



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“NUEVOS CATALIZADORES DE HDS
PROFUNDA SOPORTADOS EN SBA-15
RECUBIERTO CON ZrO_2 ”**

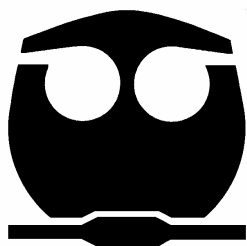
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA :

SORIANO ZÁRATE ALEJANDRO



México, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente	Prof. Rodolfo Ruiz Trejo
Vocal	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
Secretario	Prof. Maria Guadalupe Lemus Barajas
1er. Suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa
2°. Suplente	Prof. Emma González Chimeo

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Departamento de Ingeniería Química
Laboratorio 222, Conjunto "E" de la Facultad de Química de la UNAM
Ciudad Universitaria, México D.F.

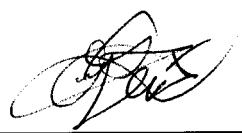
Asesor del tema:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva



Supervisor técnico:

M en I. Oliver Yair Gutiérrez Tinoco



Sustentante:

Alejandro Soriano Zárate



Agradecimientos

A la Dra. Tatiana Klimova por permitirme realizar este trabajo de investigación en el laboratorio 222 del conjunto E de la Facultad de Química, por su paciencia, por sus consejos y apoyo incondicional.

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

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

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 por permitirme utilizar el equipo de DRS.

Al proyecto CONACyT 46354-y por el apoyo económico concedido para la elaboración de la etapa experimental de este trabajo.

Al subprograma 127 por la beca otorgada para la realización de este trabajo de tesis.

1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1 Hidrodesulfuración (HDS)	8
2.2 Catalizadores de HDS	14
2.3 Sitios activos de HDS	19
3. Desarrollo experimental	23
3.1 Síntesis de soportes y catalizadores	23
3.2 Métodos de caracterización	31
3.3 Evaluación de la actividad catalítica	45
4. Resultados	47
4.1 Soportes	47
4.1.1 Fisisorción de Nitrógeno: propiedades texturales	47
4.1.2 Isotermas de fisisorción de N ₂	49
4.1.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos	52
4.1.4 Difracción de rayos X de polvos	53
4.1.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible	55
4.1.6 Determinación de punto isoeléctrico	59
4.2 Catalizadores de Mo	61
4.2.1 Fisisorción de Nitrógeno: propiedades texturales	61
4.2.2 Isotermas de fisisorción de N ₂	62
4.2.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos	64
4.2.4 Difracción de rayos X de polvos	66

4.2.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible	68
4.3 Catalizadores de NiMo	71
4.3.1 Fisisorción de Nitrógeno: propiedades texturales	71
4.3.2 Isotermas de fisisorción de N ₂	73
4.3.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos	74
4.3.4 Difracción de rayos X de polvos	75
4.3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible	77
4.4 Actividad catalítica en la reacción de HDS	80
4.4.1 Reacción de 4,6-DMDBT	80
4.4.2 Reacción de DBT	82
4.4.2 Relación de rutas HID/DSD	84
5. Discusión de resultados	86
6. Conclusiones	91
7. Bibliografía	94
8. Anexos	96

1.- Introducción

Los retos que actualmente enfrenta la tecnología están encaminados a solucionar los problemas de contaminación y deterioro del ambiente.

En la ciudad de México, el problema de la contaminación se ubica en los últimos 80 años como resultado del desarrollo y crecimiento de la población, que produjo un mayor consumo de derivados del petróleo, entre ellos, los más importantes en el desarrollo de la industria y el transporte son los combustibles. En los vehículos automotrices al llevarse a cabo la combustión de diferentes fracciones de petróleo, se emiten al ambiente una amplia variedad de contaminantes que se clasifican de la siguiente manera: óxidos de carbono (CO_x), óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas suspendidas totales (PST) y ozono (O_3).

Los SO_x son de gran preocupación ya que son hidrosolubles y al hidrolizarse a través de reacciones químicas dan lugar a la formación tanto de ácido sulfúrico como de sulfatos. Son dañinos al ser humano, a los ecosistemas y contribuye en forma importante a la producción de lluvia ácida.

Por ello alrededor del mundo se han establecido regulaciones ambientales cada vez más estrictas en cuanto al contenido de azufre en los combustibles para poder así reducir los efectos negativos de los SO_x . Para lograr la obtención de combustibles con bajo contenido de azufre, dentro de la refinación de las fracciones del petróleo existe un proceso llamado hidrodeshulfuración (HDS).

La HDS busca la eliminación de azufre de una molécula que lo contenga, haciéndola reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador, produciendo H_2S .

El principal problema para el proceso de hidrodeshulfuración es la eliminación de azufre de las moléculas llamadas refractarias (por su baja reactividad) contenidas en algunas fracciones del crudo. C. Song y colaboradores [1] mencionan algunas propuestas con las cuales se puede disminuir el contenido de azufre en los combustibles, éstas son:

- I. Mejorar la actividad catalítica mediante la formulación de nuevos catalizadores para hidrodeshulfuración.
- II. Ajustar las condiciones de reacción, así como los procesos.
- III. Reconfigurar los reactores actuales.
- IV. Desarrollar nuevos procesos.

Retomando la primera de las propuestas, el objetivo del presente trabajo de investigación es el desarrollo de nuevos catalizadores de HDS, altamente activos en la eliminación de compuestos refractarios de azufre.

Para tal efecto, se sintetizaron catalizadores de NiMo soportados en nuevos soportes catalíticos (sílice mesoporosa SBA-15 modificada con diferentes cantidades de ZrO_2) y se compararon con catalizadores elaborados a partir de una mezcla mecánica de SBA-15 y zirconia pura.

2.- Antecedentes

La vida en el mundo moderno gira alrededor del petróleo y sus derivados. Es sabido que el desarrollo tecnológico alcanzado en el último siglo depende casi exclusivamente del desarrollo de la industria de extracción y transformación del petróleo.

Uno de los sectores donde esta dependencia resulta evidente es la industria de la transportación, los combustibles de transportación se obtienen de un tratamiento dado al petróleo llamado refinación.

En el proceso de refinación se obtienen las diferentes fracciones del petróleo separándolas por su punto de ebullición, así en una torre de destilación atmosférica se obtienen gasolina en un rango de temperaturas de 30-200 °C, queroseno de 150-300 °C y diesel de 200-380 °C [2].

Como se muestra en la Figura 1, las fracciones del petróleo obtenidas en la destilación atmosférica (a excepción del gas LP) pasan por un proceso de hidrotratamiento (HDT), el cual se lleva a cabo en presencia de H_2 y un catalizador. Los procesos de HDT se pueden clasificar en tratamientos de hidrorefinación y tratamientos de hidroconversión.

Los procesos de hidrorefinación consisten principalmente en la remoción de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales de las fracciones de petróleo, mediante los procesos de hidrosulfuración (HDS), hidrososigenación (HDO), hidrosnitrogenación (HDN) e hidrosmetalización (HDM) [2].

En los procesos de hidroconversión se modifica la estructura y peso molecular de los componentes de los crudos a tratar. Entre ellos podemos mencionar los procesos de hidrocraqueo (HCK), hidrogenación (HID), isomerización (ISOM) y desaromatización (HDA) [2].

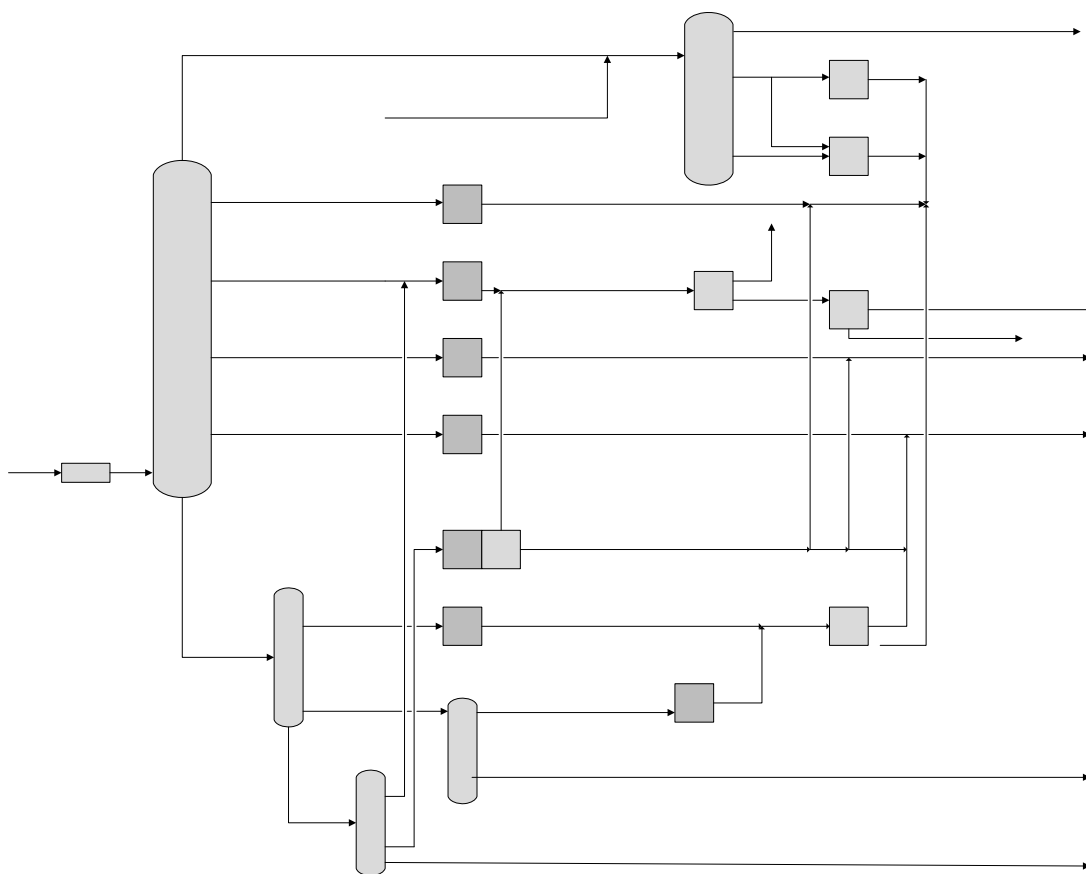


Figura 1. Esquema del proceso de Refinación [2].

Con el fin de tratar al crudo y sus diversas fracciones, en México se cuenta con 6 refinerías (Cadereyta, Madero, Tula, Salamanca, Minatitlán y Salina Cruz) con una capacidad conjunta de refinación equivalente a 1,560 millones de barriles por día de destilación atmosférica. Las fracciones que se utilizan para combustibles de transportación son diesel, gasolina y queroseno. De la producción total del destilado atmosférico el 21 % es diesel y el 31 % son gasolinas.

El consumo de los combustibles se incrementa día con día, durante la combustión de éstos en el motor de los vehículos, se emiten al ambiente NO_x , SO_x , CO, ozono y partículas suspendidas totales. De los compuestos antes mencionados los SO_x llaman la atención, ya que además de ocasionar enfermedades respiratorias contribuyen a la formación de la lluvia ácida.

La contaminación producida por las emisiones de SO_x es uno de los temas de mayor preocupación a nivel mundial, es por ello que desde hace algunos años se regula el contenido de azufre en los combustibles tal como se muestra en la Tabla 2.1 [1].

Tabla 2.1. Cambio de concentración permisible de azufre en los combustibles (EPA)

Categoría	Año			
	1989	1993	2006	2010
Gasolina (ppm)	5000	500	15	15
Diesel (ppm)	20000	5000	500	15
Combustible para aviones (ppm)	3000	3000	3000	<3000

El tipo de crudo que se usa en el proceso de refinación tiene una gran importancia, porque mientras más denso sea el crudo, el contenido de compuestos azufrados será mayor. Para dar una clasificación a los diversos tipos de petróleo que se pueden encontrar en el mundo, el American Petroleum Institute (API), creó una escala normalizada para dicho fin llamada ° API.

Bajo esta escala el petróleo se clasifica en: extrapesado, cuando su densidad es menor a 10 ° API; pesado, cuando se ubica entre 10.1 y 22.3 ° API; mediano, cuando está entre 22.4 y 31.1 ° API; ligero, entre 31.2 y 39 ° API; y superligero, cuando tiene una densidad superior a los 39 ° API.

En México, para propósitos comerciales, el petróleo se vende nacional e internacionalmente bajo la clasificación que se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Clasificación de mezclas de petróleos crudos mexicanos

Tipo de Crudo	Clasificación	Densidad (°API)
Maya	Pesado	22
Istmo	Ligero	32
Olmecca	Superligero	39

El contenido de azufre en los crudos mexicanos es muy alto y va de 0.8 % en peso en el crudo Olmecca hasta 3.3 % en peso en el crudo Maya [3].

2.1 Hidrodesulfuración (HDS)

El proceso de HDS es el más importante de los procesos de HDT, ya que con él se busca la eliminación del azufre de los combustibles para de esta forma lograr que se cumpla con las regulaciones, que como se muestra en la Tabla 2.1 cada vez son más estrictas.

El proceso típico de HDS se muestra en la Figura 2, en ella se observa que tanto la corriente de alimentación como la de H_2 se precalientan en un horno, luego se mandan a un reactor de flujo continuo, del efluente del reactor el H_2S es removido del combustible en un separador de alta presión.

El H_2S se manda a un absorbedor para recuperar el azufre y el H_2 se recircula; el combustible se manda a un separador de baja presión de donde se recupera H_2 y se obtienen los productos con bajo contenido de azufre.

El proceso de HDS se lleva a cabo en las refinerías de todo el mundo. Sin embargo, la legislación ha demandado niveles de azufre que requieren un proceso de HDS profunda, es decir un proceso capaz de remover azufre por debajo de 15 ppm en el diesel y 30 ppm en gasolinas [1].

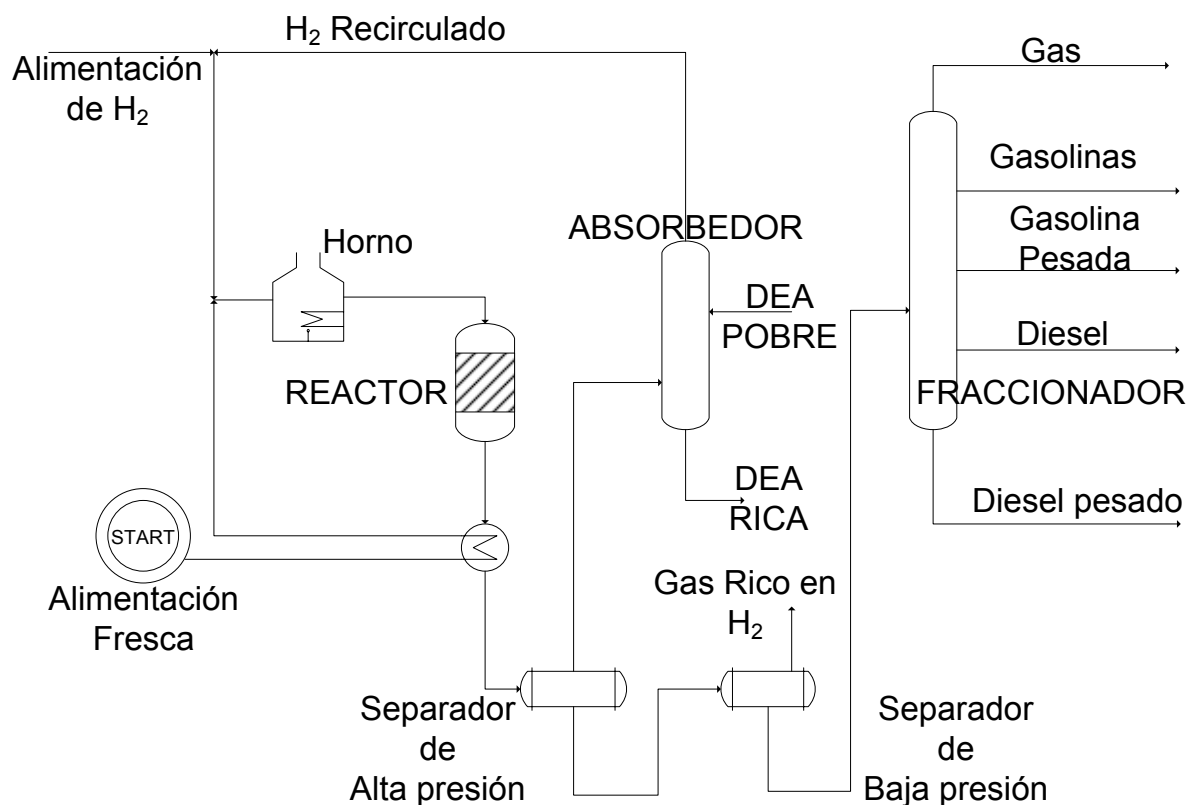
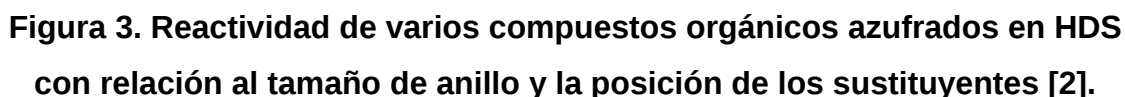


Figura 2. Proceso típico de HDS [5].

Particularmente para México, se ha establecido para enero del 2006 un contenido de azufre en el diesel de 300 ppm como máximo y para septiembre del 2008 el contenido máximo de azufre será de 15 ppm [4]. El principal problema para el proceso de hidrodesulfuración profunda en el diesel, es la eliminación de las moléculas azufradas refractarias contenidas en la corriente de alimentación.

Mientras más grande y compleja sea la molécula, el azufre está más impedido para tener contacto con el sitio activo en el catalizador y así la reactividad de los compuestos azufrados de 1 a 3 anillos decrece en el siguiente orden: tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos, como se muestra en la Figura 3 [5].

Gates y Topsøe encontraron que el DBT y el 4,6-DMDBT son las moléculas modelo más apropiadas para realizar investigaciones a nivel laboratorio [6], por ello este trabajo de tesis se enfoca en la HDS de éstas.



