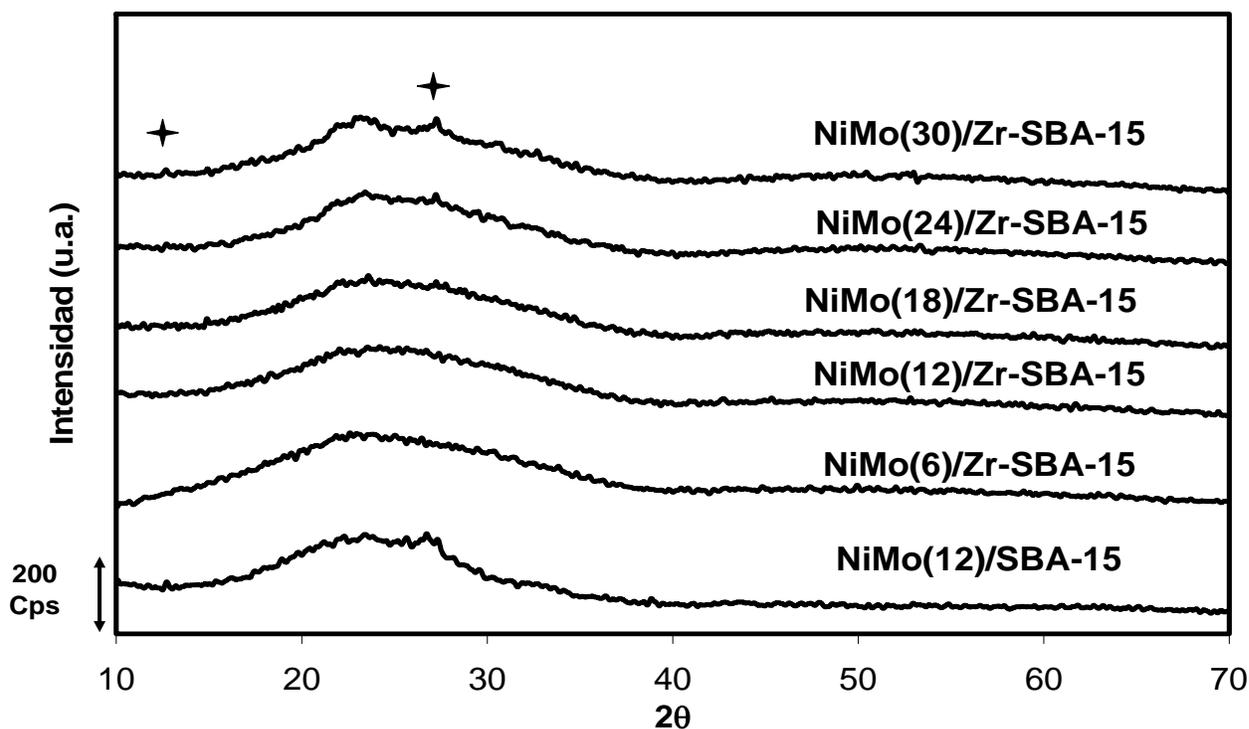


Figura 5.15. Difractogramas de DRX-polvos de los catalizadores de NiMo (✦ MoO_3).

5.3.5 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

Los espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de NiMo, se muestran en la Figura 5.16. Estos resultados fueron tratados de tal forma que sólo se pueden apreciar las señales de especies depositadas de Mo y Ni, debido a que se eliminaron las señales de zirconia.

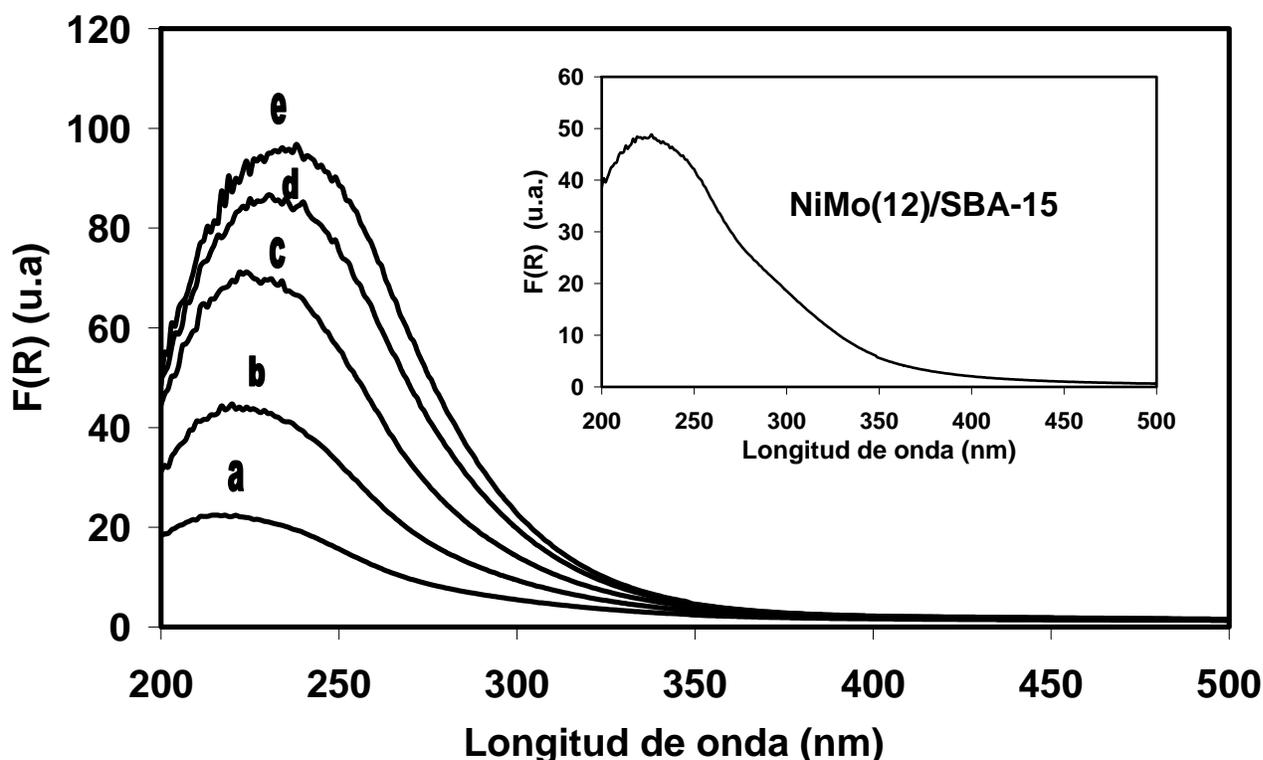


Figura 5.16. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores NiMo. (a) NiMo(6)/, (b) NiMo(12)/, (c) NiMo(18)/, (d) NiMo(24)/, (e) NiMo(30)/Zr-SBA-15 y NiMo(12)/SBA-15.

Las bandas observadas en esta caracterización, al igual que en los catalizadores de Mo, son asignadas a los iones de Mo (VI). Al comparar la energía de borde de catalizadores de Mo y NiMo, se observa que para los catalizadores Mo(6)/ y Mo(12)/Zr-SBA-15 no hubo un aumento apreciable, lo cual indica que el cambio en la morfología de las partículas de MoO₃ en presencia de níquel no es considerable. Sin embargo, para el catalizador con 12 % de MoO₃ soportado en SBA-15 y catalizadores con cargas mayores de

5. RESULTADOS

18 % de MoO₃ soportados en Zr-SBA-15, la adición de Ni produjo un aumento en el valor de E_g, lo que indica que la dispersión de las especies de Mo mejoró en presencia de Ni.

Tabla 5.13. Energía de borde (E_g) de los catalizadores de NiMo.

Catalizador	E _g (eV)
NiMo(6)/Zr-SBA-15	3.9
NiMo(12)/Zr-SBA-15	3.8
NiMo(18)/Zr-SBA-15	3.8
NiMo(24)/Zr-SBA-15	3.8
NiMo(30)/Zr-SBA-15	3.8

Haciendo una comparación de los espectros de DRS de los catalizadores de Mo y de NiMo (Figura 5.17), se puede observar mejor qué especies de Mo aglomeradas desaparecen y al agregar el promotor Ni al catalizador aparecen especies de Mo octaédrico dispersas.

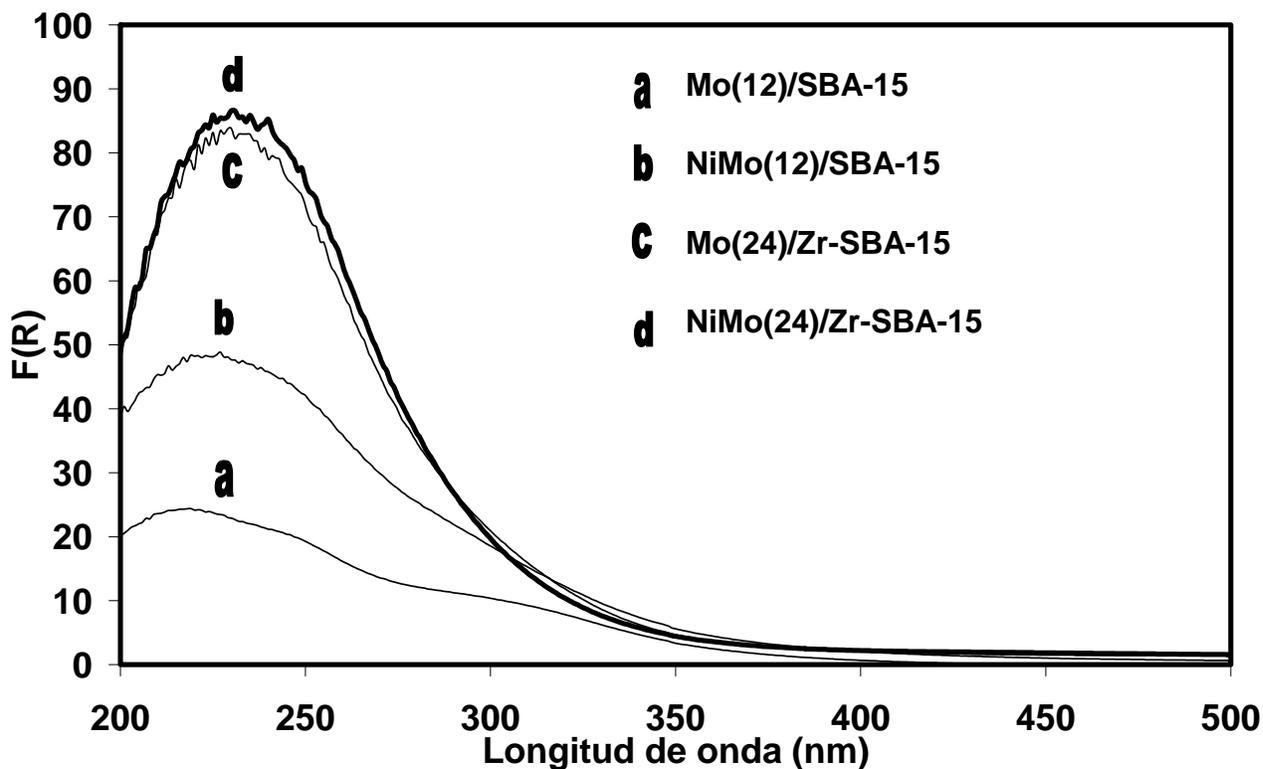


Figura 5.17. Comparación de espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores Mo y NiMo.

Para los catalizadores de Mo(24)/Zr-SBA-15 a 300 nm aparece la especie octaédrica, y al comparar con el catalizador NiMo(24)/ZrSBA-15, el borde de adsorción se desplaza hacia longitudes de onda menores, lo que indica que al agregar el promotor (Ni), éste interactúa con las especies de MoO₃ provocando que el tamaño de los cristales disminuya.

5.3.6 Reducción a temperatura programada

En los termogramas de reducción de los catalizadores de NiMo, mostrados en la figura 5.17, se observa que la temperatura de inicio de reducción disminuyó aproximadamente 120 °C comparándola con la temperatura de reducción de los catalizadores de Mo (Figura 5.13). Este fenómeno se atribuye a una mejor dispersión de las especies de Mo ocasionada por el promotor (Ni). Se observan las señales de reducción para los catalizadores a temperaturas de 410 °C para NiMo(6)/Zr-SBA-15, 432 °C para NiMo(12)/Zr-SBA-15 y 420 °C para NiMo(24)/Zr-SBA-15. Estos picos pueden corresponder a la primera etapa de reducción (de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺) del Mo octaédrico disperso. La señal correspondiente a 475 °C, del catalizador NiMo(6)/Zr-SBA-15 puede corresponder a la primera etapa de reducción de fase mixta NiMoO₄.

El máximo a 640 °C, del termograma producido por el catalizador NiMo(12)/Zr-SBA-15, puede ser debida a la segunda etapa de reducción de Mo octaédrico disperso.

El hombro producido a 580 °C en el termograma del catalizador NiMo(24)/Zr-SBA-15 puede ser debido a la primera etapa de reducción de MoO₃ cristalino. El máximo producido a 740 °C, puede ser debido a la segunda etapa de reducción de la fase cristalina de MoO₃.

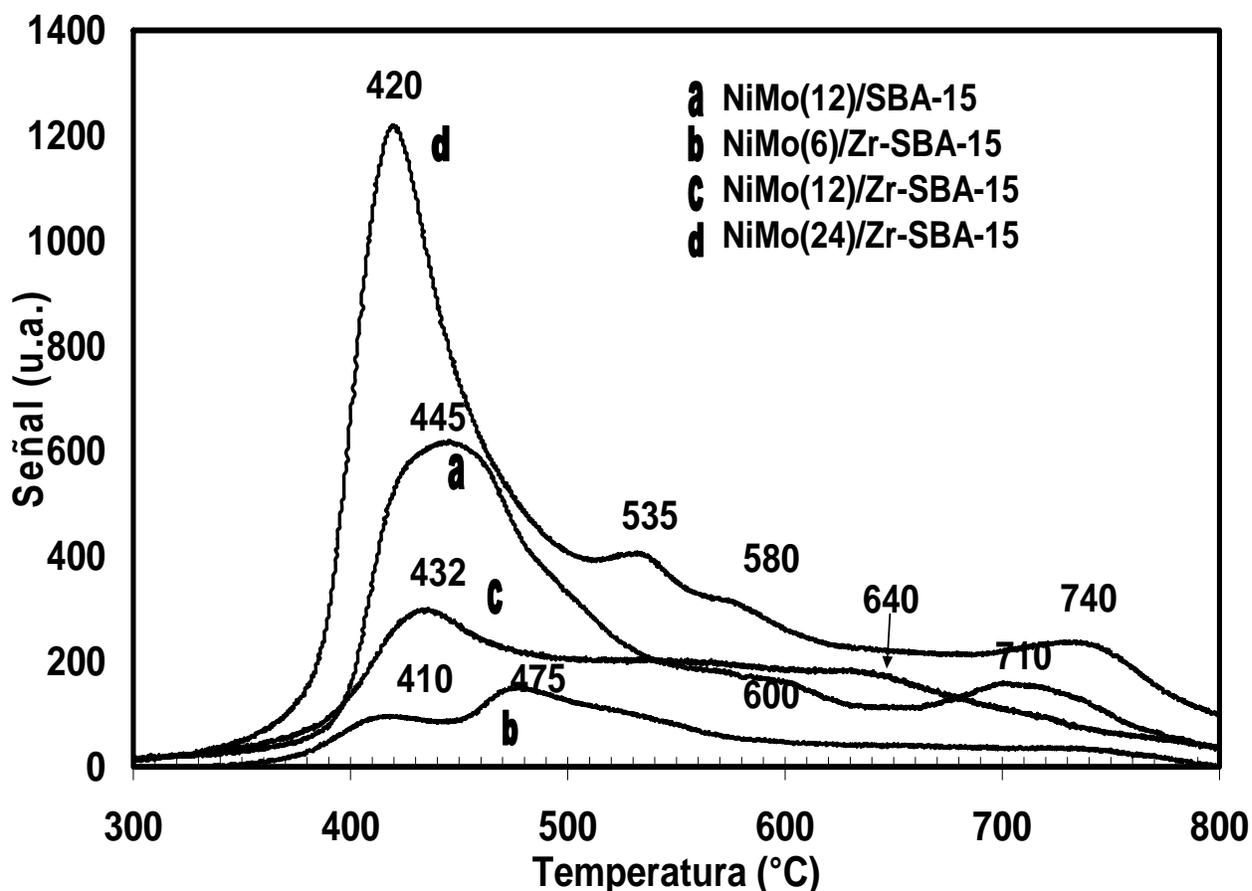


Figura 5.17. Termogramas de reducción de los catalizadores de NiMo.