Las reacciones del 4,6-DMDBT (Figura 4) y del DBT (Figura 5) no son sencillas, ambas moléculas tienen esencialmente dos rutas de reacción que son, la desulfuración directa (DSD) y la hidrogenación (HID), estas reacciones se llevan a cabo simultáneamente en la HDS profunda. En las Tablas 2.3 y 2.4 se presentan los nombres de los compuestos involucrados en la HDS de 4,6-DMDBT y DBT, respectivamente.

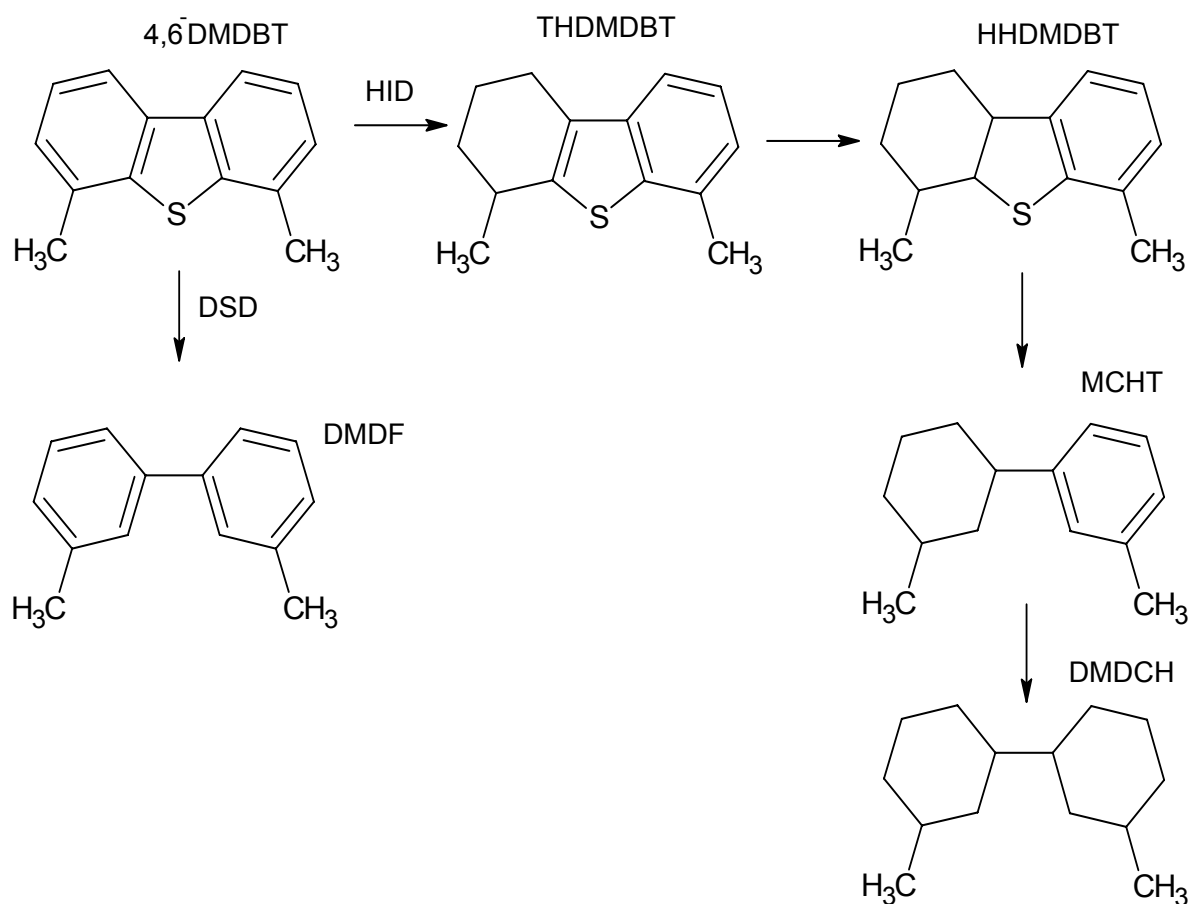
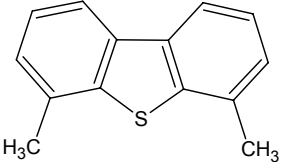
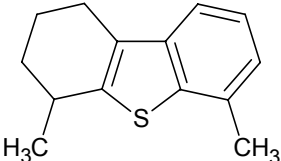
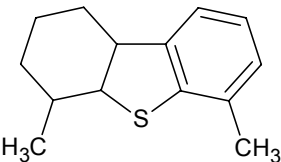
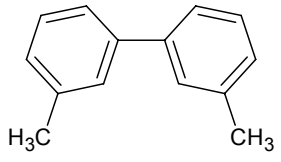
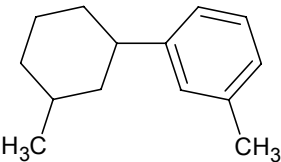
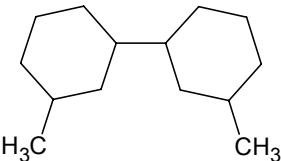


Figura 4. Esquema de reacción de HDS del 4,6-DMDBT

Tabla 2.3. Nombres de la IUPAC de los compuestos que conforman el esquema de reacción de HDS del 4,6-DMDBT

Abreviatura	Nombre IUPAC	Estructura química
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzo[b,d]tiofeno	
THDMDBT	4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrodibenzeno[b,d]tiofeno	
HHDMDBT	4,6-dimetil – 1,2,3,4,4a,9b-hexahidrodibenzo[b,d]tiofeno	
DMDF	3,3'-dimetil-1,1'-difenilo	
MCHT	1-metil-3-(3'-metilciclohexil)benceno	
DMDCH	3,3'-dimetil-1,1'-di(ciclohexilo)	

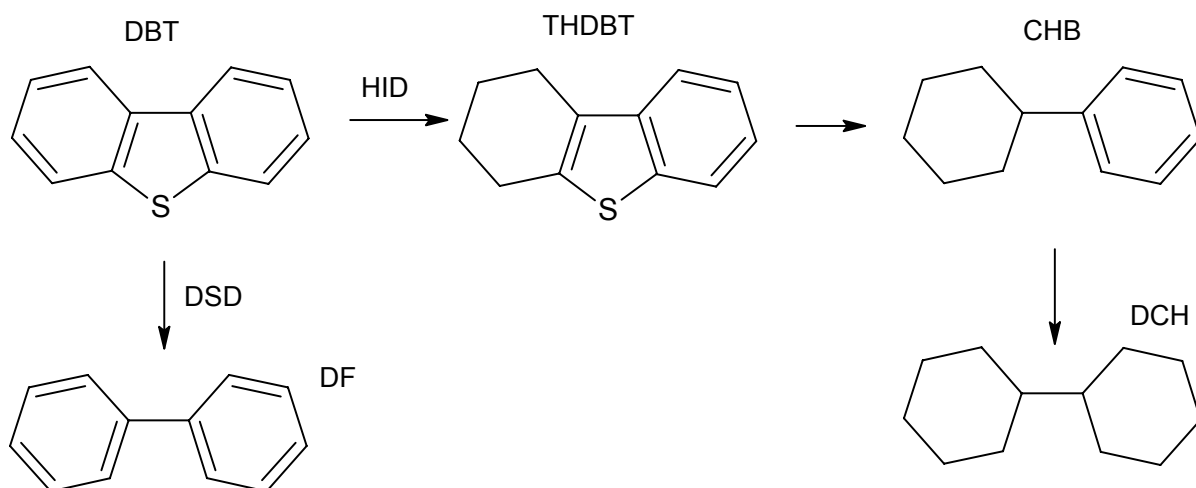


Figura 5. Esquema de reacción de HDS de DBT

Tabla 2.4. Nombres de los compuestos que conforman el esquema de reacción de HDS del DBT.

Abreviatura	Nombre	Estructura química
DBT	dibenzotiofeno	
THDBT	tetrahidrodibenzotiofeno	
DF	difenilo	
CHB	ciclohexilbenceno	
DCH	diciclohexilo	

2.2 Catalizadores de HDS

Un catalizador es una sustancia que influye en la velocidad de la reacción, es decir, solo acelera o retarda la reacción y luego se regenera saliendo del sistema reaccionante sin sufrir ninguna alteración. Esto significa que en principio el catalizador sale tal como entró al sistema, pero dependiendo de la reacción, es posible que sea contaminado o desactivado. Dicha contaminación provoca un descenso en la actividad catalítica del mismo, por lo que se tiene que someter a un tratamiento de regeneración.

Los catalizadores de HDS están formados por tres componentes principales que son: soporte, fase activa y promotor.

Soporte

Como su nombre lo hace suponer, es la base en donde se depositarán la fase activa y el promotor. Un buen soporte debe poseer ciertas características que ayuden a incrementar la velocidad de reacción y la conversión. Algunas de estas características son: área específica grande, tamaño de poros lo suficientemente grande para poder llevar a cabo la difusión de reactivos y productos, estabilidad a las condiciones de reacción (temperatura, presión, etc.) y una buena resistencia mecánica.

Los materiales usados como soportes se pueden diferenciar entre sí por el diámetro de sus poros, esta propiedad física los clasifica en:

- **Microporosos:** con diámetro de poro menor a 20 Å
- **Mesoporosos:** con diámetro de poro entre 20 y 500 Å
- **Macroporosos:** con diámetro de poro mayor a 500 Å

Para HDS, el soporte comúnmente usado es la alúmina (Al_2O_3), pero gracias a trabajos de investigación que se han desarrollado desde hace algunos años, se ha encontrado que una opción viable para lograr la disminución de azufre en el diesel es cambiar el soporte del catalizador por algún material de sílice mesoporosa ordenada como lo son el MCM-41 y el SBA-15 [8,9,17,18].

MCM-41

El MCM-41 [17] fue uno de los primeros materiales mesoporosos que mostraron una regularidad en el arreglo de los poros, así como una distribución uniforme en el tamaño de los mismos. Esto le otorgó propiedades texturales importantes, como son:

- Área específica grande (entre 700 – 1400 m^2/g)
- Volumen de poro grande (entre 0.7 – 1.5 cm^3/g)
- Tamaño de poro de entre 1.5 hasta 10 nm

Pese a poseer propiedades texturales muy atractivas, el MCM-41 presenta ciertos problemas, ya que sus paredes son delgadas (entre 10-20 Å de espesor), provocando una baja estabilidad mecánica y térmica [7]. El tamaño de los poros del MCM-41 va de 1.5 hasta 10 nm, que es un tamaño pequeño para reacciones que involucran hidrocarburos como los presentes en el diesel.

SBA-15

En 1998 investigadores de la universidad de Santa Bárbara, California [8], reportaron la síntesis de un nuevo material de sílice ordenada con arreglo hexagonal. Este material nombrado SBA-15 posee un tamaño de poro uniforme que alcanza hasta 300 Å.

Dicho material fue sintetizado en un medio ácido ($\text{pH} \approx 1$) y tiene un arreglo bidimensional hexagonal con un intervalo de espesor de pared que va de 31 a 64 Å. Otra gran ventaja de este material es que se puede sintetizar a temperaturas bajas (35 a 80 °C) usando tensoactivos poliméricos no iónicos, que posteriormente se remueven por calcinación o extracción [8,9,18].

Este tipo de soporte presenta un arreglo de poros similar al del MCM-41, pero posee paredes más gruesas, por lo que tiene mayor estabilidad térmica y resistencia mecánica.

La síntesis del SBA-15 es muy similar a la del MCM-41. El SBA-15 se sintetiza a partir de tensoactivos poliméricos, como son, los copolímeros de óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO) que crean cadenas con la siguiente estructura $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$. Para obtener el SBA-15 se utiliza el tensoactivo pluronic P123 ($n=20$ y $m=70$).

La síntesis del SBA-15 se presenta esquemáticamente en la Figura 6, en ella se muestra que primero se forman micelas en un medio acuoso las cuales al agruparse forman estructuras tubulares que a su vez crean arreglos hexagonales. Posteriormente se agrega el precursor de SiO_2 que se polimeriza alrededor del tensoactivo. Finalmente se remueve la base polimérica para obtener la estructura mesoporosa de sílice [10].

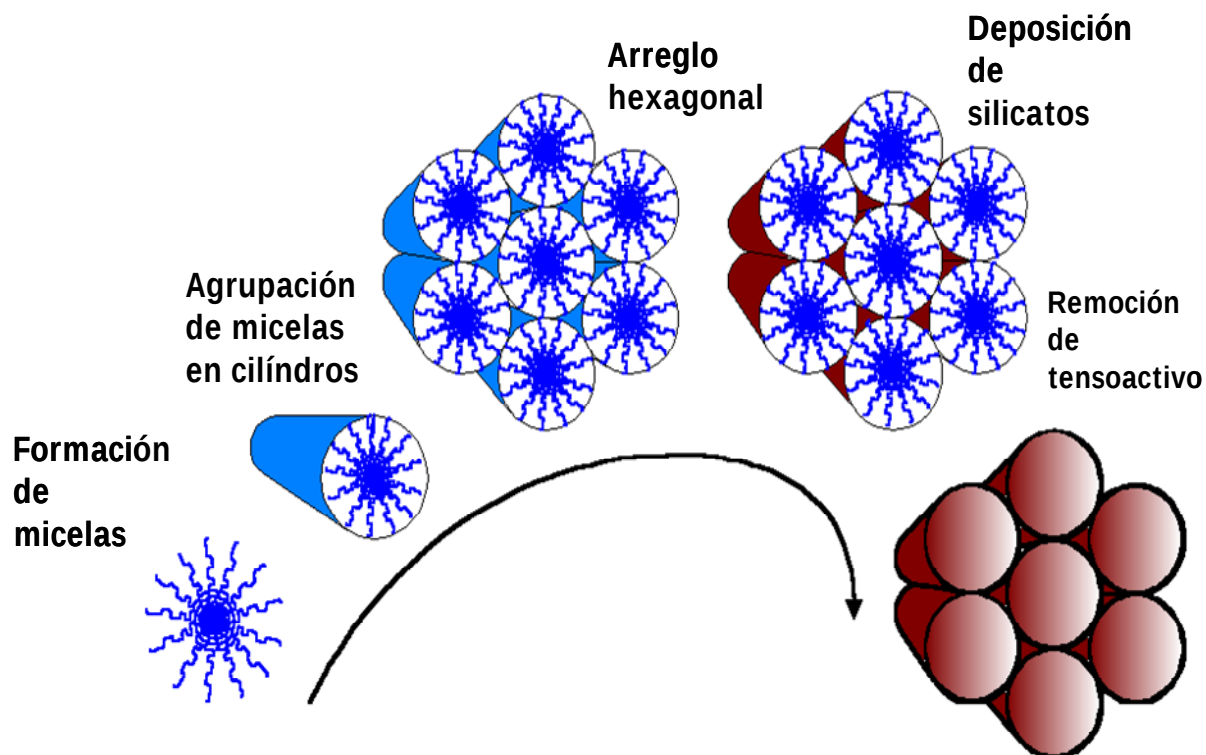


Figura 6. Mecanismo de formación de SBA-15

Desgraciadamente, la sílice que conforma al material mesoporoso no es adecuada para dispersar las fases activas en HDS. Es por eso que en el presente trabajo, para mejorar el desempeño del material como soporte catalítico, se modificó la estructura de sílice con zirconia [29].

Fase Activa

Es el elemento principal de cualquier catalizador ya que es responsable de la actividad catalítica del mismo y su sola presencia puede llevar a cabo la reacción bajo las condiciones necesarias para que ésta se dé.

Puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas. La desventaja que presentan la mayoría de las fases activas, es que necesitan la presencia de un segundo elemento (soporte) en el cual pueden dispersarse para aumentar la superficie de contacto. En los procesos de HDS los componentes activos usados son MoS_2 y WS_2 [2].

Promotor

Es un elemento que incorporado en pequeñas cantidades al soporte o a la fase activa permite mejorar las características del catalizador.

Existe una clasificación de los promotores: los que aumentan la actividad catalítica se les llama electrónicos y los que dan mayor estabilidad a la fase activa se les llama texturales. Los promotores usados en HDS son Ni o Co.

Como ya se mencionó anteriormente la reacción de la HDS profunda sigue principalmente dos rutas: DSD e HID. Así que los catalizadores de molibdeno que son promovidos con níquel presentan una tendencia mayor hacia la ruta de HID, mientras tanto los catalizadores de molibdeno promovidos con cobalto presentan una tendencia a seguir la ruta de DSD [2].

2.3 Sitios activos de HDS

Han surgido varias teorías y modelos que tratan de describir la estructura de los sitios activos, aunque esto sigue siendo tema de debate.

Daage y Chianelli [12] propusieron el modelo “Rim-Edge” (borde-orilla). En el que las capas cristalinas de MoS_2 superior e inferior son sitios Rim y las capas internas son sitios Edge, tal modelo se muestra en la Figura 7.

Para este modelo los sitios en la base se consideran inertes, mientras que tanto en los sitios Rim como en los sitios Edge se realiza la DSD; y la HID se lleva a cabo sólo en los sitios Rim.