5.3.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La técnica de HRTEM se aplicó solamente a los catalizadores NiMo(6)/Zr-SBA-15, NiMo(18)/Zr-SBA-15 y NiMo(30)/Zr-SBA-15. El objetivo de esta caracterización es conocer la morfología de los sulfuros de molibdeno presentes en los catalizadores activados, así como observar si existe alguna tendencia en la distribución y el tamaño de cristales al aumentar la carga de fase activa.

Los cristales de MoS_2 se presentan en las micrografías como líneas oscuras irregulares de diversos tamaños y grados de apilamiento (Figuras 5.18 – 5.20). Se observa que la longitud y el apilamiento de los cristales de

5. RESULTADOS

MoS₂ crecen al aumentar la carga de la fase activa. Al hacer el conteo y el análisis estadístico, se obtuvieron las características promedio de la fase activa. La Tabla 5.14 muestra los datos obtenidos.

Tabla 5.14. Resultados de HRTEM para catalizadores NiMo.

Catalizador	Número de capas (promedio)	Longitud (nm)
NiMo(12)/SBA-15	3.53	4.50
NiMo(6)/Zr-SBA-15	1.83	3.83
NiMo(18)/Zr-SBA-15	2.51	4.12
NiMo(30)/Zr-SBA-15	3.10	4.53

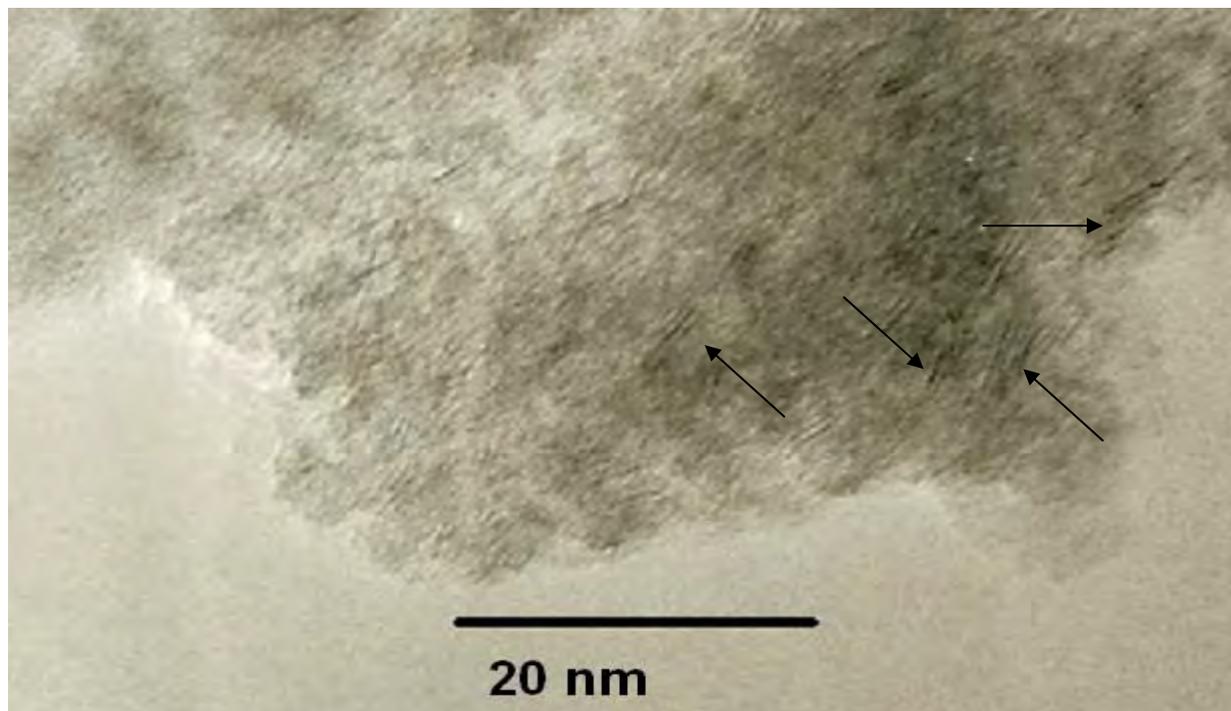


Figura 5.18. Micrografía de catalizador sulfurado NiMo(6)/Zr-SBA-15.

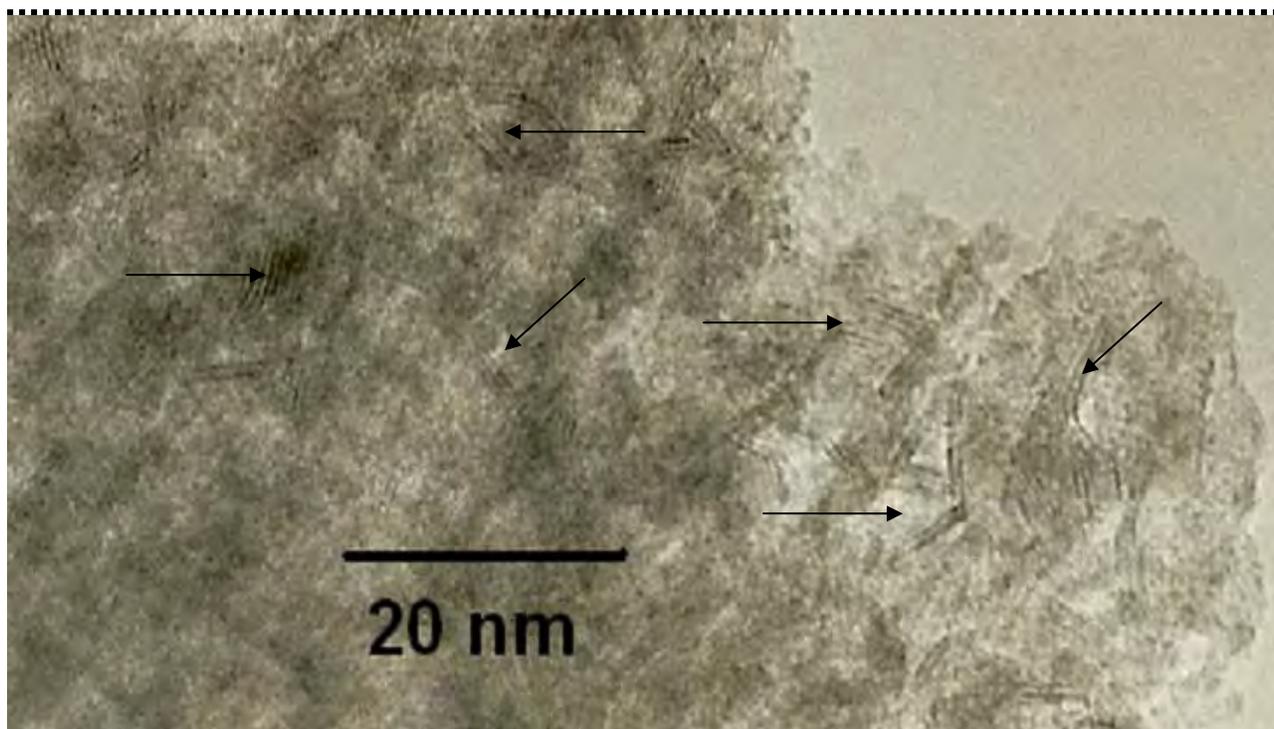


Figura 5.19. Micrografía de catalizador sulfurado NiMo(18)/Zr-SBA-15.

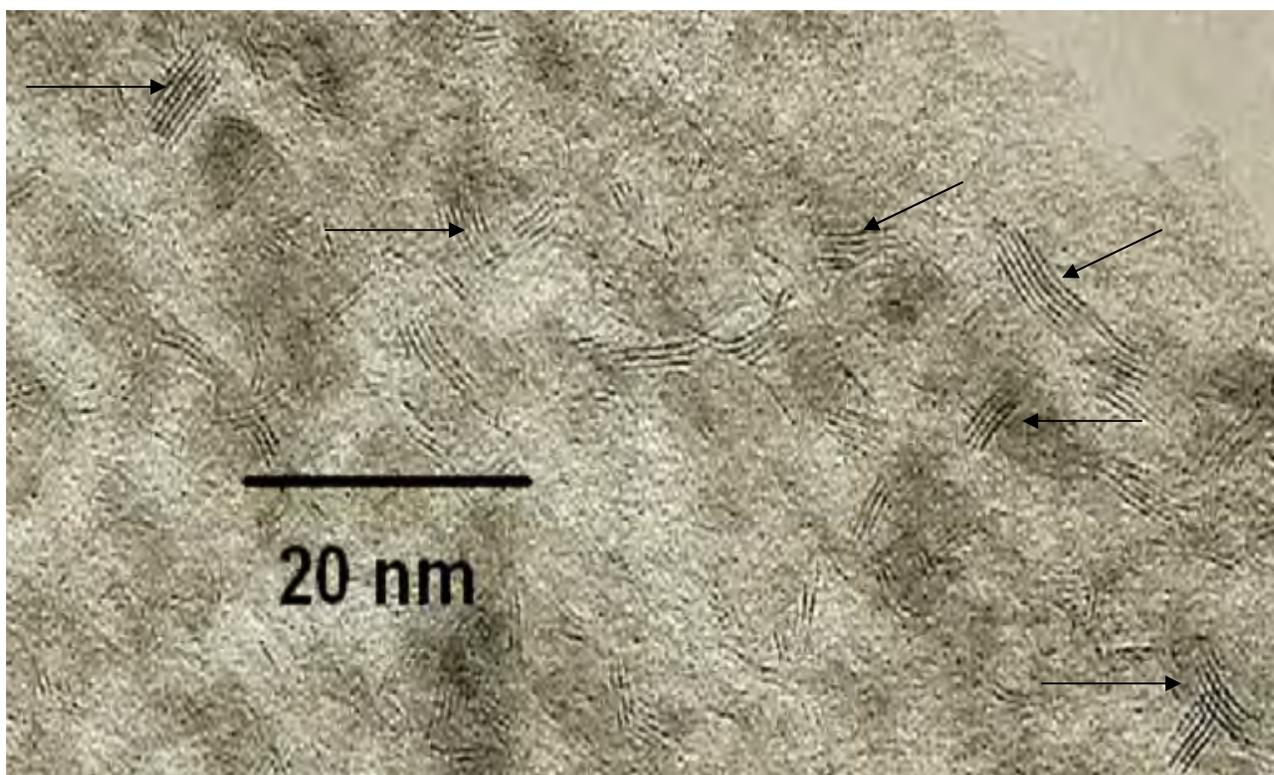


Figura 5.20. Micrografía de catalizador sulfurado NiMo(30)/Zr-SBA-15.

5.4 Actividad catalítica

La actividad catalítica de los cinco catalizadores de NiMo/Zr-SBA-15, se probó en la reacción de HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

En la Figura 5.21 se aprecia que la actividad catalítica crece a medida que se aumenta el contenido de las fases metálicas (Ni y Mo) hasta la carga de 18 % peso y disminuye después de esta carga. Resulta claro que los catalizadores más activos fueron los NiMo(12)/Zr-SBA-15 y NiMo(18)/Zr-SBA-15. Por otra parte a carga metálica mayor, la actividad catalítica disminuyó. El aumento y disminución de la actividad es considerable y puede deberse al aglomeramiento de los cristales de la fase activa, ya que pueden generarse menos sitios activos accesibles.

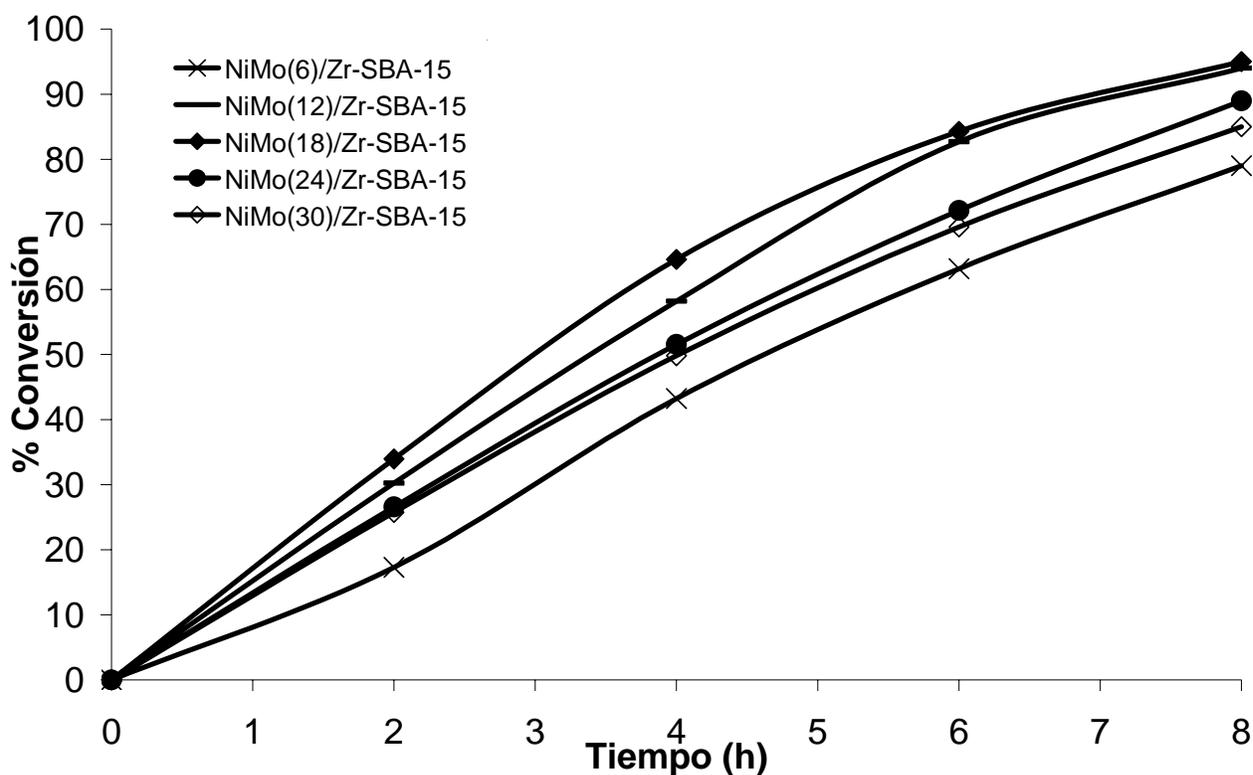


Figura 5.21. Conversión de 4,6-dimetildibenzotiofeno con respecto al tiempo de reacción.

5. RESULTADOS

Los resultados de la Tabla 5.15, muestran que con los catalizadores sintetizados, se obtienen niveles de azufre más bajos que los permitidos por la normatividad mexicana actual.

Tabla 5.15. Conversión de 4,6-DMDBT y contenido de azufre obtenidos a 8 h de reacción.

Catalizador	Conversión final (%)	Concentración final de azufre (ppm)
NiMo(12)/SBA-15	55 [24]	450
NiMo(6)/Zr-SBA-15	79	210
NiMo(12)/Zr-SBA-15	94	60
NiMo(18)/Zr-SBA-15	95	50
NiMo(24)/Zr-SBA-15	89	110
NiMo(30)/Zr-SBA-15	85	115

La selectividad de los catalizadores se muestra en la Tabla 5.16, la cual relaciona las proporciones de los productos obtenidos por la ruta de HYD y DDS a 30 % de la conversión del 4,6-DMDBT. La relación de las rutas de hidrogenación y desulfuración directa fue determinada como la relación de la cantidad de productos obtenidos sobre sitios activos en hidrogenación (THDMDBT+HHDMDBT+DMDCH+MCHT) y sobre los sitios activos que realizan la desulfuración directa (DMDF) considerando el mecanismo mostrado en la Figura 5.22.