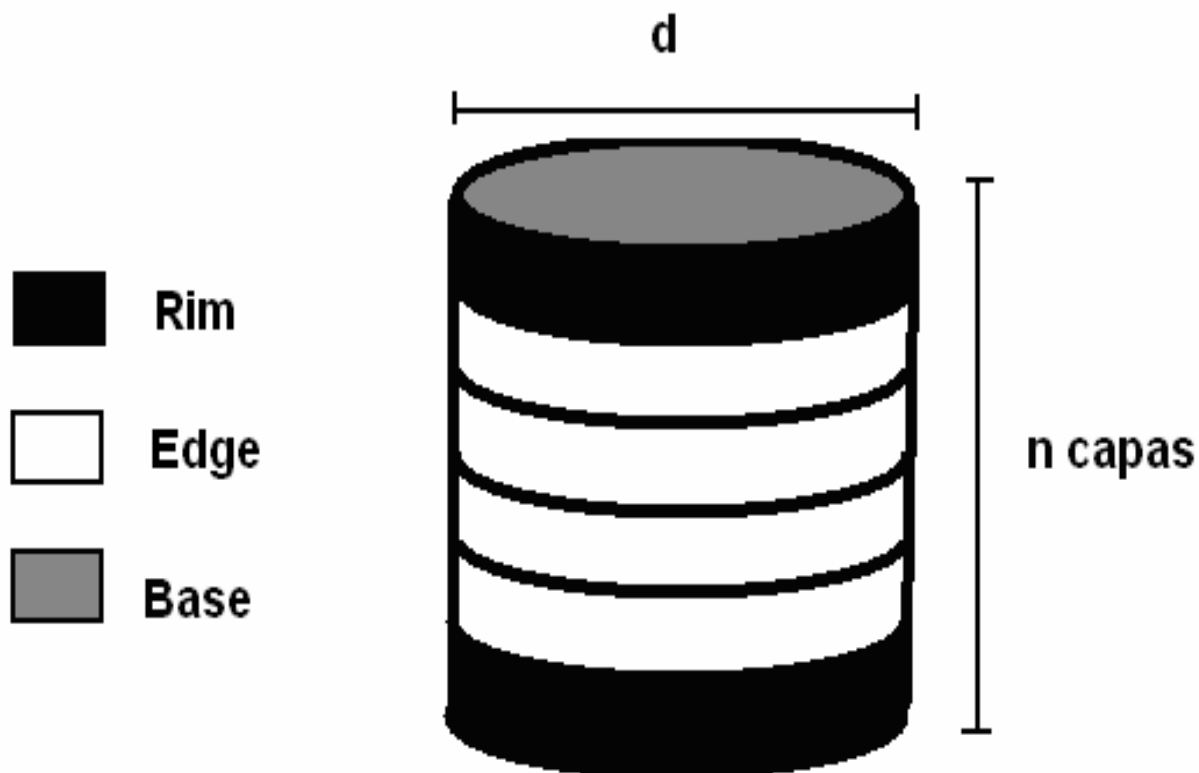


Figura 7. Modelo "Rim-Edge".

Otro modelo, uno de los más aceptados es el de Co(Ni)-Mo-S (Figura 8), propuesto por Topsøe [11], quien clasificó dos diferentes tipos de sitios activos (tipo I y tipo II). El tipo I está constituido por monocapas de MoS₂ con Co(Ni) decorando las orillas y el tipo II son multicapas con Co(Ni) excepto en la capa superior. Se encontró que los sitios tipo II son particularmente buenos para remover azufre de compuestos con algún tipo de impedimento estérico.

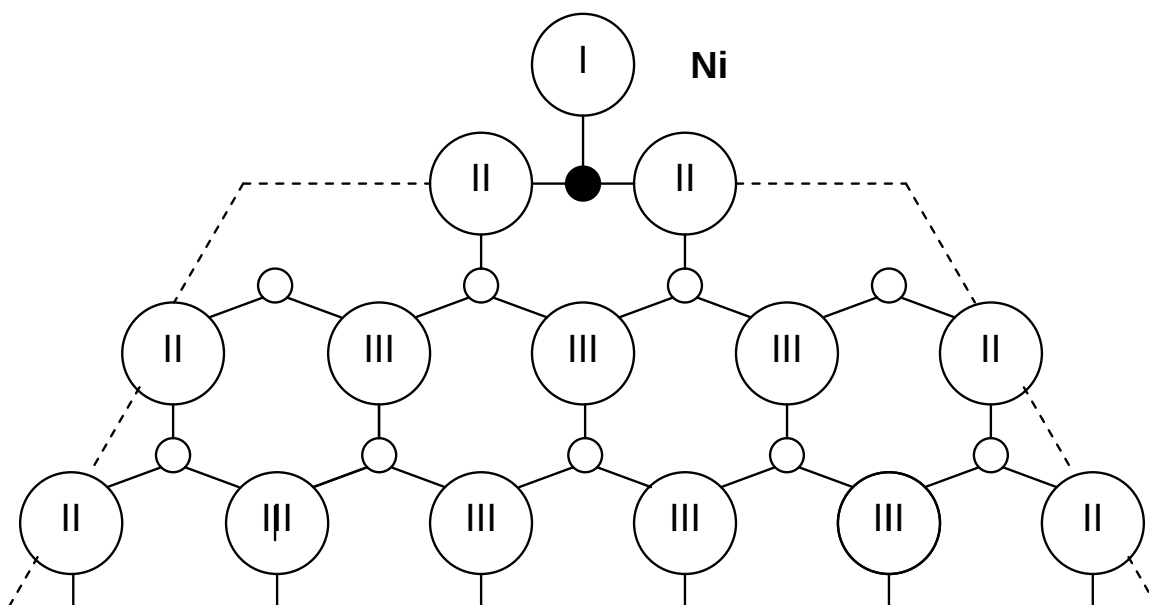


Figura 8. Modelo Co(Ni)-Mo-S.

Shimada [13] menciona que la actividad catalítica no solo depende de la morfología de los cristales de MoS_2 , dice también que es muy importante la orientación de éstos.

Para la reacción de HID, los cristales enlazados al soporte por los bordes tienen una actividad catalítica superior a los que se encuentran enlazados al soporte por la base.

A temperaturas altas en la sulfuración, la orientación de los cristales cambia, de estar unidos por los bordes a cristales enlazados por alguna base, como se puede apreciar en la Figura 9 [13], la cual muestra los posibles sitios activos en función de la orientación y morfología de los cristales de MoS_2 .

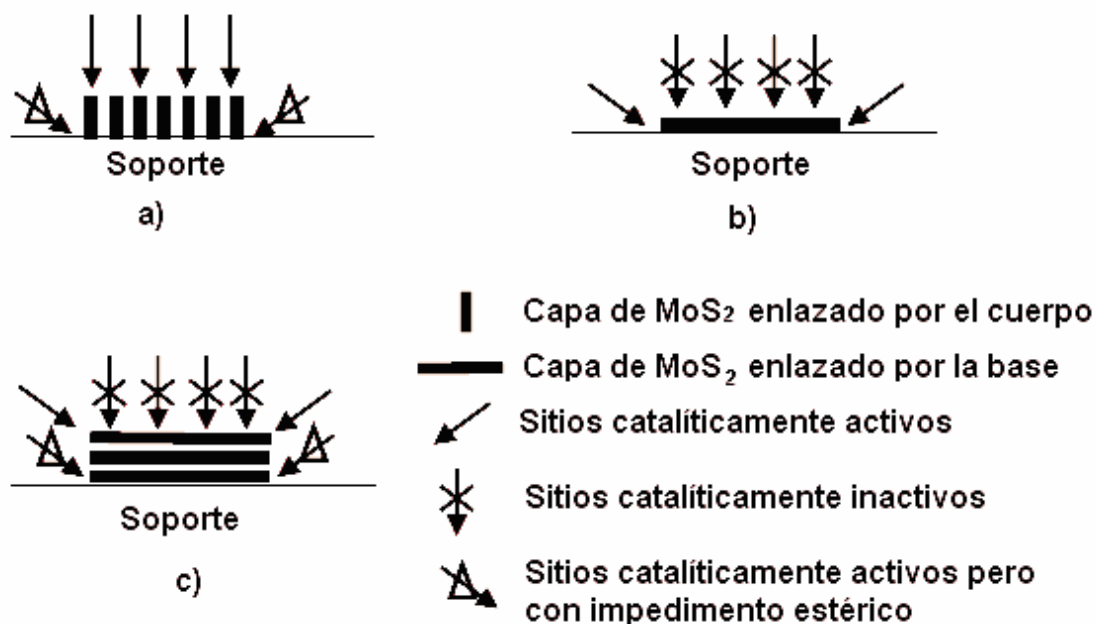


Figura 9. Orientación y morfología de los agrupamientos de MoS₂ en el soporte: a) cristales de MoS₂ enlazados por el cuerpo, b) cristales de MoS₂ en monocapas enlazados por la base al soporte, c) cristales de MoS₂ en multicapas enlazados por la base al soporte.

Vradman y col. [14] han encontrado que el grado de apilamiento de cristales de MoS₂ tiene una importancia fundamental en el comportamiento del catalizador sulfurado. Los experimentos realizados por Vradman establecieron que las capas más externas del cristal no tiene una función catalítica en la HDS.

3.- Desarrollo Experimental

A continuación se describe la metodología experimental empleada para sintetizar los soportes y los catalizadores, así como para efectuar la evaluación de la actividad de los catalizadores en una reacción de HDS con diesel sintético. También se habla brevemente de los métodos usados para caracterizar los materiales mencionados.

3.1 Síntesis de soportes y catalizadores

Preparación del soporte SBA-15

La síntesis del SBA-15 (soporte de los catalizadores), se efectuó tal como lo reportaron Zhao y colaboradores [8,9]:

Primero se preparó una solución acuosa de HCl 2M. Luego en un vaso de precipitados de 250 mL se pesaron 4 g del copolímero Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$), a este vaso se añadieron 30 mL de H_2O y se colocó un agitador magnético, se dejó con agitación constante en una parrilla de agitación y se le agregaron 120 mL de solución acuosa de HCl 2M, esta tiene la función de facilitar el ensamble del tensoactivo y la fuente de sílice al crear una combinación de interacciones electrostáticas, enlaces de hidrogeno y de Van der Waals.

Una vez que el Pluronic P123 se disolvió totalmente, la disolución se colocó en un autoclave, se estabilizó la temperatura a 35 °C y se le añadieron gota por gota 8.5 g del precursor de sílice, tetraetilortosilicato (TEOS). Después se tapó y se dejó con agitación constante a 35 °C durante 20 horas. Al concluir estas 20 horas, se ajustó la temperatura del autoclave a 80 °C y se dejó sin agitación por 48 horas.

El sólido obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se dejó secar a vacío en un matraz Kitazato durante 24 horas, posteriormente se calcinó a 550 °C en una mufla de rampas programables, la calcinación se llevó a cabo como se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Rampas de calcinación usadas para calcinar el SBA-15

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

Modificación del soporte (Impregnación de ZrO_2)

El soporte de sílice SBA-15 fue modificado con diferentes cargas de zirconia, para este fin se usó el método reportado por Landau y colaboradores [19] que se describe a continuación:

Primero se midió el volumen de impregnación, dicho volumen correspondió a la cantidad máxima de líquido que el sólido es capaz de alojar. Se encontró que el volumen requerido fue de 3.6 mL por cada gramo de SBA-15.

Conociendo este volumen de impregnación, se calculó la cantidad de disolvente (heptano) y de $\text{Zr}(\text{n-PrO})_4$ que se debía mezclar para obtener los porcentajes de ZrO_2 mencionados, estas cantidades se muestran en la Tabla 3.2.

El sólido impregnado con la cantidad deseada de precursor de ZrO_2 fue colocado en un vaso de precipitados de 1 L, se le añadieron 500 mL de agua, se dejó con agitación vigorosa a temperatura ambiente por 24 horas, después se filtró y se calcinó. Las rampas de calcinación utilizadas se presentan en la Tabla 3.3. Los materiales SBA-15 modificados con ZrO_2 fueron denominados $\text{Zr}(\text{X})\text{SBA}$, donde X es el contenido de ZrO_2 (% en peso).

Tabla 3.2. Volumen de $\text{Zr}(\text{n-PrO})_4$ y heptano necesarios para obtener soportes con diferentes cargas de ZrO_2

% peso de ZrO_2 en soporte	Volumen de $\text{Zr}(\text{n-PrO})_4$ (mL)	Volumen de Heptano (mL) por gramo de SBA – 15
12.5%	0.9	2.7
25%	1.8	1.8
37.5%	2.7	0.9
50%	3.6	0

Tabla 3.3. Rampas de calcinación usadas para calcinar los soportes modificados con ZrO_2

Rampa	Velocidad de incremento de temperatura ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Tiempo (h)	Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)
1	1	24	100
2	1	2	500

Preparación de ZrO_2

La zirconia pura, utilizada como referencia se preparó siguiendo el procedimiento reportado por Chuau y colaboradores [20], mismo que se describe a continuación:

Se disolvieron 11 mL de n-propóxido de zirconio (al 70% en etanol) en 230 mL de etanol anhidro, a ésta disolución se le añadió agua en una relación molar de 32 ($\text{H}_2\text{O}/\text{solución}$) y se le ajustó el pH a 9 con hidróxido de amonio (NH_4OH) al 30 %. La solución se colocó en un matraz de bola y se dejó en reflujo por 8 días a 100°C , el sólido obtenido se filtró y lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH de 7, por último se dejó secar a vacío por 24 horas.

El sólido resultante se calcinó a 500°C en la mufla de rampas programables, la calcinación se llevó a cabo como se muestra en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Rampas de calcinación usadas para calcinar la ZrO_2

Rampa	Velocidad de incremento de temperatura ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Tiempo (h)	Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)
1	5	12	100
2	1	12	500

Preparación de las mezclas mecánicas

Con el fin de comparar las características y el rendimiento catalítico de los soportes de $\text{Zr}(\text{X})\text{SBA}$, se prepararon dos mezclas mecánicas de SBA-15 con ZrO_2 pura en proporciones de 25 % y 50 % en peso de zirconia.

Las mezclas mecánicas, como su nombre lo sugiere, son una mezcla física del SBA-15 con ZrO_2 . En adelante se refiere a ellas como $\text{Zr}(\text{X})\text{SBA}(\text{m})$, donde X es 25 ó 50.

Para preparar las mezclas se pesaron los porcentajes requeridos de cada uno de los componentes del soporte (SBA-15 y ZrO_2) y luego se mezclaron en una capsula de porcelana con una espátula. Después cada mezcla fue molida perfectamente en un mortero de ágata, para lograr una buena incorporación de cada uno de los componentes.

Impregnación de la fase activa (MoO_3)

A partir de los soportes SBA-15, ZrO_2 , Zr(X)SBA preparados por impregnación y de los soportes de Zr(x)SBA(m) preparados mezclando mecánicamente ZrO_2 y SBA-15, fueron obtenidos los catalizadores de Mo y NiMo. La composición de los catalizadores de HDS es de 12 % en peso de MoO_3 (fase activa), 3 % en peso de NiO (promotor) y 85 % en peso de soporte. Conociendo estos porcentajes se calcularon las cantidades de heptamolibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, y nitrato de níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, necesarias para alcanzar las composiciones esperadas.

Los cálculos indicaron que se requieren 0.175 gramos de heptamolibdato de amonio (HMA) por cada gramo de soporte, para obtener los catalizadores de MoO_3 (ver Anexo 1). Se midió el volumen de impregnación de cada soporte usando agua destilada, los volúmenes de impregnación medidos se muestran en la Tabla 3.5. Después se prepararon las soluciones, disolviendo el HMA en el volumen medido de agua, con agitación vigorosa durante 10 minutos.

Tabla 3.5. Volumen de impregnación para cada soporte

Soporte	Volumen de impregnación (mL/g)
SBA-15	3.6
Zr(12)SBA	2.7
Zr(25)SBA	2.5
Zr(37)SBA	2.2
Zr(50)SBA	1.3
ZrO_2	0.5

La fase activa se agregó por impregnación incipiente y después de incorporar la solución, el catalizador fue calcinado en una mufla programando las rampas tal como se muestra en la Tabla 3.6. Los catalizadores de Mo fueron nombrados anteponiendo la partícula “Mo/” al nombre del respectivo soporte.

Tabla 3.6. Rampas de calcinación usadas para obtener los catalizadores Mo/Zr(x)SBA

Rampa	Velocidad de incremento de temperatura (°C/min)	Tiempo (h)	Temperatura final (°C)
1	10	24	100
2	3	4	500

Impregnación del promotor (NiO)

De manera similar a la impregnación de la fase activa, primero se calculó la cantidad requerida de nitrato de níquel hexahidratado (NN), para que el catalizador contuviera 3 % en peso de NiO.

Los cálculos indicaron que para obtener los catalizadores de NiMo, la cantidad requerida de nitrato de níquel hexahidratado fue de 0.0602 gramos por cada 0.5 gramos de catalizador de Mo.

Se pesaron 0.5 gramos de cada catalizador para medirles el volumen de impregnación con agua destilada.

En ese volumen se disolvieron los 0.0602 gramos de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durante 5 minutos con agitación vigorosa. Los volúmenes determinados se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Volumen de impregnación para cada catalizador

Catalizador	Volumen de impregnación (mL) por 0.5 gramos de catalizador de Mo
Mo/SBA-15	1.3
Mo/Zr(12)SBA	0.9
Mo/Zr(25)SBA	0.8
Mo/Zr(37)SBA	0.8
Mo/Zr(50)SBA	0.5
Mo/ZrO ₂	0.3

Las soluciones de nitrato de níquel preparadas se adicionaron a cada catalizador gota a gota. Después de la incorporación, el catalizador fue calcinado en la mufla, programando las rampas tal como se muestra en la Tabla 3.8. Los catalizadores de NiMo fueron nombrados anteponiendo la partícula “NiMo/” al nombre del respectivo soporte.

Tabla 3.8. Rampas de calcinación para los catalizadores NiMo/Zr(X)SBA

Rampa	Velocidad de incremento de temperatura (°C/min)	Tiempo (h)	Temperatura final (°C)
1	10	24	100
2	3	4	500

3.2 Métodos de caracterización

Fisisorción de Nitrógeno

La adsorción física o fisisorción de N_2 permite conocer propiedades texturales tales como área superficial (S_{BET}), área de microporos (S_{μ}), diámetro de poros (D_p) y volumen total de poros (V_p).

La fisisorción consiste en depositar un gas (N_2) en el sólido por acción de las fuerzas de Van der Waals, esto se lleva a cabo a temperaturas bajas ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) y presiones bajas (menores a 1 atm) usando un equipo ASAP 2000 de Micromeritics.

El área superficial se calcula aplicando el modelo de BET (**B**runauer-**E**mmett-**T**eller), para estimar el tamaño de poro se usa el método BJH (**B**arrett-**J**oyner-**H**alenda) y para el análisis de microporos (área externa y de microporos) se usa el método de t-plot [22,23]. Las mediciones las realiza en dos etapas:

En la primera etapa se desgasifica la muestra a someter a la prueba, a una temperatura de $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a presión de vacío del orden de 10^{-4} torr. Esta primera etapa dura 3 horas para eliminar cualquier rastro de gas adsorbido en la superficie de las muestras.