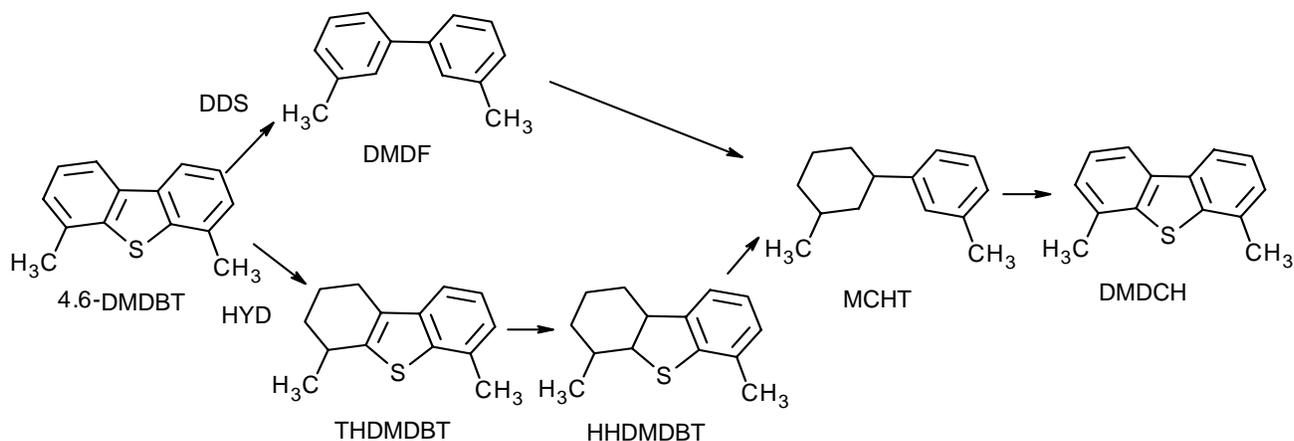


Figura 5.22. Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

5. RESULTADOS

Los datos presentados en la Tabla 5.16, muestran que la ruta favorecida en todos los casos es la hidrogenación, la cual es en 8 - 10 veces mayor que la ruta de desulfuración directa. Se observa que a mayor cantidad de fase activa disminuye la ruta favorecida. La tendencia es similar a la de actividad catalítica: en general, a mayor actividad, mayor preferencia por la ruta HYD.

Tabla 5.16. Relación de rutas HYD/DDS a 30% de conversión.

Catalizador	HYD/DDS
NiMo(6)/Zr-SBA-15	7.94
NiMo(12)/Zr-SBA-15	9.50
NiMo(18)/Zr-SBA-15	10.30
NiMo(24)/Zr-SBA-15	8.70
NiMo(30)/Zr-SBA-15	9.80

Estos cambios en la relación de las rutas HYD y DDS, puede ser debido al incremento de la carga metálica, la cual puede producir cambios en la morfología de la fase activa MoS_2 en la superficie de los catalizadores, como se observó por HRTEM.

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

DISCUSIÓN

Este trabajo se enfocó en la obtención y desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) que sean capaces de eliminar el azufre de las moléculas más refractarias, como el 4,6-DMDBT. La propuesta es la sustitución del soporte tradicional basado en alúmina, por un soporte de sílice mesoporosa ordenada, SBA-15, recubierto con el óxido de zirconio (ZrO_2) para mejorar la capacidad del soporte hacia la dispersión de las fases metálicas depositadas. La incorporación de ZrO_2 se realizó mediante la técnica de injertado químico, para poder obtener el ZrO_2 bien disperso en la superficie del SBA-15. Con la incorporación de ZrO_2 en el soporte y la variación de las cargas metálicas depositadas (Mo y Ni), se busca tener fases activas de MoS_2 con una dispersión adecuada para la reacción de HDS profunda. Por lo anterior, este estudio comprende el análisis del efecto en la variación de la carga metálica de los catalizadores en su actividad y selectividad en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

A continuación se presenta un análisis de los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización, para poder evaluar las características de los catalizadores sintetizados y así poder establecer relaciones estructura-actividad.

Soportes

En el presente trabajo se sintetizó el soporte mesoporoso de estructura ordenada SBA-15, el cual se modificó con zirconia, para poder obtener un soporte con propiedades químicas diferentes.

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido con análisis químico, se pudo conocer qué cantidad de zirconia fue injertada en el soporte, la cual fue de 23 % en peso. La cantidad del óxido injertado en el

soporte depende de la cantidad de grupos OH presentes en la superficie que puedan interactuar con el precursor metálico.

Las caracterizaciones por fisisorción de nitrógeno y difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-ab), muestran que las propiedades texturales y estructurales del soporte SBA-15 de sílice modificado con zirconia, son muy atractivas aun después de injertar una nueva especie en su superficie. Las características de un material mesoporoso SBA-15 con poros cilíndricos en arreglo hexagonal, se mantienen después de injertar ZrO_2 como se puede observar en la Figura 5.1. La isoterma de adsorción y desorción conserva su forma. Asimismo en el difractograma de la Figura 5.3, los tres picos característicos de un arreglo hexagonal de poros (reflexiones (100), (110) y (200)) se conservan.

Los resultados de difracción de rayos X de polvos (DRX-polvos) y espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible (DRS UV-Vis), muestran que el óxido de zirconio está muy bien disperso en todo el soporte de sílice. En los difractogramas de rayos X de polvos, no se presentan picos característicos de fases cristalinas de ZrO_2 . Además, la caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa indica que las especies injertadas de zirconia están en coordinación tetraédrica (Zr^{4+}). Para el Zr-SBA-15 se observa un borde de absorción que corresponde a la presencia de especies de zirconia aisladas.

Catalizadores

Una vez obtenidos los resultados anteriores, se llevó a cabo la variación de las cargas metálicas sobre el soporte Zr-SBA-15. Se observó que la incorporación de la fase activa MoO_3 y de promotor NiO, condujo a una disminución de las propiedades texturales, la cual fue proporcional a la carga metálica.

Al observar los resultados obtenidos por la microscopía electrónica de barrido con análisis químico, se aprecia que la incorporación de las especies metálicas (Ni y Mo) fue muy cercana a la esperada, como se observa en la Tabla 5.9, lo cual implica que la técnica de impregnación incipiente es adecuada para la incorporación de la fase activa al soporte.

Mediante las caracterizaciones por fisisorción de nitrógeno y difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-ab), se encuentra que se siguen conservando, en su mayoría, las propiedades texturales y estructurales del soporte de sílice, tales como el ordenamiento hexagonal de mesoporos cilíndricos, como se puede apreciar en las Figuras 5.6 y 5.13 para la fisisorción de nitrógeno. Sin embargo, la isoterma de desorción es lo único que presenta una modificación considerable, ya que su forma cambia a medida que aumenta la carga metálica en el soporte. Esto puede ser ocasionado por la obstrucción de las bocas de los poros por la incorporación de especies metálicas de Ni y Mo. En las pruebas de difracción de rayos X de ángulos bajos, se observa que se conservan las tres señales características de los planos (100), (110) y (200) del arreglo hexagonal de los poros, debido a que la estructura original del soporte se mantiene.

En la caracterización de difracción de rayos X de polvos (DRX) para los catalizadores de Mo, se observó la formación de MoO_3 cristalino, cuya proporción y el tamaño de cristal crecen con el incremento de la carga metálica. Se aprecia que, a medida que va aumentando la cantidad de MoO_3 incorporado, la intensidad de las señales de MoO_3 cristalino va aumentando. La comparación de los difractogramas de catalizadores Mo(12)/SBA-15 y Mo(12)/Zr-SBA-15 muestra que la ZrO_2 injertada actúa como un agente dispersante de la fase activa del catalizador.

Al incorporar el promotor (Ni), se obtuvo una mejor dispersión de las especies de MoO_3 (DRX-polvos). Las intensidades de las señales de MoO_3

.....
cristalino disminuyen significativamente, indicando que los cristales de MoO_3 disminuyeron en proporción y tamaño. Por medio de DRX de ángulos bajos se observó que el aumento de la carga de fase metálica, dio como resultado una disminución de las intensidades de las 3 señales características del arreglo hexagonal de los poros del soporte. Sin embargo, esta disminución puede ser atribuida a una dilución del soporte con las fases metálicas depositadas cuya cantidad llega a un 30 – 40 % del peso del catalizador.

Los resultados de las caracterizaciones por DRS y TPR, nos permitieron conocer las características de las fases de Mo oxidado y el efecto de la incorporación de níquel. En ambas caracterizaciones se encontró que las fases de Mo^{6+} depositadas sobre el soporte SBA-15 de sílice pura corresponden a las especies de molibdeno en coordinación octaédrica y tetraédrica. Mediante el método de DRS y DRX-polvos se observó que la incorporación de ZrO_2 , tiene un notorio efecto dispersor de las especies de Mo depositadas en el catalizador. Las especies de molibdeno, en este caso, están presentes como una fase octaédrica bien dispersa. Sin embargo, cuando el contenido de las especies de MoO_3 en los catalizadores no promovidos es de 18% o mayor, se observa la aglomeración de las mismas. La adición de níquel hace que el MoO_3 no forme cristales detectables en DRX incluso a 24 % de carga de MoO_3 . Por lo tanto, uno de los efectos debidos a la adición del promotor consiste en mejorar la dispersión de las especies de molibdeno depositadas. De acuerdo con los resultados de TPR y DRS, los termogramas de TPR indicaron que las especies Mo^{6+} presentes en catalizadores sin promotor, se reducen a temperaturas entre 508 y 551 °C. Pero al incorporar el NiO, las especies de molibdeno disminuyen significativamente la temperatura de su reducción, la cual se produce a una temperatura de 410 °C. Esta temperatura de reducción concuerda con la temperatura de sulfuración de los catalizadores (400 °C), por lo cual se

.....
espera tener una buena activación de nuestra fase activa y, con ello, puede tener un aumento en la cantidad de sitios activos.

Para poder tener un panorama más amplio de las propiedades morfológicas de las especies sulfuradas presentes en el catalizador, se realizó la caracterización de microscopía electrónica de alta resolución. Con esta caracterización se encontró que el aumento de la carga metálica conduce a un incremento en el tamaño y grado de apilamiento de los sulfuros de molibdeno.

En las pruebas de actividad catalítica, en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, se observa que al aumentar la carga de la fase activa, hay un incremento en la actividad catalítica de los catalizadores de NiMo(6)/Zr-SBA-15, NiMo(12)/Zr-SBA-15 y NiMo(18)/Zr-SBA-15. Sin embargo, la ganancia en actividad no es linealmente proporcional al incremento de la carga de la fase activa. Más aún, al aumentar más carga metálica, la actividad del catalizador disminuye, como fue observado para los catalizadores de NiMo(24)/Zr-SBA-15 y NiMo(30)/Zr-SBA-15. Este comportamiento puede deberse al hecho de que el aumento de la carga metálica se acompaña con el crecimiento de las partículas de la fase activa que fue detectado por HRTEM. Por lo tanto, se puede suponer que el aumento del número de sitios activos en los catalizadores sulfurados no sigue la tendencia lineal con el incremento de la carga metálica. Para la distribución de productos, se observó que todos los catalizadores favorecen la ruta de hidrogenación (HYD), en una proporción de 8 - 10 a 1 en cuanto a la desulfuración directa. Este cálculo se realizó a una conversión del 30 %. El catalizador más activo mostró una habilidad hidrogenante mayor que otros catalizadores.

7. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se llevó a cabo el estudio del efecto de la carga metálica en catalizadores de hidrodesulfuración con base Ni y Mo soportados en material SBA-15 modificado con zirconia por el método de injertado químico.

Con base en los resultados experimentales se puede hacer las siguientes conclusiones:

- El soporte SBA-15 modificado con zirconia, es un material adecuado para la preparación de catalizadores de hidrodesulfuración, ya que la combinación de estos dos óxidos (SiO_2 y ZrO_2), ofrece un material nuevo con propiedades texturales y estructurales adecuadas para ser utilizado como soporte para catalizadores de HDS.
- La técnica de injertado químico utilizada para incorporar la zirconia al soporte de sílice, permite preparar el soporte SBA-15 recubierto con una capa fina de óxido de zirconio y, además, el efecto que éste tiene en las propiedades texturales de soporte SBA-15 es mínimo. Sin embargo, debido a particularidades de la técnica, la cantidad de zirconia incorporada al soporte está limitada a 23 % en peso, lo que corresponde a la formación de la monocapa completa de ZrO_2 sobre la superficie del SBA-15.
- La incorporación de la zirconia (ZrO_2) al soporte SBA-15, mejora la dispersión de las fases de molibdeno tanto en estado oxidado como en sulfurado.
- La incorporación de las fases metálicas (Mo y Ni) y variación en su carga, produce como consecuencia cambios en las propiedades

7. CONCLUSIONES

texturales del catalizador. Al aumentar carga metálica sobre el soporte, se tiene una disminución en el área específica, volumen de poros y diámetro de poros, debido a la formación de los cristales de MoO_3 que pueden provocar un taponamiento en los meso- y microporos.

- La adición del promotor (Ni) al catalizador de Mo, provoca una mejor dispersión de la fase activa, lo que se refleja en una disminución en la temperatura de reducción de especies de Mo^{6+} , de tal forma que se puede llevar a cabo la sulfuración del catalizador más fácil y completa y de esta forma garantizar una buena activación.
- Las conversiones obtenidas utilizando los catalizadores sintetizados, en la reacción de hidrosulfuración de la molécula 4,6-DMDBT, se ven favorecidas al aumentar la carga de fase activa hasta 18 % de MoO_3 y 4.5 % de NiO. Sin embargo, este aumento de la actividad no es proporcional al aumento de la carga de la fase activa, lo cual puede ser provocado por el incremento en la aglomeración de las especies de Mo oxidadas y sulfuradas. Esta aglomeración conduce a que la actividad catalítica de los catalizadores con carga de 24 y 30 % en peso de MoO_3 , se vea disminuida en comparación con el catalizador con 18 % en peso de MoO_3 .
- Resulta claro que la síntesis y preparación de catalizadores de HDS, mediante la modificación del material mesoporoso ordenado SBA-15 por medio del injertado de zirconia, es una buena alternativa para el mejoramiento de los catalizadores de HDS profunda, variando la carga metálica soportada dentro del intervalo de 12 a 18 % en peso de MoO_3 .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Teh Ho, *Catal. Today*, 98 (2004) 3-18.
- [2] G. Mestl, and T. Srinivasan, *Catal.Rev.-Sci. Eng.* 40 (1998) 451-570.
- [3] C. Song, *Catal. Today*, 86 (2003) 211.
- [4] H. Topsøe, B. Clausen, F. Massot editado por J. R. Anderson, M. Boudart, *Catálisis Science and Technology*, Vol. 11, Springer, Alemania, 1996.
- [5] P. Grange, X. Vanhaeren, *Catal. Today*, 36 (1997) 375.
- [6] B. C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron*, 16 (1997) 3213.
- [7] P. Michaud, J. L. Lambertson, G. Pérot, *Appl. Catal. A: General*, 202 (2000) 23.
- [8] F. Bataille, J. L. Lambertson, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Bretes, S. Kasztelan, *J. Catal.*, 191 (2000) 409.
- [9] J. M. López Padilla, Evaluación de nuevos materiales del tipo SBA como soportes para catalizadores de HDS de compuestos refractarios de azufre. Tesis de licenciatura. UNAM. 2004.
- [10] J. Ramírez, L. Cedeño, G. Busca, *J. Catal.*, 184 (1999) 59.
- [11] M. Daage, R. Chianelli, *J. Catal.*, 149 (1994) 414.
- [12] H. Shimada, *Catal. Today*, 86 (2003) 17.
- [13] Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.* 207 (2002) 361.
- [14] L. Vradman, M. Landau, M. Herskowitz, V. Ezersky, M. Talianker, S. Nikitenko, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Catal.*, 213 (2003) 163.
- [15] G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 4093.
- [16] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.
- [17] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chemelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024.
- [18] T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez, *Appl. Cat. A :Gen.* 240 (2003) 29.