La segunda etapa consiste en realizar la medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de nitrógeno.

Esto lo realiza sumergiendo el portamuestras en un baño de nitrógeno líquido a una temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posteriormente se baja la presión relativa a $P/P_o = 0.01$, en donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y P_o es la presión de saturación del gas en el equilibrio con el líquido.

Después se introduce N_2 gaseoso, se espera a que se establezca la presión dentro del portamuestras y se toma el punto de la isoterma de adsorción. Posteriormente al portamuestras se introduce un nuevo pulso de N_2 y la operación anterior se repite. Una vez tomados los puntos de la isoterma de adsorción, el aparato disminuye la presión tomando los puntos de la isoterma de desorción.

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 , se construye a partir de los datos de volumen adsorbido y desorbido como una función de la presión relativa P/P_o .

La forma de la gráfica varía dependiendo del tamaño de los poros y del tipo de interacción adsorbato-adsorbente. Generalmente la isoterma de adsorción se ajusta a uno de los cuatro tipos clasificados por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [23], las cuales se muestran en la Figura 10.

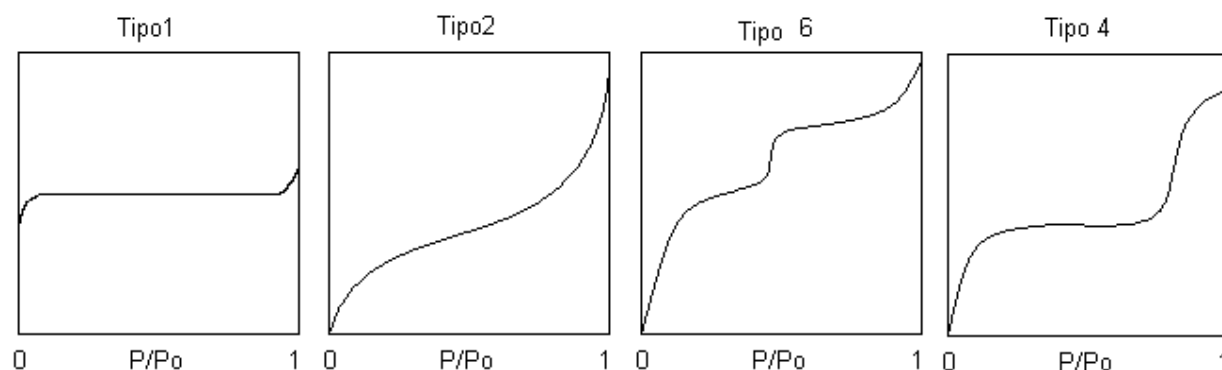


Figura 10. Tipos de isothermas de adsorción: Tipo 1-sólidos microporosos, Tipo 2-sólidos macroporosos, Tipo 4-sólidos mesoporosos, Tipo 6-sólidos ultramicroporosos uniformes.

La desorción del adsorbato se realiza después de la saturación, es lo opuesto a la adsorción y usualmente tiene lugar a una presión más baja que la de condensación capilar ocasionando lo que se conoce como histéresis. Este fenómeno se debe a la forma irregular de la mayoría de los poros presentes en el sólido.

Existe una clasificación dada por la IUPAC de los ciclos de histéresis [23], que nos refieren a la forma y tamaño uniforme o no de los poros, mostrando un comportamiento distinto para cada curva, como se muestra en la Figura 11.

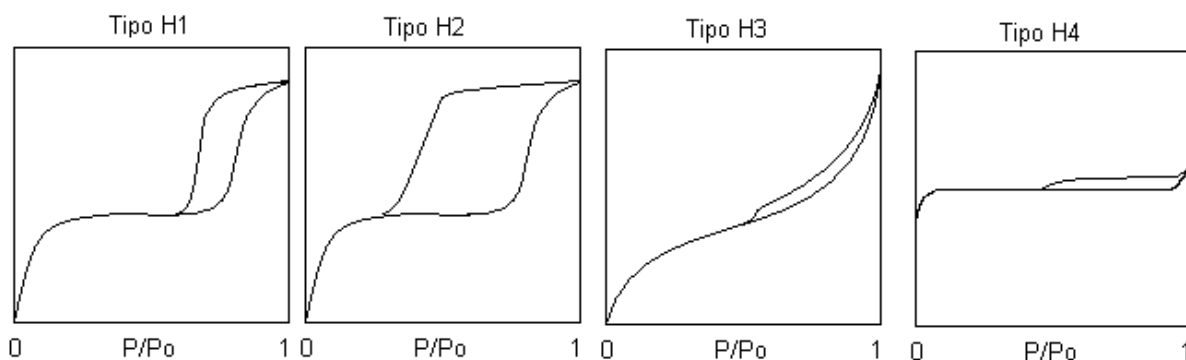


Figura 11. Ciclos de histéresis clasificados por la IUPAC: Tipo H1-Poros cilíndricos, de forma y tamaño uniforme, Tipo H2-Poros cilíndricos, de forma y tamaño no uniforme, Tipo H3-Poros en forma de rendija con forma y tamaño no uniforme, Tipo-H4 Poros en forma de red con forma y tamaño de poro uniforme.

Determinación del área específica (Método BET)

Para medir el área específica de un sólido por el método BET primero se determina la cantidad adsorbida de nitrógeno que corresponde al volumen de la monocapa (V_m) [22,23].

El V_m se obtiene usando la ecuación de BET en su forma lineal:

$$\frac{P}{V_{ad}(P^o - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} \frac{P}{P^o} \dots(1)$$

Donde:

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

P^o = Presión de vapor del gas adsorbido.

V_{ad} = Volumen de gas adsorbido (STP).

V_m = Volumen de la monocapa de nitrógeno adsorbido.

C = es una constante = K_1/K , en la que:

K = es la constante de equilibrio del sistema $N_{2(gas)} \leftrightarrow N_{2(líquido)}$

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

Los valores de V_m y C se obtienen de la pendiente y la ordenada al origen de la gráfica $P/V_{ad}(P^\circ - P)$ contra P/P° , dicha gráfica se muestra en la Figura 12 [28].

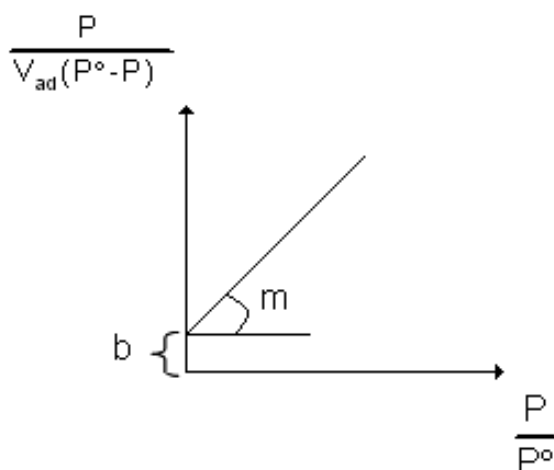


Figura 12. Representación gráfica de la ecuación de BET en su forma lineal.

Siendo:

$$m = \frac{C-1}{V_m * C} \dots\dots (2)$$

$$y \quad b = \frac{1}{V_m * C} \dots\dots(3)$$

Resolviendo las ecuaciones 2 y 3 se obtiene el valor del volumen de gas correspondiente a la monocapa (ecuación 4):

$$V_m = \frac{1}{b + m} \dots\dots(4)$$

Conociendo el V_m se determina el área específica S_g con la siguiente ecuación:

$$S_g = \frac{V_m * N_A * \alpha}{V} \dots\dots(5)$$

Donde:

S_g = Área específica (m^2/g).

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

N_A = número de Avogadro ($6.022 * 10^{23}$ moléculas/ mol).

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

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

Distribución de poros (Método BJH)

La distribución del diametro de poros se determina utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [22,23], donde se 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 poros.

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 poro de radio r_c no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor (t) y el espacio libre que queda en el poro está dado por el radio libre (r), el cual es igual a:

$$r = r_c - t \quad \dots(6)$$

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 BJH (ecuación 7):

$$r_c - t = - \frac{2 \cdot \tau \cdot \omega \cdot \cos \alpha}{R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P}{P_o} \right)} \quad \dots\dots(7)$$

Donde:

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

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

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

T = Temperatura (77.2 K).

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

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

$$r_c - t = - \frac{9.52}{\ln \left(\frac{P}{P_o} \right)} \quad \dots\dots(8)$$

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

$$t = - 3.54 \cdot \left(\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \dots(9)$$

Las ecuaciones (7)-(9) permiten relacionar la presión relativa a que se llena el poro con su radio. También los valores de tamaño de poro y las cantidades de nitrógeno absorbido, se puede graficar las curvas de distribución de volumen de poro por tamaño ($dV/d\log D$ contra D).

Análisis de microporos (Método de t-plot)

A partir del espesor de pared de la capa adsorbida es posible conocer el área de microporos.

Para ello se calcula el volumen de gas adsorbido por unidad de área (o espesor de pared de la capa adsorbida) con una ecuación empírica. Para este trabajo se utilizó la ecuación de Harkins-Jura, (ecuación 10):

$$t = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots(10)$$

Conociendo este valor y algunos otros datos que proporciona el equipo, fue posible calcular el área específica externa y el área de los microporos del material con la ecuación (11):

$$S_{\mu} = S_g - S_E \dots (11)$$

Donde:

S_{μ} = Área de microporos (m^2/g)

S_g = Área específica (m^2/g)

S_E = Área de mesoporos (m^2/g)

Difracción de rayos X (DRX de polvos) y de ángulos bajos

Cuando un haz de rayos X es dirigido a una muestra sólida, interacciona con ella y es reflejado formando un ángulo θ .

La forma en que los rayos X son reflectados da información estructural sobre la muestra. Según el ángulo de incidencia del rayo, la difracción de rayos X permite determinar el ordenamiento de los poros (DRX de ángulos bajos) en los materiales o identificar las fases cristalinas presentes (DRX de polvos).

W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se muestra en la Figura 13, en la que se observa como una porción del haz es dispersa por la capa de átomos de la superficie y la que atraviesa es dispersada en las capas inferiores del material [24].

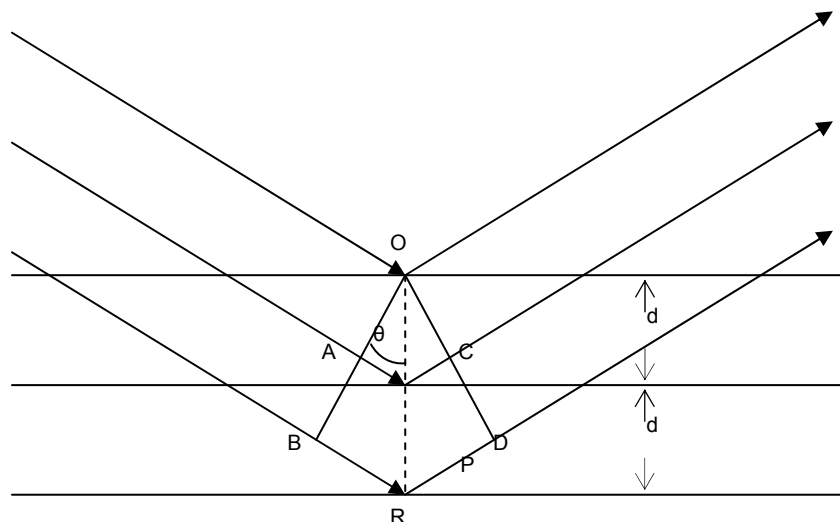


Figura 13. Representación de la ley de Bragg

Cabe señalar que los rayos X producen una reflexión aditiva, solo si se satisface la condición de que el ángulo de incidencia (θ) sea:

$$\text{Sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \dots (12)$$

Reacomodando los términos se obtiene la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad \dots(13)$$

Donde:

θ = el ángulo entre el plano y el haz incidente.

n = es un número entero (1,2,3,...)

d = distancia interplanar.

λ = longitud de onda del haz.

Antes de realizar la caracterización de los materiales por DRX, la muestra fue pulverizada en un mortero de ágata. La difracción de rayos X de polvos se llevó a cabo en un equipo SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA y 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 0.6° a 10° para DRX-ab, ambos a la escala 2θ .

Punto isoeléctrico (PIE)

Una partícula de un material oxidado tiende a polarizarse, en una solución acuosa, debido a que está eléctricamente cargada. La naturaleza de esta carga es una función del pH de la solución que envuelve a la partícula [25]. El PIE se define como el pH de la solución al cual la partícula tiene una superficie neutra o como el pH al que una sustancia anfótera tiene carga neta cero (Figura 14). Una sustancia anfótera es aquella capaz tanto de ceder como de aceptar un protón. El PIE permite determinar el porcentaje de cobertura de área de ZrO_2 depositada en el soporte.

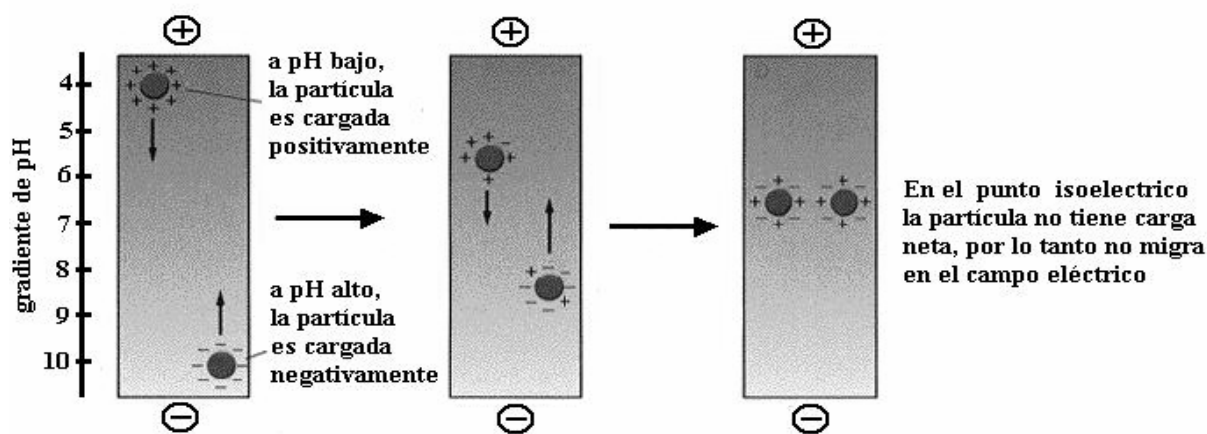


Figura 14. Representación esquemática del punto isoeléctrico.

Para encontrar el punto isoeléctrico se pesaron 50 mg de muestra y se colocaron en un matraz aforado de 500 mL, en éste se adicionaron 5 mL de solución de cloruro de litio (LiCl 0.1M) y se aforó con H₂O destilada, de ésta solución se agregaron 80 mL en un vaso de precipitados, el cual se colocó 20 minutos en un ultrasonido Branson 1510 para dispersar las partículas.

Posteriormente se midió el pH y se realizó la medición del punto isoelectrico en un equipo Zeta-Meter 3.0+, con un ánodo de platino y un cátodo de molibdeno, como el que se muestra en la Figura 15. Para conocer el PIE se prepararon más muestras a diferente pH utilizando soluciones de HCl 0.02 M y LiOH 0.02 M.

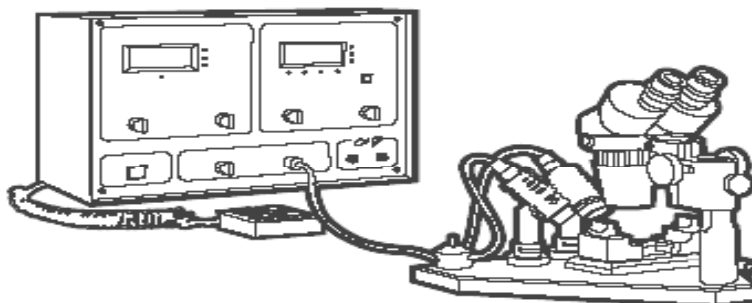


Figura 15. Esquema del Zeta-meter 3.0+ utilizado para la determinación del punto isoeléctrico

Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)

Cuando un material no homogéneo es iluminado, parte de la radiación es reflejada por la superficie (radiación especular) y parte penetra la muestra (radiación difusa) [24].

La espectroscopia de reflectancia difusa, es una forma eficaz de obtener espectros directamente sobre muestras pulverizadas y tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie del polvo finamente pulverizado, en este tipo de muestras se presenta una reflexión especular en cada superficie plana.

Sin embargo, como hay muchas superficies planas y su orientación es aleatoria, la radiación se refleja en todas las direcciones y generalmente la intensidad de la radiación reflejada, es independiente del ángulo de visión.