- [19] M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal Today*, 86 (2003) 5.
- [20] C. Chen, S. Cheng, H. Lin, S. Wong, C. Mou, *Appl. Catal. A*, 215 (1-2) (2001) 21.
- [21] Z. Luan, E. M. Maes, P. A. Van de Heide, D. Zhao, R. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.*, (1999) 3680.
- [22] B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarnani, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 8356.
- [23] S. Chen, L. Jang, S. Cheng, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4174.
- [24] O. Y. Gutiérrez Tinoco, Nuevos materiales Ti- Zr-SBA-15 preparados por injertado químico. Síntesis, caracterización y aplicación en catalizadores de HDS, Tesis de maestría en Ingeniería. UNAM. 2005.
- [25] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*, 41 (1998) 207.
- [26] J. M. Smith, Ingeniería de la cinética química, 3^{ra} Edición, Compañía editorial Continental, S. A. de C. V., México, 1986.
- [27] A.R. West, *Basic Solid State Chemistry*, 2^{da} edición, John Wiley & Sons Ltd., New York, 2001.
- [28] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, 5^{ta} Edición, Editoria Mc Graw Hill / Interamericana de España, S. A. U., 2001.
- [29] Levine, I., *Fisicoquímica*, Editorial Mc Graw-Hill, 1991. España.
- [30] R.S. Weber, *J. Catal.*, 151 (1995) 470.
- [31] I.E. Wachs, L.E. Fitzpatrick, (editors). *Characterization of catalytic materials. Material characterization series*, Butterworth-Heinemann, USA, 1992.
- [32] R. López, F. Gil, A. López, *Appl. Catal.* 74 (1991) 125.

- [33] F. Delannay (ed.) "Characterization of heterogeneous catalysis"; 1^{ra} edición, Marcel Dekker inc., 1984.
- [34] A. Jones, B. McNicol, *Temperatura-programmed reduction for materials characterization*, Marcel Dekker Inc., New York, 1986.
- [35] A. Sampieri, S. Pronier, J. Blanchard, M. Breysse, S. Brunet, K. Fajerweg, C. Louis, G. Pérot, *Catal. Today*, 107–108 (2005) 537.
- [36] H. M. McNair, E. J. Bonelli, "Basic gas chromatography", 5^{ta} edición, Varian Aerograph, 1969.
- [37] X. Gao, J. L. G. Fierro, I. E. Wachs, *Langmuir*, 15 (1999) 3169.
- [38] M. A. Esteves, A. Cachudo, S. Chavez and M. A. Santos, *J. Inorg. Biochem.*, 99 (2005) 1762.
- [39] J. Reyes, *Desarrollo de catalizadores de HDS soportados en materiales mesoporosos tipo SBA-15 modificados con aluminio*, Tesis de maestría, UNAM (2005) p. 5.
- [40] H. P. Klung, Leory E. Alexander; *X-Ray, Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*; John Wiley & Sons, Inc. 1954, 1st edition, p. 687.
- [41] P. C. Bakala, E.I Briot, L. Salles, J. Brégeault, *Appl. Catal. A: Gen.* 1 300 (2006) 91.
- [42] P. Atanasova, R. López Cordero, L. Mintchev, T. Halachev, A. López Agudo, *Appl. Catal. A*, 159 (1997) 269.
- [43] J. L. Brito, J. Laine, *J. Catal.*, 139 (1993) 540.

ANEXOS

Anexo 1

Cálculos y proporciones de las sustancias involucradas en los procedimientos experimentales

Síntesis de SBA-15

Se utilizaron 4 g de Pluronic P123, 120 mL de solución 2 M de HCl y 8.5g de tetraortosilicato (TEOS).

Las proporciones utilizadas para obtener la solución de HCl 2M fueron:

$$0.12\text{L} \left(\frac{2\text{mol}}{1\text{L}} \right) \left(\frac{36.45\text{gHCl}}{1\text{molHCl}} \right) \left(\frac{1\text{molHCl}}{0.8432\text{gHCl}} \right) \left(\frac{100}{36.8} \right) = 28.2\text{mLdeHClcon c.}$$

En 91.8 mL de H₂O.

Modificación de SBA-15 con zirconia (ZrO₂) por el método de injertado químico

El método de injertado químico establece una relación para la operación de la misma con respecto a, el alcohol utilizado y los gramos de soporte a injertar. Esta relación es 1g SiO₂ / 200mL de EtOH.

A continuación se presentan los cálculos realizados para la modificación del soporte de sílice. Para injertar la cantidad del precursor de Zr deseado:

$$Y\text{gSiO}_2 \left(\frac{X\text{gZrO}_2}{(1-X)\text{gSiO}_2} \right) \left(\frac{1\text{molZrO}_2}{123.22\text{gZrO}_2} \right) \left(\frac{1\text{molZr}(i-Pr)_4}{1\text{molZrO}_2} \right) * \\ * \left(\frac{327.58\text{gZr}(i-Pr)_4}{1\text{molZr}(i-Pr)_4} \right) \left(\frac{100\text{mezcla}}{70\text{pureza}(\text{Zr}(i-Pr)_4)} \right) = W$$

.....
 Donde:

X = Fracción de ZrO_2 que se desea obtener en el soporte al final. La cantidad de ZrO_2 injertada depende de los OH existentes en el soporte.

1-X = Es la fracción de SiO_2 .

Y = La cantidad de sílice que se desea modificar.

W = Cantidad de $Zr(i-Pro)_4$ que se debe utilizar.

$Zr(i-Pro)_4$ = Isoproxido de zirconio.

Cálculos de síntesis de catalizadores.

Los cálculos para las cantidades de precursores metálicos que se utilizaron para incorporar las especies de MoO_3 y NiO , se realizaron para obtener 1 gramo de catalizador de NiMo/soporte.

Para MoO_3 :

$$\left(\frac{X_{MoO_3}}{Z_{sop}} \right) \left(\frac{1mol_{MoO_3}}{143.91g_{MoO_3}} \right) \left(\frac{1mol_{HMA}}{7mol_{MoO_3}} \right) \left(\frac{1235.86g_{HMA}}{1mol_{HMA}} \right) \left(\frac{100mezcla}{99pureza} \right) = W_{HMA} g_{HMA} / g_{soporte}$$

Donde:

X_{MoO_3} = Fracción MoO_3 que se desea obtener en el soporte con respecto al porcentaje que se desea incorporar.

Z_{sop} = Fracción soporte modificado.

HMA = Heptamolibdato de amonio.

W_{HMA} = Gramos de HMA que se requieren para incorporar el MoO_3 deseado por gramo de catalizador.

Para NiO :

$$\left(\frac{Y_{\text{NiO}}}{Z}\right)\left(\frac{1\text{molNi(NO}_3)_2}{1\text{molNiO}}\right)\left(\frac{1\text{molNiO}}{74.7\text{gNiO}}\right)\left(\frac{290.81\text{gNi(NO}_3)_2}{1\text{molNi(NO}_3)_2}\right) = W_{\text{Ni(NO}_3)_2} \text{ gNi(NO}_3)_2 / \text{gsoporte}$$

Y_{NiO} = Fracción NiO que se desea incorporar al catalizador con respecto al porcentaje que se desea incorporar.

$Z = X_{\text{MoO}_3} + Z_{\text{sop}} = \text{Gramos de catalizador de Mo/soporte.}$

$X_{\text{MoO}_3} + Y_{\text{NiO}} + Z_{\text{sop}} = 1\text{g de catalizador de NiMo/soporte.}$

Para poder incorporar cada una de las especies en cada catalizador, se determina el volumen de impregnación de cada muestra y se obtiene el volumen necesario para incorporar la cantidad de especies deseadas en el catalizador final.

Para la incorporación de MoO_3 .

Procedimiento para el cálculo de volumen de impregnación:

Se toma 1 gramo de soporte, después se agrega agua destilada, hasta alcanzar una humedad de saturación. Se registra el volumen y se hace el cálculo correspondiente para modificar la cantidad de soporte deseado.

Para la incorporación de NiO.

Procedimiento para el cálculo de volumen de impregnación:

Se toma 1 gramo de catalizador de Mo/soporte, después se agrega agua destilada, hasta alcanzar una humedad de saturación. Se registra el volumen y se hace el cálculo correspondiente para modificar la cantidad de soporte deseado.

Anexo 2

Determinación de espesor de pared.