Kulbelka y Munk desarrollaron un modelo para describir la intensidad de la radiación, el cual asume que un medio dispersante sufre simultáneamente absorción y dispersión. En la forma de la ecuación de Kulbelka y Munk se usa la reflectancia relativa (R) en lugar de la reflectancia difusa (R_∞) y tiene la forma:

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \dots\dots(14)$$

Donde la cantidad k está relacionada con la absorptividad molar ε y la concentración molar del analito c de la siguiente forma:

$$k=2.303\varepsilon c \dots(15)$$

A partir de la información obtenida en un espectro de DRS, es posible encontrar la energía de borde de absorción, para lo cual es necesario trazar una línea que se ajuste a la zona de baja energía de la gráfica de $[f(R_{\infty}) \cdot E]^2$ contra E (energía de fotón incidente) [27]. Esta línea debe interceptar el eje de las abscisas (como se muestra en al Figura 16). La energía de fotón incidente se calcula con la ecuación 16:

$$E = h \frac{c}{\lambda} \dots\dots(16)$$

Donde:

h = constante de Plank (4.135732×10^{-15} eV s)

c = velocidad de la luz en el vacío (2.99792×10^8 m s⁻¹)

λ = longitud de onda (m)

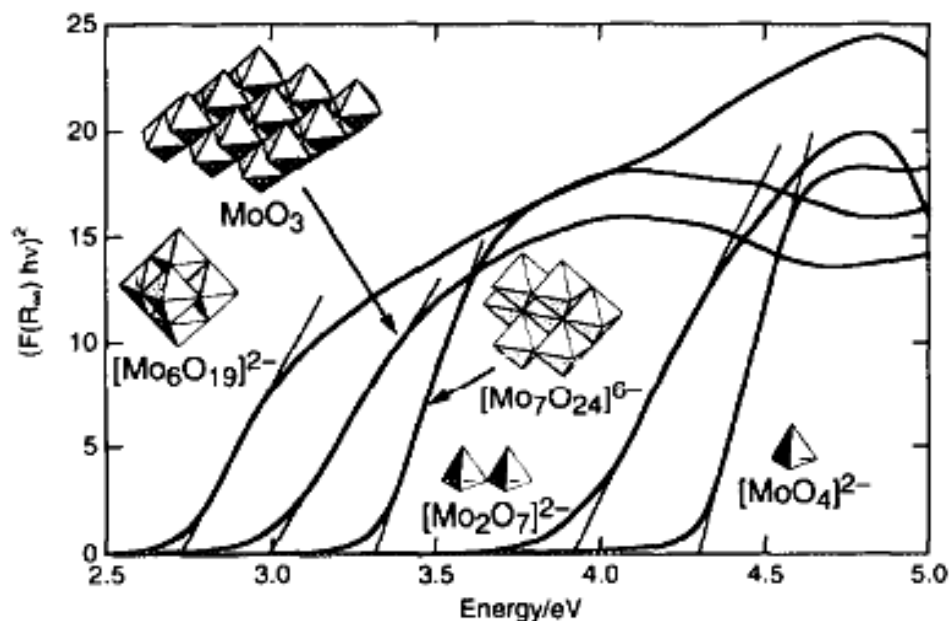


Figura 16. Energías de bordes de absorción, características para diferentes especies de Mo(VI) [25].

3.3 Evaluación de la actividad catalítica

Activación de los catalizadores

Antes de llevar a cabo la reacción, el catalizador debe ser sulfurado con el fin de activarlo, ya que la especie activa para la HDS es el MoS_2 y no el MoO_3 la especie que se encuentra presente en el catalizador preparado como se marca en la metodología.

La sulfuración del catalizador se lleva a cabo sometiéndolo a un flujo de 10 mL por minuto de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15 % vol. de H_2S) durante 4 horas a 400 °C [26].

Reacción de HDS

Una vez sulfurado el catalizador, la reacción se lleva a cabo en un reactor tipo Batch, en el que se coloca la mezcla reaccionante y se le adiciona 0.15 g del catalizador [26]. La mezcla reaccionante es un diesel sintético preparado con hexadecano como disolvente y una concentración de azufre de 500 ppm como 4,6-DMDBT y 1300 ppm como DBT.

Se desalojó el aire del reactor por medio de una corriente de H_2 y se presurizó el reactor a 700 psi con H_2 , para poder iniciar la reacción se calentó hasta alcanzar 300 °C y se dejó con agitación constante.

Cuando se alcanzó esta temperatura, se comenzó a tomar muestras, mismas que se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con inyección automática (se tomaron muestras para análisis cada hora durante 8 h de la prueba de la actividad catalítica).

4.- Resultados

En esta sección se muestran los resultados de las caracterizaciones efectuadas a los soportes (SBA-15 modificado y mezclas mecánicas) y a los catalizadores. Así como los resultados de las pruebas de actividad de los catalizadores de NiMo en la reacción de HDS de la mezcla de DBT y 4,6-DMDBT.

4.1 Soportes

Se sintetizó una serie de cuatro soportes tipo SBA-15 modificados con diferentes cargas de zirconia (12.5, 25, 37.5 y 50 % en peso). Además se prepararon dos mezclas mecánicas de SBA-15 con ZrO_2 pura (25 y 50 % en peso de zirconia).

4.1.1 Fisisorción de Nitrógeno: propiedades texturales

En las tablas de propiedades texturales se maneja la siguiente nomenclatura:

$S_{\text{teórica}}$: Área sup. teórica que se calculó tomando en cuenta los porcentajes de cada óxido metálico presente en el soporte.

S_{BET} : Área superficial medida por el método de BET

S_{μ} : Área de microporos

V_p : Volumen total de poros

D_p : Diámetro de poros de desorción

En la tabla 4.1 se presentan los resultados obtenidos por fisisorción de N_2 para los soportes modificados con zirconia por impregnación.

Tabla 4.1. Propiedades texturales de los soportes preparados por impregnación.

Soporte	$S_{teórica}$	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
SBA-15	879	879	115	1.187	52.5
Zr(12)SBA	776	692	112	0.899	52.1
Zr(25)SBA	673	574	88	0.734	52.2
Zr(37)SBA	571	493	80	0.573	32.4, 45.7
Zr(50)SBA	468	344	75	0.329	32.9
ZrO_2	57.7	57.7	3.5	0.249	90-200

Se puede observar que el soporte de SBA-15 sin modificar, presenta mejores propiedades texturales que aquellos que han sido modificados variando el contenido de ZrO_2 . Esta disminución en las propiedades texturales de los soportes modificados con ZrO_2 se debe en gran parte a un incremento en la densidad del material (es decir se incrementa la masa en un volumen del soporte provocando la disminución de las propiedades específicas calculadas por un gramo de sólido).

Si comparamos el $S_{teórica}$ con el S_{BET} de los soportes modificados con ZrO_2 es notorio que hubo una disminución de área con respecto a lo que se esperaba.

Se observa que el diámetro de los poros permanece constante hasta una carga de 37.5 % de zirconia. En dicha carga, se pierde la distribución homogénea que los poros presentaban inicialmente y aparecen poros de tamaño menor que en el soporte inicial.

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados de las caracterizaciones texturales de las mezclas mecánicas. Se puede observar que las áreas específicas son más parecidas a las teóricas que en el caso de los soportes preparados por impregnación.

Tabla 4.2. Propiedades texturales de las mezclas mecánicas

Soporte	S_{teórica}	S_{BET} (m²/g)	S_μ (m²/g)	V_p (cm³/g)	D_p (Å)
SBA-15	879	879	115	1.187	52.5
Zr(25)SBA(m)	673	651	82	0.800	53.5, 90-200
Zr(50)SBA(m)	468	426	64	0.630	53.5, 90-200
ZrO ₂	57.7	57.7	3.5	0.249	102.2, 90-200

4.1.2 Isotermas de fisisorción de N₂

Las isotermas de los soportes sintetizados por impregnación se muestran en la Figura 17.

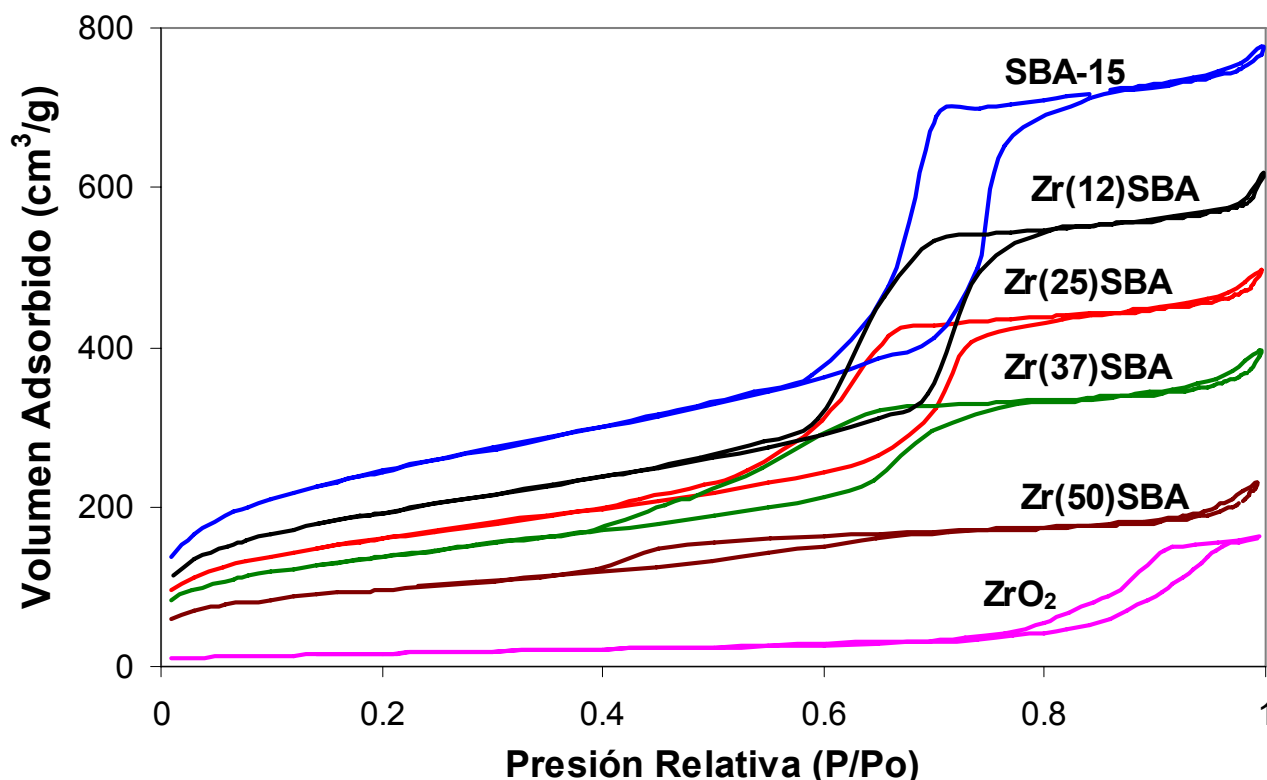


Figura 17. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para los soportes preparados por impregnación.

Se puede observar que mientras se incrementa el contenido de zirconia en el SBA-15, el volumen de nitrógeno adsorbido disminuye.

Pese a esto, las isothermas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 15) son similares entre sí y se ajustan al Tipo 4 de la clasificación de la IUPAC. Lo cual es característico de los sólidos mesoporosos, que tienen un diámetro de poro entre 20 y 500 Å, lo cual se comprueba fácilmente observando los diámetros de poro reportados en la Tabla 4.1. La forma de las isothermas refiere a un ciclo de histéresis del Tipo H1 que indica que los soportes tienen poros cilíndricos, de forma y tamaño uniforme.

Sin embargo, se puede observar una desviación de este comportamiento, a cargas de 37.5 % en peso o mayores. A 50 % en peso de contenido de ZrO_2 se observa una clara distorsión en el ciclo de histéresis debida a una posible obstrucción de los poros. Por otro lado, la histéresis de zirconia pura, es muy diferente de las demás y corresponde a un sólido con poros no uniformes con forma de rendija.

En la Figura 18 se muestran las isothermas obtenidas para los soportes elaborados como mezclas mecánicas de SBA-15 y ZrO_2 .

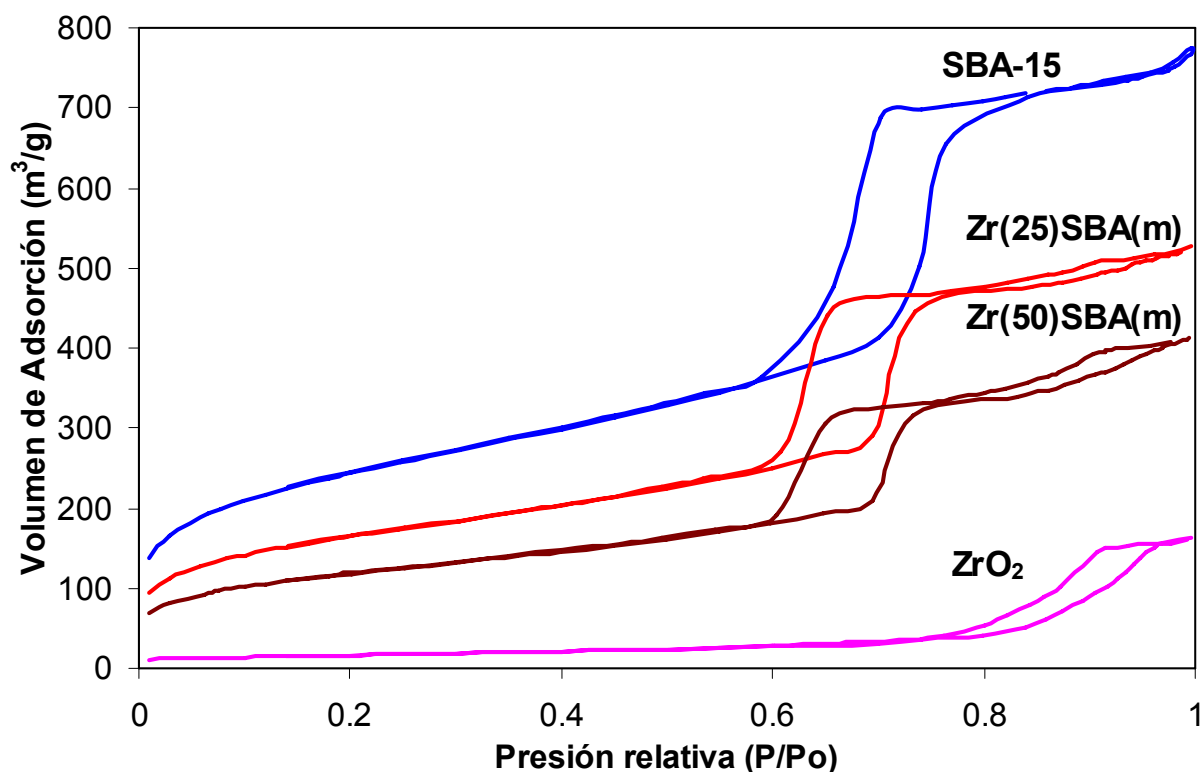


Figura 18. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para los soportes preparados como mezclas mecánicas.

Se puede observar que en las isothermas de las mezclas mecánicas existen dos regiones de condensación capilar de nitrógeno líquido una debida al SBA-15 ($P/P_o \approx 0.6-0.8$) y otra a la zirconia (P/P_o entre 0.8 y 1.0).

4.1.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos

En los difractogramas de los soportes elaborados por impregnación (Figura 19) se aprecian tres picos correspondientes a los planos (100), (110) y (200), a cargas de zirconia menores de 50 % en peso. Dichas reflexiones están asociadas a una estructura $p6mm$ de material con ordenamiento hexagonal de poros cilíndricos.

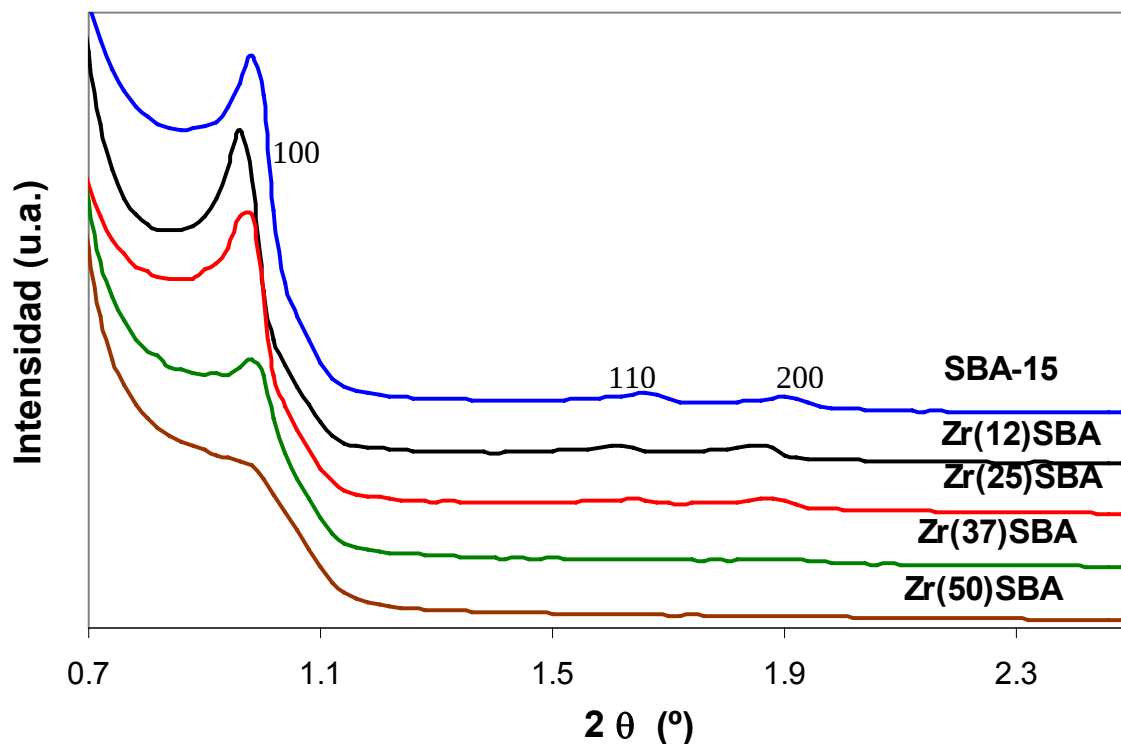


Figura 19. Resultados de DRX de ángulos bajos de los soportes, preparados por impregnación.

Observando la Figura 19 se nota que las señales pierden la intensidad conforme aumenta la cantidad de ZrO_2 .

En la Figura 20 se observa, en contraste con el caso anterior, que los picos en el difractograma se conservan aún cuando la carga de zirconia aumenta.

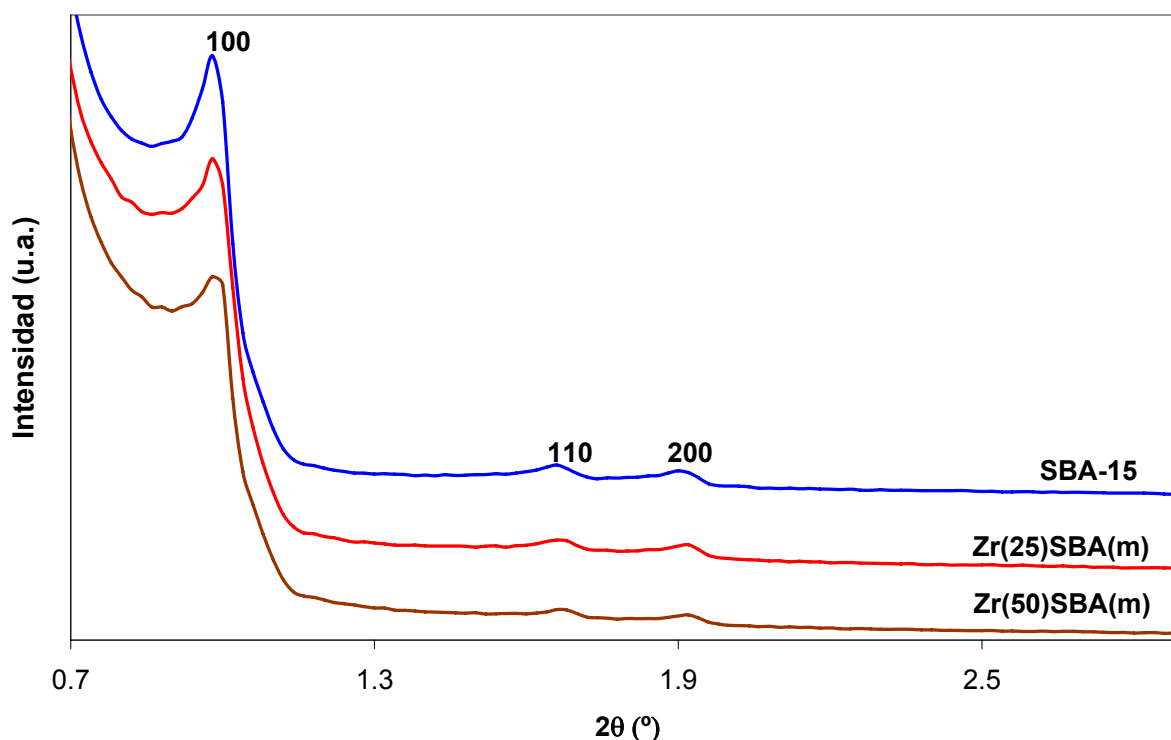


Figura 20. Resultados de DRX de ángulos bajos de los soportes preparados como mezclas mecánicas.

4.1.4 Difracción de rayos X de polvos

Los difractogramas de polvos para los soportes SBA-15 modificados por impregnación con 37.5 y 50 % en peso de ZrO_2 , se muestran en la Figura 21.

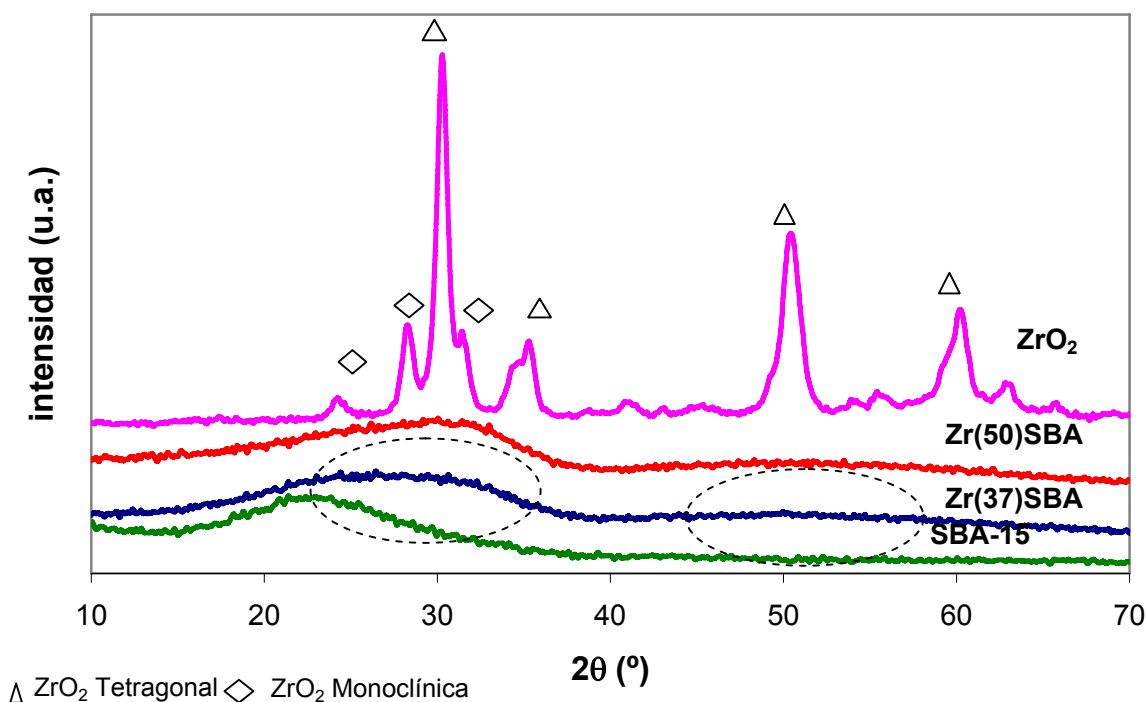


Figura 21. Resultados de DRX de polvos para los soportes elaborados por impregnación.

En la Figura 21 se puede observar que al dispersarse el ZrO₂ sobre la sílice (37.5 y 50 % en peso de ZrO₂ sobre SBA-15), los difractogramas muestran una deformación en donde se deberían ubicar los picos correspondientes a la zirconia (esto se aprecia en los círculos punteados), pero no se define ninguna señal de la fase cristalina. Por otra parte, el difractograma del ZrO₂ presenta una mezcla de dos fases cristalinas (monoclínica y tetragonal).

En el soporte de SBA-15 puro, no se presenta ningún pico, ya que es un material formado por la sílice de estructura amorfa y no se le ha impregnado ningún óxido metálico que pueda originar alguna fase cristalina.

En la Figura 22 se observa que los difractogramas correspondientes a los soportes Zr(25)SBA(m) y Zr(50)SBA(m), son el resultado de una combinación entre las señales de la sílice y la zirconia (se observan la curvatura de la sílice amorfa y los picos de el ZrO_2). Éste resultado era esperado, ya que los soportes son una mezcla mecánica de la sílice y la zirconia pura.

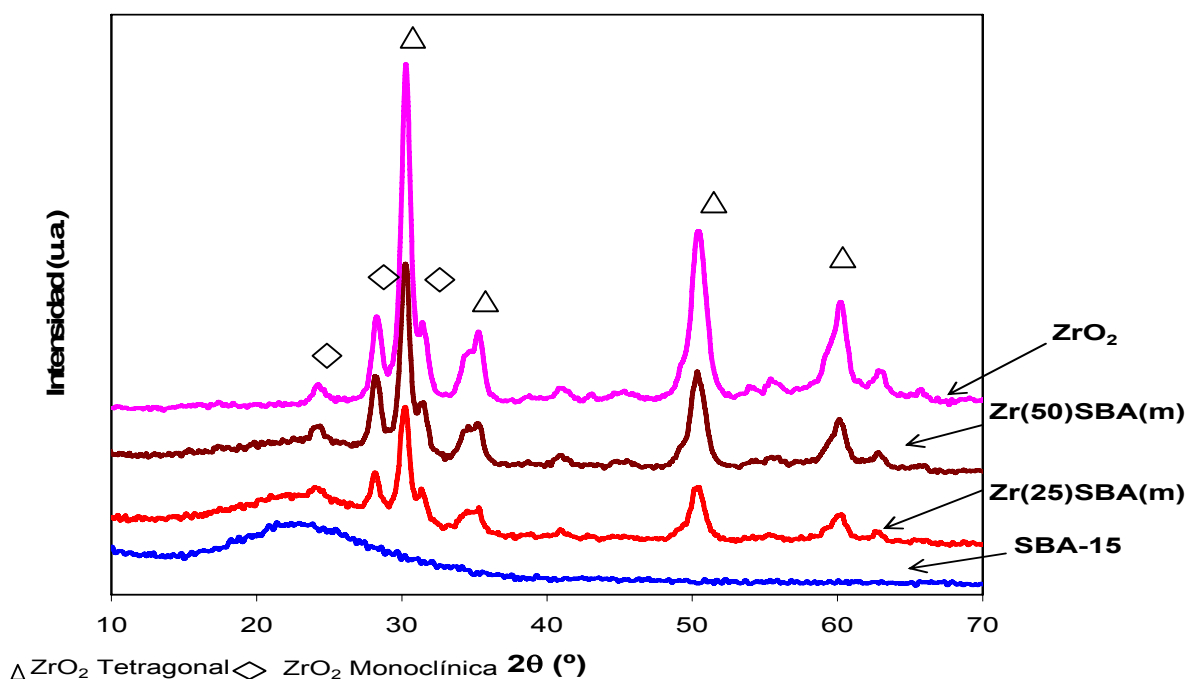


Figura 22. Resultados de DRX de polvos para los soportes elaborados como mezcla mecánica.

4.1.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible

En la Figura 23 se muestran los espectros de DRS UV-Visible de los soportes preparados por impregnación, también incluye el espectro del ZrO_2 con fines comparativos.

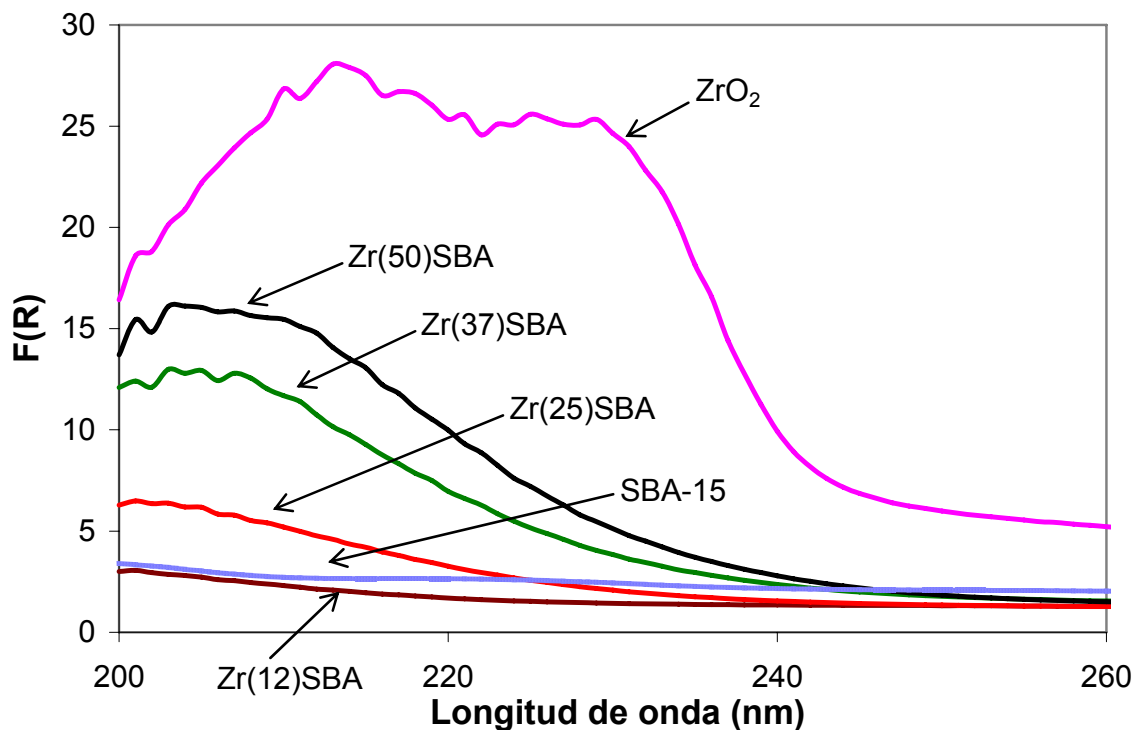


Figura 23. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de los soportes elaborados por impregnación.

La posición del máximo de la señal, está relacionada con la dispersión del óxido metálico (en este caso zirconia). A mayor dispersión del óxido se observa un corrimiento del borde de absorción a longitudes de onda menores, por lo tanto el soporte que está más disperso es el Zr(12)SBA. A partir de este soporte, la intensidad y aglomeración de la zirconia dependen de la carga.

Para obtener la energía de borde se graficó $[F(R) \cdot h\nu]^2$ en función de $h\nu = E$ (eV), como se presenta en la Figura 24 para el soporte Zr(12)SBA. Para encontrar el valor de la energía de borde se trazó una línea cuya intersección con el eje de las abscisas corresponde a la energía de borde del soporte.

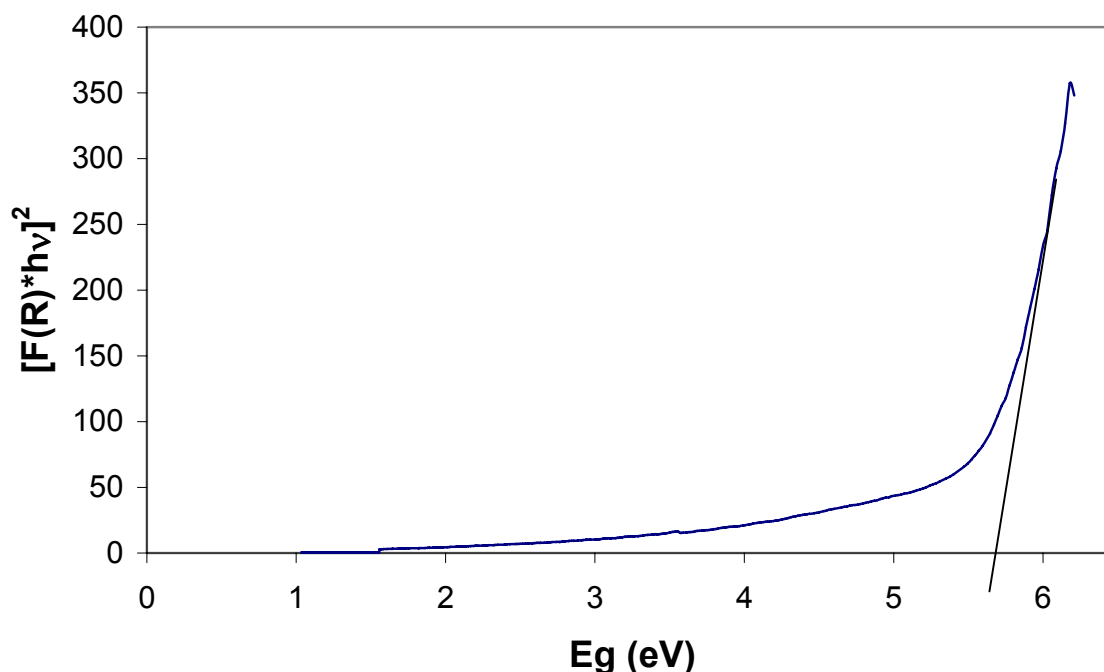


Figura 24. Diagrama para obtener la energía de borde del soporte Zr(12)SBA.

Los valores de energía de borde obtenidos para diferentes soportes se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Energía de borde (eV) de los soportes elaborados por impregnación.

Soporte	Energía de borde
Zr(12)SBA	5.58
Zr(25)SBA	5.56
Zr(37)SBA	5.54
Zr(50)SBA	5.42
ZrO ₂	5.17

El valor de energía de borde de el ZrO₂ pura concuerda con el reportado en la literatura [15], que es de 5.2 eV. Para la zirconia depositada en SBA-15 la energía de borde es mayor, lo que indica que la zirconia depositada en SBA-15 es más dispersa que el ZrO₂ puro.

La Figura 25 muestra los espectros obtenidos para los soportes preparados como mezcla mecánica. En éste gráfico se puede observar que la forma del espectro de ZrO_2 se mantiene en las mezclas mecánicas.

Este comportamiento se debe a que en las mezclas mecánicas, la zirconia no se dispersa sobre el SBA-15 como lo hace en los soportes obtenidos por impregnación incipiente.

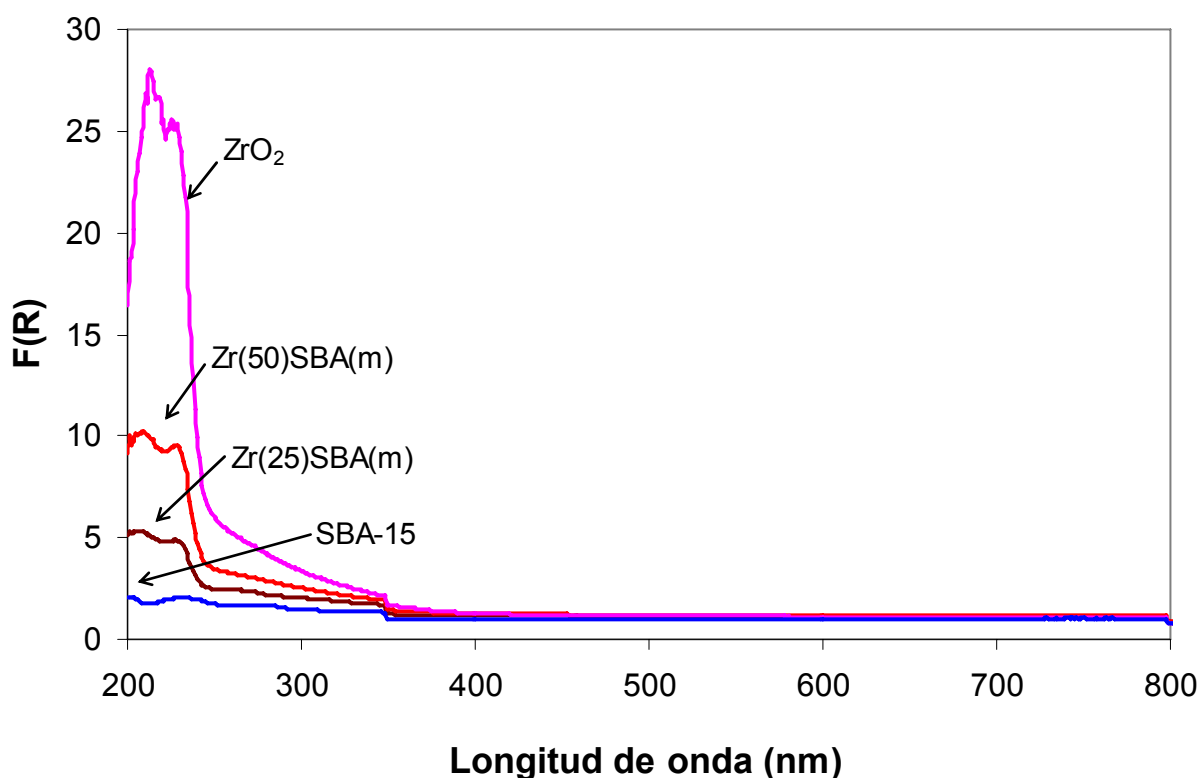


Figura 25. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de los soportes elaborados como mezcla mecánica.