Datos del soporte SBA-15:

$$D = 74\text{\AA}.$$

$$d_{100} = 86.53\text{\AA}.$$

Cálculos:

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} = \frac{2(86.53\text{\AA})}{\sqrt{3}} = 99.9\text{\AA}$$

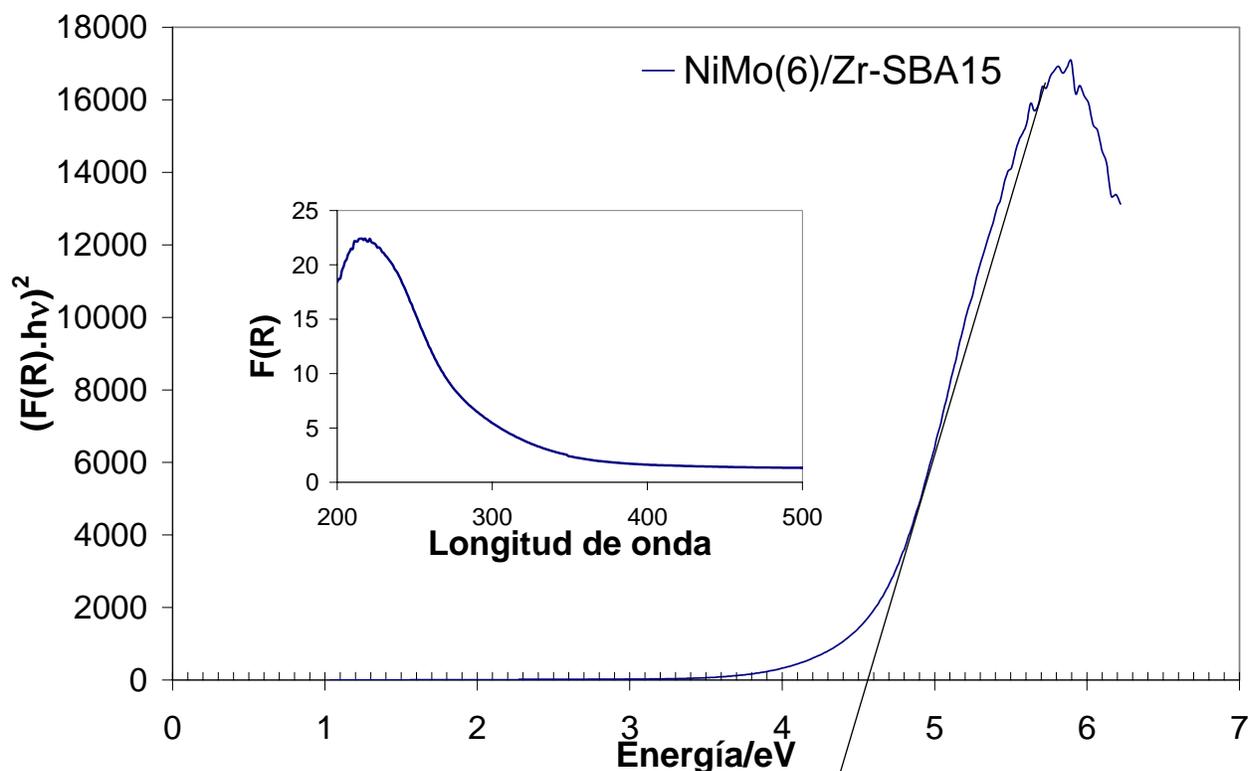
$$\delta = a - D \quad \delta = 99.9\text{\AA} - 74\text{\AA} \quad \delta = 26\text{\AA}$$

Anexo 3

Cálculo de la energía del borde de absorción (E_g)

Por medio del método de DRS se obtiene una gráfica de la función de SKM, $f(R)$, vs. longitud de onda, en donde la posición del máximo nos da información acerca de las distintas transiciones electrónicas que se llevan a cabo dependiendo de la naturaleza de los óxidos metálicos. Para obtener información acerca del grado de aglomeración de estas especies, se utiliza el modelo descrito por Weber [30], en el cual se extrapola el valor de energía que corresponde a la línea recta que se ajusta en la gráfica de $[f(R) \times hv]^2$ vs. hv a energías bajas.

A continuación se muestra la gráfica obtenida para el catalizador NiMo(6)/Zr-SBA-15 a modo de ejemplo.



Anexo 4

Cálculo del tamaño promedio de los cristales de MoO_3

La ecuación de Scherrer [40] establece una relación entre el diámetro promedio de los cristales (D) y el ancho de las líneas de difracción:

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

$$\beta = B - b$$

.....
Donde:

$$K = 0.9.$$

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

B = ancho de la señal a la mitad de la altura.

$$b = 0.12.$$

θ = Ángulo donde aparece el máximo de la señal.

K y b son características de cada equipo.

Ejemplo:

Para el catalizador Mo(12)/SBA-15, se registra la señal correspondiente a 12.782° en 2θ y con un ancho del pico a la mitad de la altura de 0.15° .

$$D = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{(0.15 - 0.12) \times \cos 6.3745} \times 57.3 \cong 2544 \text{ \AA}$$

Anexo 5

Tarjeta del Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) utilizada en este trabajo.

35-609		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database		Quality: C	
		d Å	Int.	h k l	
MoO ₃		6.921	36	0	2 0
Molybdenum Oxide		3.808	77	1	1 0
Molybdate, syn		3.464	38	0	4 0
		3.440	31	1	2 0
		3.259	100	0	2 1
Rad: CuKα1 Lambda: 1.540598 Filter: d-sp: Calculated					
Cutoff: 22.1 Int: Calculated I/Icor:					
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20 118 (1984)					
Sys: Orthorhombic S.G.: Pbnm [62]		3.008	7	1	3 0
a: 3.9630	b: 13.856	c: 3.6966	A: 0.2860	C: 0.2668	
A:	B:	C:	Z: -4	mp:	
Ref: Ibid.					
Dx: 4.71	Dm:	SS/FOM: F30=128(.007,34)			
ea:	nwb:	ey:	Sign:	2V:	
Ref:					
Peak height intensities. This pattern is calculated from published crystal structure data of Kihlberg, L., Ark. Kemi, 21 357 (1963). CAS no.:		2.3329	8	1	3 1
1313-27-5. The peak intensities differ from those on 5-508, especially at hkl's 040, and 060. Experimental intensity measurements for a spray-dried sample support the intensity values in this calculated pattern. The original published values (a=3.9628, b=13.855, c=3.6964) that were used by Kihlberg (op. cit.) in his structure determination were altered to make them consistent with the revised value of lambda (CuKα1)=1.540598. I/Icorundum (calculated) = 4.80, for the scale reflection hkl = 021. MoO3 type. PSC: oP16. Nwt: 143.94. Volume[CD]: 202.99.		2.3088	21	0	6 0
		2.2707	13	1	5 0
		2.1311	7	1	4 1
		1.9952	2	1	6 0
		1.9812	8	2	0 0
		1.9585	12	0	6 1
		1.9349	1	1	5 1
		1.9051	1	2	2 0
		1.8483	15	0	0 2
		1.8206	9	2	3 0
		1.7860	2	0	2 2
		1.7705	2	1	7 0
		1.7559	4	1	6 1
		1.7324	13	2	1 1

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.7203	2	2 4 0	1.4004	4	2 7 0	1.2131	4	0 2 3
1.6932	5	2 2 1	1.3931	1	2 6 1	1.2041	2	1 8 2
1.6626	10	1 1 2	1.3854	3	0 10 0	1.2011	2	3 3 1
1.6301	9	0 4 2	1.3558	1	1 6 2			
1.6285	9	1 2 2	1.3518	3	2 0 2			
1.5969	12	1 7 1	1.3453	3	2 1 2			
1.5869	3	1 8 0	1.3380	1	1 9 1			
1.5745	2	1 3 2	1.3096	1	2 7 1			
1.5682	11	0 8 1	1.2975	8	2 3 2			
1.5079	1	1 4 2	1.2788	1	1 7 2			
1.5039	3	2 6 0	1.2591	1	2 4 2			
1.4776	10	2 5 1	1.2440	4	3 0 1			
1.4585	1	1 8 1	1.2331	2	1 10 1			
1.4432	7	0 6 2	1.2299	3	2 8 1			
1.4337	8	1 5 2	1.2156	1	2 9 0			

Strong lines: 3.26/1 3.81/8 3.46/4 6.92/4 3.44/3 2.65/3 2.31/2 2.70/2