Los valores de energía de borde para las mezclas mecánicas se muestran en la Tabla 4.4. Estos valores fueron obtenidos siguiendo el método usado para los soportes elaborados por impregnación modificada.

Tabla 4.4. Energía de borde (eV) de los soportes elaborados como mezclas mecánicas.

Soporte	Energía de borde
Zr(25)SBA(m)	5.07
Zr(50)SBA(m)	5.12
ZrO ₂	5.17

4.1.6 Determinación de punto isoeléctrico

La medición de punto isoeléctrico (PIE) sólo se aplicó a los soportes elaborados por impregnación y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.5.

Con el valor del PIE es posible conocer el porcentaje de cobertura de área de superficie (% ASC) y el área de ZrO₂ que cubre al soporte, los resultados también se presentan en la Tabla 4.5 [30].

Tabla 4.5. PIE, %ASC, área total y área de ZrO_2 de los soportes preparados por impregnación.

Soporte	PIE (pH)	% ASC	S_{BET} (m^2/g)	Área de sup. de ZrO_2 (m^2/g)
SBA-15	2.14	0	879	0
Zr(12)SBA	3.19	65.4	692	452
Zr(25)SBA	3.65	82.3	574	472
Zr(37)SBA	3.66	82.5	493	407
Zr(50)SBA	3.84	87.9	344	302
ZrO_2	4.32	100	58	58
Zr(25)SBA(m)	-	-	651	14
Zr(50)SBA(m)	-	-	426	29

En la gráfica de pH en función del % en peso de ZrO_2 (Figura 26) se observa que llegando a 25 % en peso de zirconia el valor de PIE no varía demasiado con mayores incrementos de carga de zirconia.

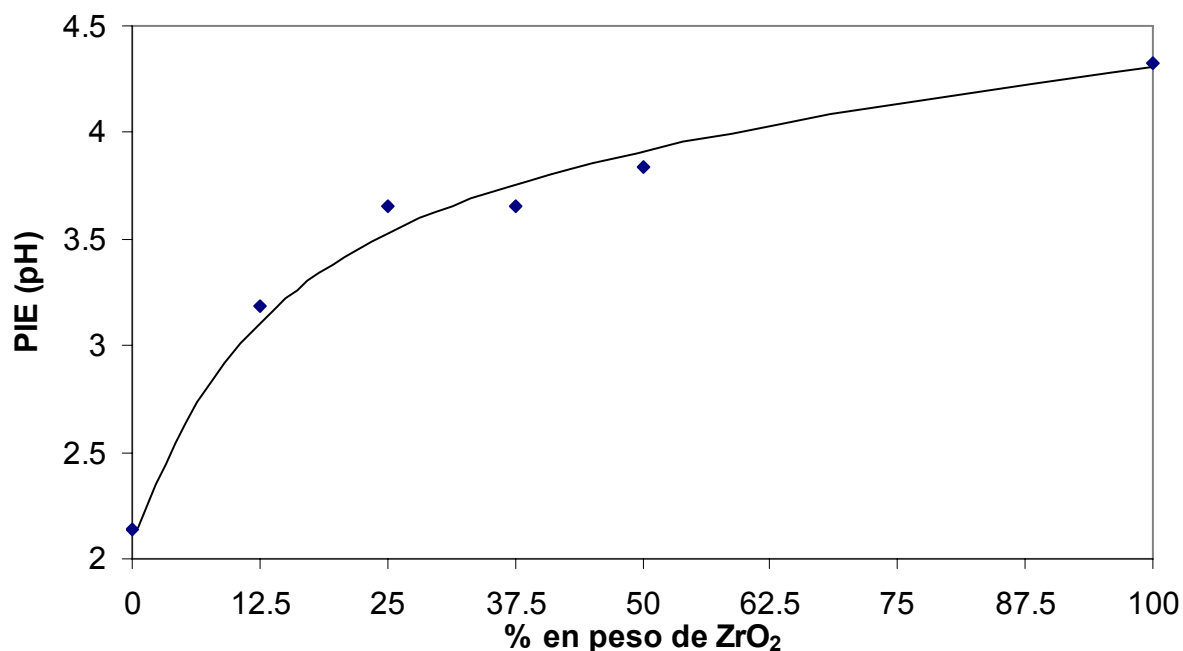


Figura 26. Gráfica de PIE en función del % en peso de ZrO_2 depositada en los soportes.

4.2 Catalizadores de Mo

Ahora se presentan las caracterizaciones hechas a los catalizadores de Mo. Estos catalizadores contienen 12.37 % en peso de MoO_3 y fueron elaborados a partir de los soportes modificados con diferentes cargas de zirconia y los soportes preparados como mezclas mecánicas.

4.2.1 Fisisorción de Nitrógeno: propiedades texturales

Las propiedades texturales de los catalizadores de Mo disminuyen conforme aumenta la cantidad de ZrO_2 presente en el soporte, tal como se muestra en la Tabla 4.6.

Dichas propiedades son menores a las obtenidas para los respectivos soportes iniciales, incluso son menores a lo esperado tomando en cuenta el incremento de la densidad del material. Esto indica que las especies de Mo se introducen dentro de los poros y pueden llegar a bloquearlos.

Tabla 4.6. Propiedades texturales de los catalizadores de Mo

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
Mo/SBA-15	601.5	82.1	0.85	55.1
Mo/Zr(12)SBA	500.4	60.1	0.68	70.7
Mo/Zr(25)SBA	411.3	47.3	0.56	60.6
Mo/Zr(37)SBA	327.8	37.8	0.42	60.1
Mo/Zr(50)SBA	201.7	21.1	0.23	52.4
Mo/ ZrO_2	54.1	2.3	0.22	146.0

Los catalizadores soportados en mezclas mecánicas también presentan una disminución en sus propiedades texturales, debido al incremento de la densidad del material (Tabla 4.7). Sin embargo, las propiedades texturales son intermedias entre las correspondientes a los catalizadores soportados en SBA-15, zirconia pura y son mayores a las observadas en los catalizadores Mo/Zr(X)SBA. El área BET del catalizador Mo/ZrO₂ no presenta cambios importantes con respecto a la zirconia pura.

Tabla 4.7. Propiedades texturales de los catalizadores de Mo preparados a partir de los soportes preparados como mezclas mecánicas.

Soporte	S_{BET} (m ² /g)	S_{μ} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)
Mo/SBA-15	601.5	82.1	0.85	55.1
Mo/Zr(25)SBA(m)	438.5	54.7	0.65	69.1
Mo/Zr(50)SBA(m)	308.8	35.1	0.52	69.2
Mo/ZrO ₂	54.1	2.3	0.22	146.0

4.2.2 Isotermas de fisisorción de N₂

La Figura 27 muestra que, tanto la forma de las isotermas de los soportes como su histéresis se mantienen aún después de añadir Mo al soporte. Pese a esto, la cantidad de nitrógeno adsorbido disminuyó, dicha reducción también se nota en las propiedades texturales específicas de la Tabla 4.7.

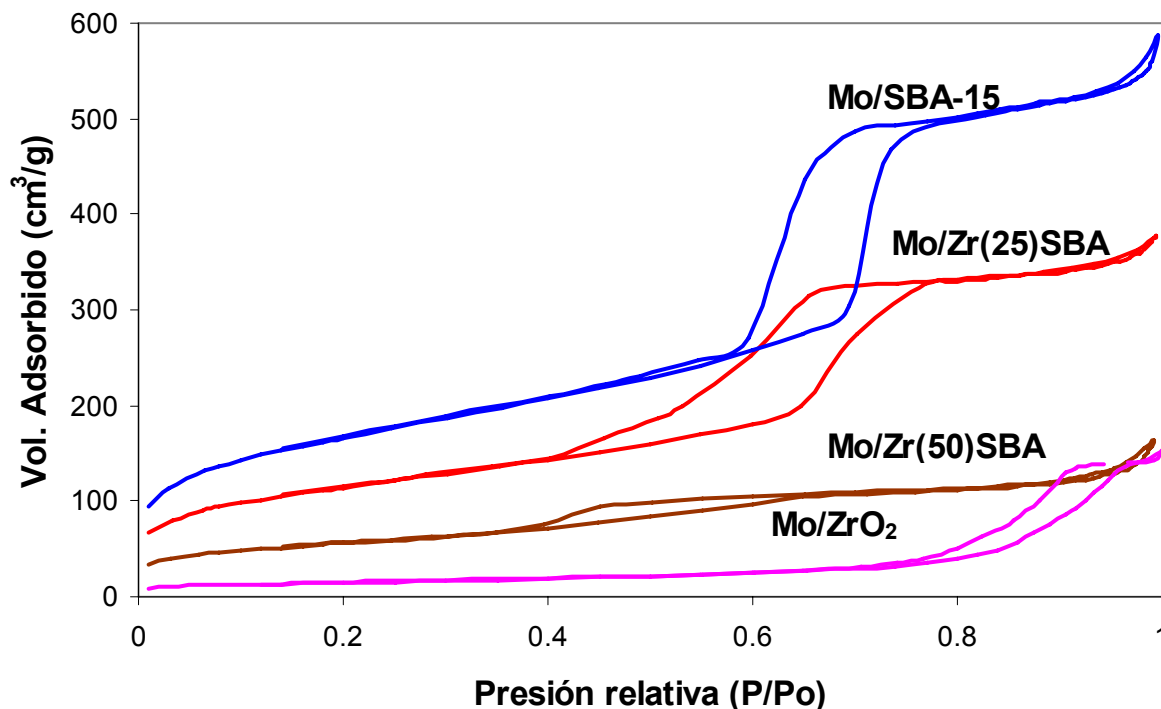


Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores de Mo elaborados a partir de soportes preparados por impregnación.

En la Figura 28 se aprecia que para los catalizadores de Mo soportados en mezclas mecánicas de SBA-15 y ZrO₂, existe un comportamiento similar al presentado por los catalizadores de Mo elaborados con materiales modificados por impregnación, es decir, tanto la forma de la isoterma como la histéresis se mantienen como en los sopores respectivos; sin embargo, el volumen adsorbido de nitrógeno es menor.

Pese a la presencia del Mo, en los catalizadores Mo/Zr(25)SBA(m) y Mo/Zr(50)SBA(m), se siguen observando claramente las zonas correspondientes al llenado de poros de la sílice y la zirconia.

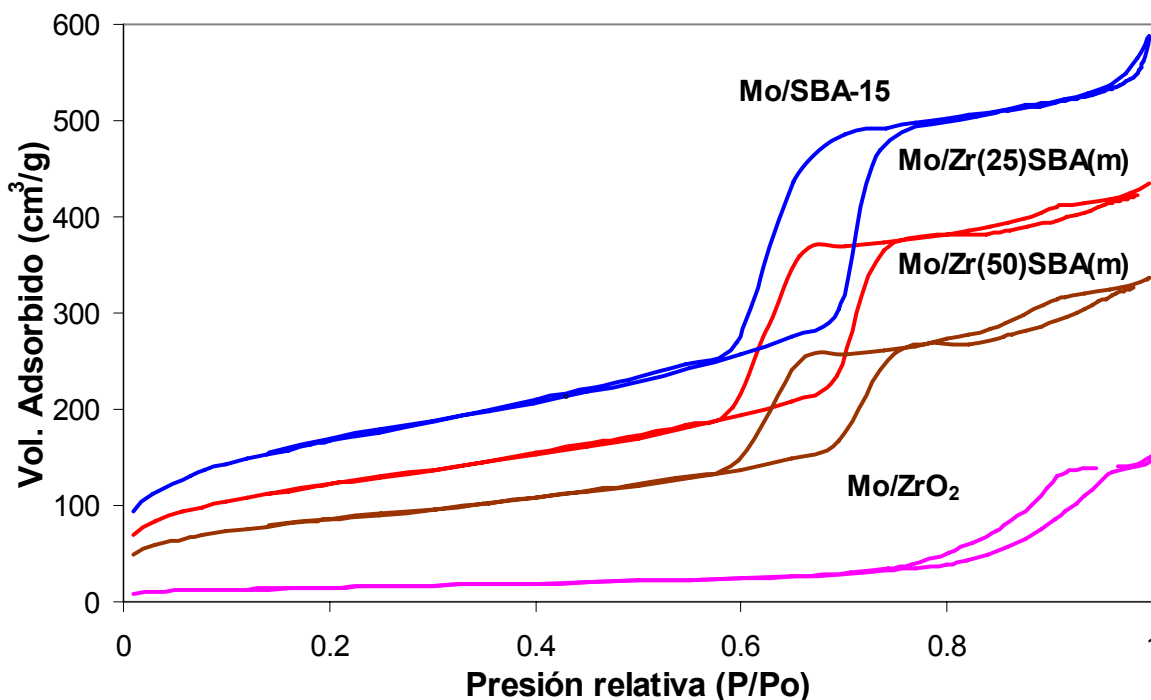


Figura 28. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para los catalizadores de Mo elaborados a partir de mezcla mecánica.

4.2.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos

En la Figura 29 se observa que, los catalizadores de Mo elaborados con los materiales SBA-15 modificados con zirconia por impregnación conservan una estructura de poros con ordenamiento hexagonal, esto a cargas menores de 50 % en peso de zirconia en el soporte.

Este comportamiento es similar al observado en los difractogramas de DRX de ángulos bajos de los soportes correspondientes, lo que indica que el ordenamiento de los poros en los catalizadores de Mo no está afectado debido a la aglomeración de los cristales de MoO_3 .

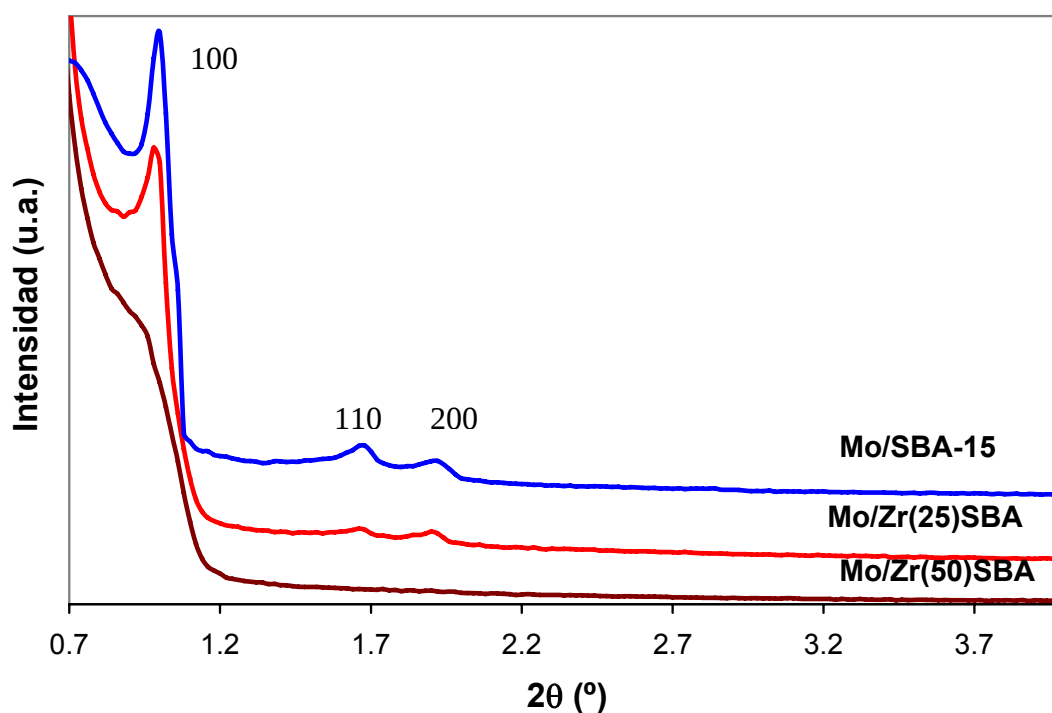


Figura 29. Resultados de DRX de ángulos bajos de los catalizadores de Mo elaborados a partir de soportes modificados por impregnación.

El difractograma de los catalizadores de Mo elaborados a partir de mezclas mecánicas (Figura 30), muestra que el ordenamiento hexagonal de los poros se conserva aún cuando la carga de zirconia aumenta en el soporte y la densidad cambia por la impregnación del MoO_3 .

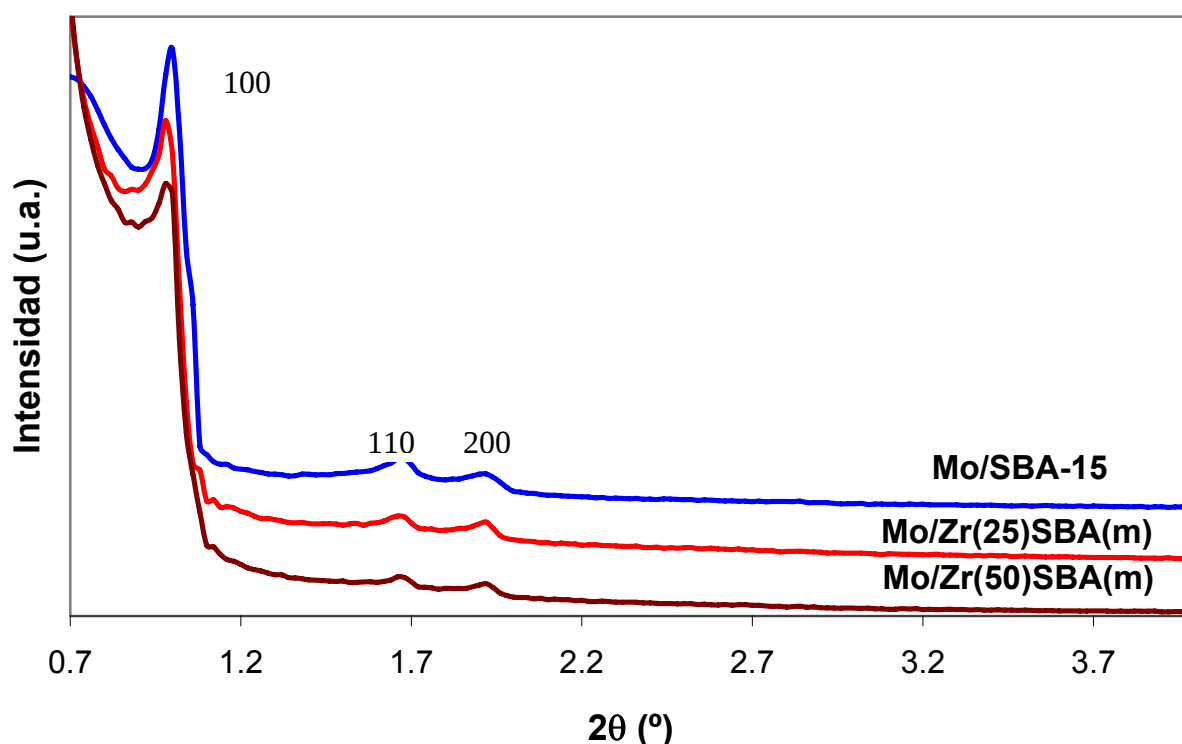


Figura 30. Resultados de DRX de ángulos bajos de los catalizadores de Mo elaborados a partir de mezclas mecánicas.

4.2.4 Difracción de rayos X de polvos

La Figura 31 muestra los difractogramas de los catalizadores de Mo soportados en los materiales modificados por impregnación. El catalizador Mo/SBA-15 presenta señales que corresponden al MoO_3 cristalino, mientras que en los demás catalizadores estas señales no se aprecian. En el catalizador de Mo/ZrO_2 aparecen únicamente las señales correspondientes a las fases cristalinas (tetragonal y monoclinica) de la zirconia pura.

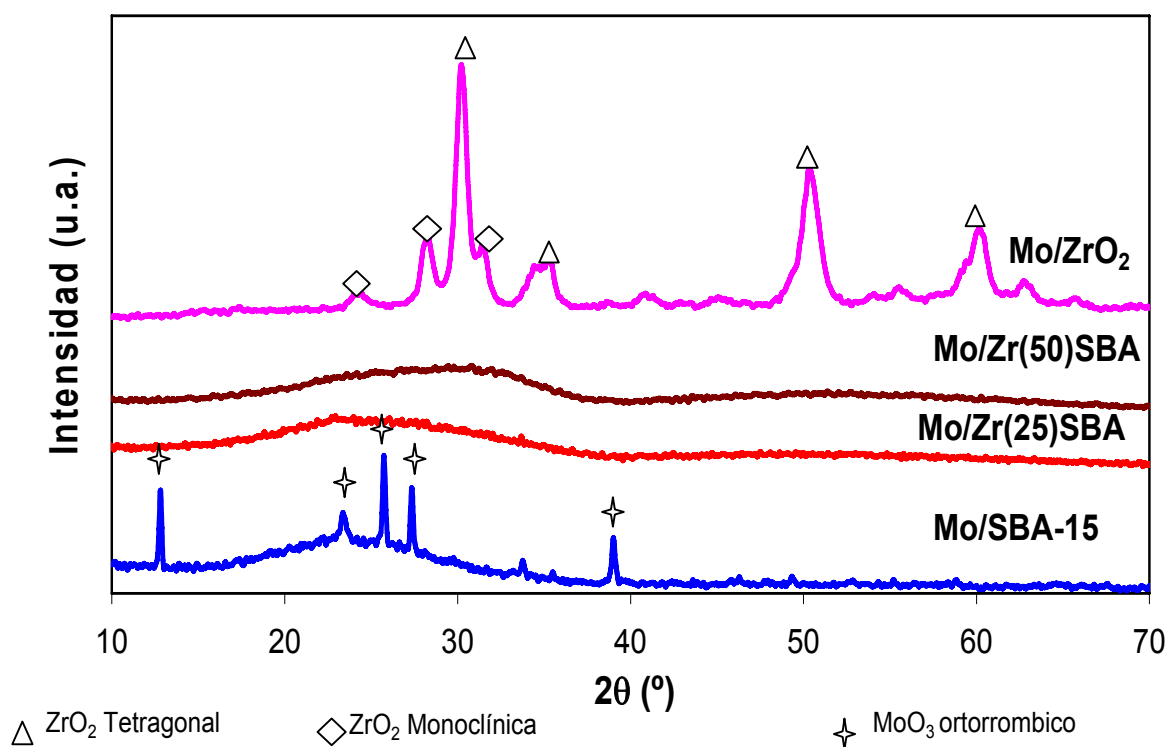


Figura 31. Resultados de DRX de polvos para los catalizadores de Mo elaborados a partir de soportes modificados por impregnación.

Los difractogramas correspondientes a los catalizadores de Mo elaborados a partir de mezclas mecánicas (Figura 32), muestran que las mezclas mecánicas no logran dispersar al MoO₃ como lo hacen los materiales impregnados.

Se aprecian señales de MoO₃ únicamente, en el catalizador soportado en SBA-15.

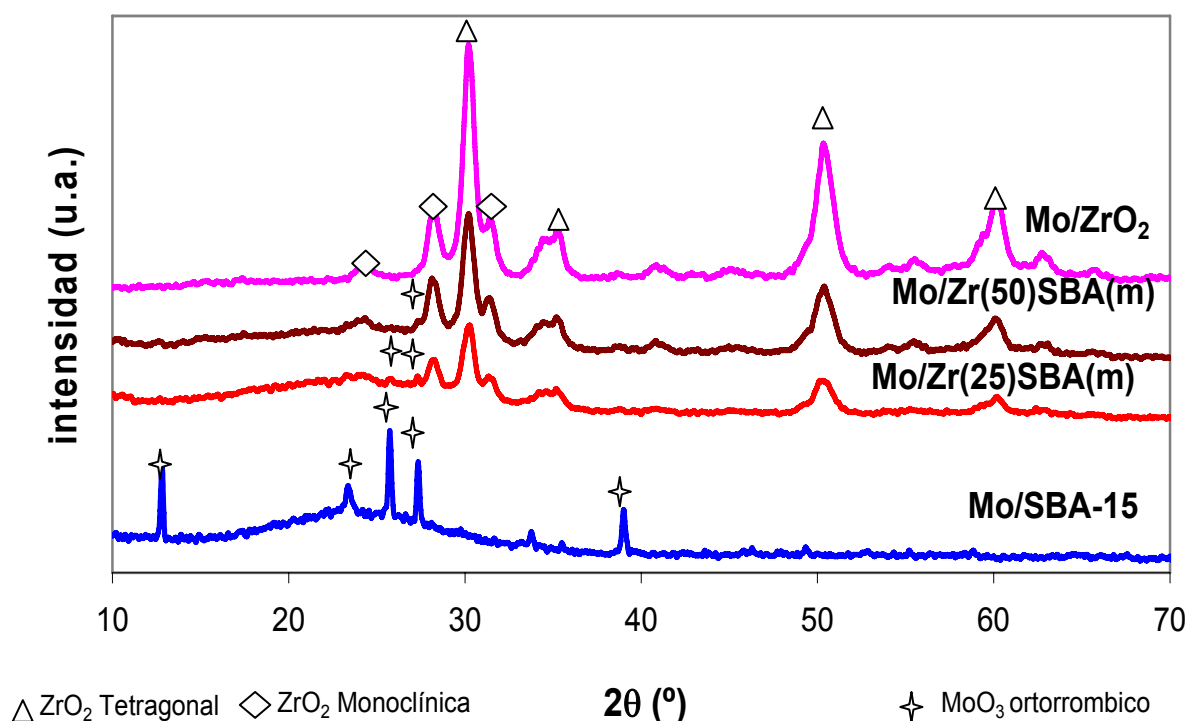


Figura 32. Resultados de DRX de polvos para los catalizadores de Mo elaborados a partir de mezclas mecánicas.

4.2.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible

Los espectros de DRS UV-Visible de los catalizadores de Mo preparados con materiales SBA-15 modificados con ZrO₂ por impregnación se muestran en la Figura 33. La posición de los máximos de las señales indican que las especies de Mo presentes están bien dispersas y que son mayoritariamente tetraédricas. Por otro lado, sobre SBA-15 se aprecian dos máximos de absorción lo que indica la presencia de Mo tetraédrico y octaédrico (en forma de MoO₃ cristalino).

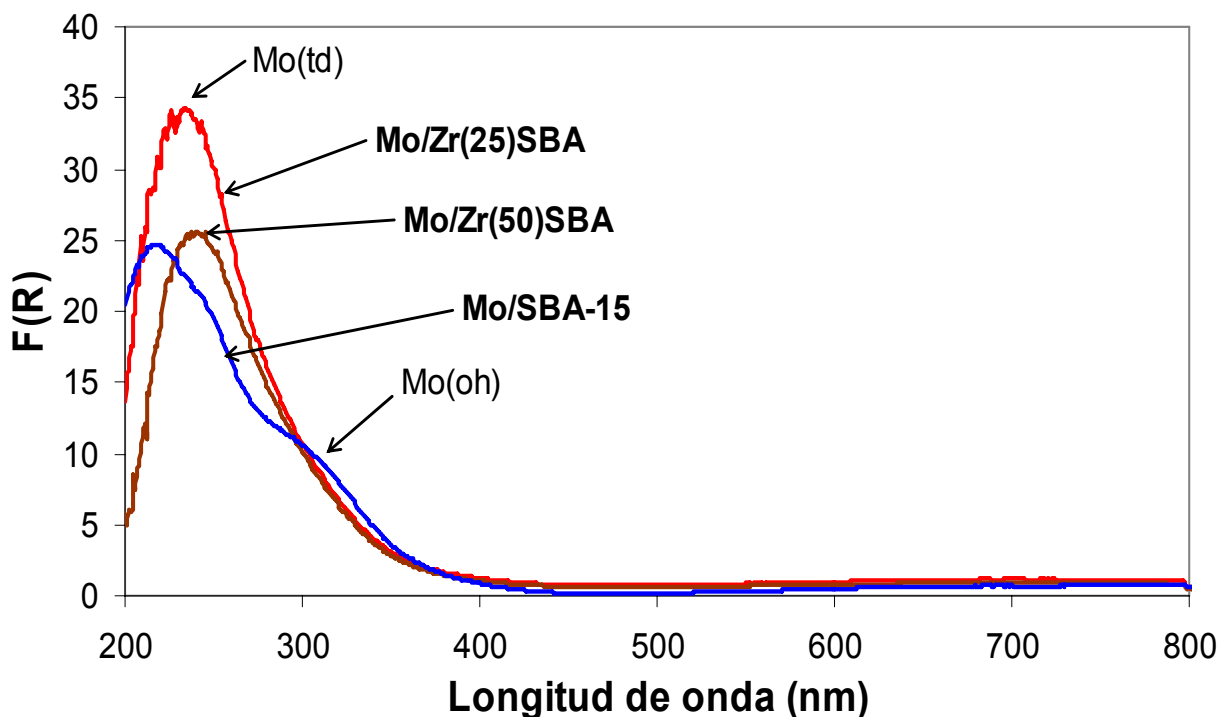


Figura 33. Espectros de reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores de Mo preparados a partir de soportes modificados por impregnación.

La energía de borde de los catalizadores de Mo soportados en Zr(X)SBA, se calculó con el método usado para los soportes. Los resultados obtenidos para dichos catalizadores se muestran en la Tabla 4.8. Se observa que las energías de borde de los catalizadores con cargas de ZrO_2 de 25 a 50 % en peso son muy cercanas entre sí. En general, se nota que la energía de borde crece con la carga de ZrO_2 , en el soporte, lo que refleja un incremento en la dispersión de las especies de Mo en estos catalizadores.

Tabla 4.8. Energía de borde (eV) de los catalizadores de Mo/Zr(X)SBA

Soporte	Energía de borde
Mo/SBA-15	3.31
Mo/Zr(12)SBA	3.40
Mo/Zr(25)SBA	3.55
Mo/Zr(37)SBA	3.60
Mo/Zr(50)SBA	3.66

La Figura 34 muestra los espectros obtenidos para los catalizadores de Mo soportados en mezclas mecánicas. Se nota que las bandas de absorción no son simétricas, sino que presentan un hombro a 300 nm. Esto se debe a que existe una importante presencia de especies aglomeradas de Mo octaédrico.

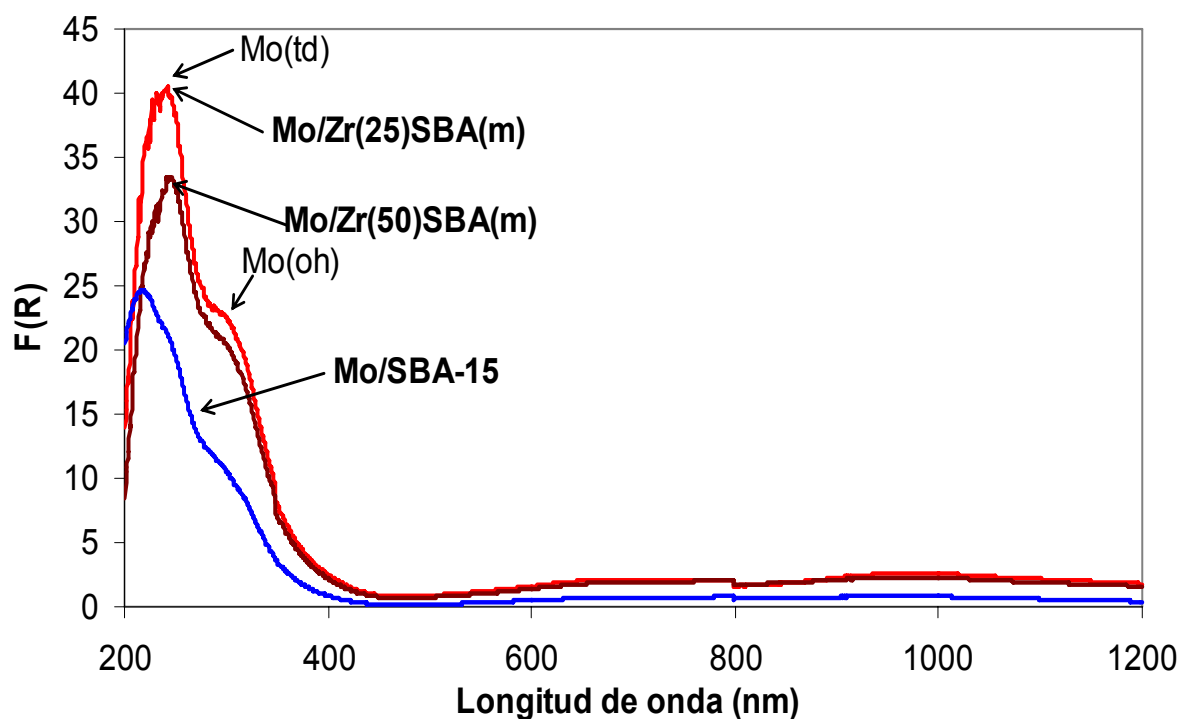


Figura 34. Espectros de reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores de Mo preparados a partir de mezclas mecánicas.

Los valores de energía de borde para los catalizadores de Mo, preparados con las mezclas mecánicas se muestran en la Tabla 4.9. Los valores obtenidos (3.18-3.11 eV) son característicos para muestras de MoO_3 cristalino.

Tabla 4.9. Energía de borde (eV) de los catalizadores de Mo, preparados a partir de soportes de mezclas mecánicas

Soporte	Energía de borde
Mo/Zr(25)SBA(m)	3.11
Mo/Zr(50)SBA(m)	3.18

4.3 Catalizadores de NiMo

En esta sección se presentan las caracterizaciones hechas a los catalizadores de NiMo. Los catalizadores de NiMo con 12 % en peso de MoO_3 y 3 % en peso de NiO, fueron elaborados a partir de los soportes SBA-15 modificados con diferentes cargas de zirconia por impregnación y las mezclas mecánicas.

4.3.1 Fisisorción de Nitrógeno: propiedades texturales

En la Tabla 4.10 se muestran las propiedades texturales de los catalizadores de NiMo preparados con los soportes modificados por impregnación.

Se ve que nuevamente las propiedades texturales disminuyen, aunque en este caso la disminución es menos drástica que después de la adición de MoO_3 probablemente debido a que la cantidad del promotor (NiO) impregnada es menor.

Tabla 4.10. Propiedades texturales de los catalizadores de NiMo/Zr(X)SBA.

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
NiMo/SBA-15	549.5	70.9	0.78	74.8
NiMo/Zr(12)SBA	458.7	45.2	0.66	70.8
NiMo/Zr(25)SBA	371.2	37.6	0.53	59.7
NiMo/Zr(37)SBA	313.3	21.4	0.42	59.7
NiMo/Zr(50)SBA	184.2	8.3	0.22	53.7
NiMo/ZrO ₂	58.3	1.1	0.21	146.8

También existe una disminución en las propiedades texturales de los catalizadores de NiMo preparados con los soportes de las mezclas mecánicas (Tabla 4.11).

Tabla 4.11. Propiedades texturales de los catalizadores de NiMo preparados a partir de mezclas mecánicas.

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
NiMo/SBA-15	549.5	70.9	0.78	74.8
NiMo/Zr(25)SBA(m)	398.2	37.7	0.59	69.7
NiMo/Zr(50)SBA(m)	281.1	30.1	0.47	68.9
NiMo/ZrO ₂	58.3	1.1	0.21	146.8

4.3.2 Isotermas de fisisorción de N₂

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ (Figuras 35 y 36) de los catalizadores de NiMo, conservan la forma de las isotermas y la histéresis de los soportes correspondientes. Se observa que el volumen de N₂ adsorbido por los catalizadores disminuye.

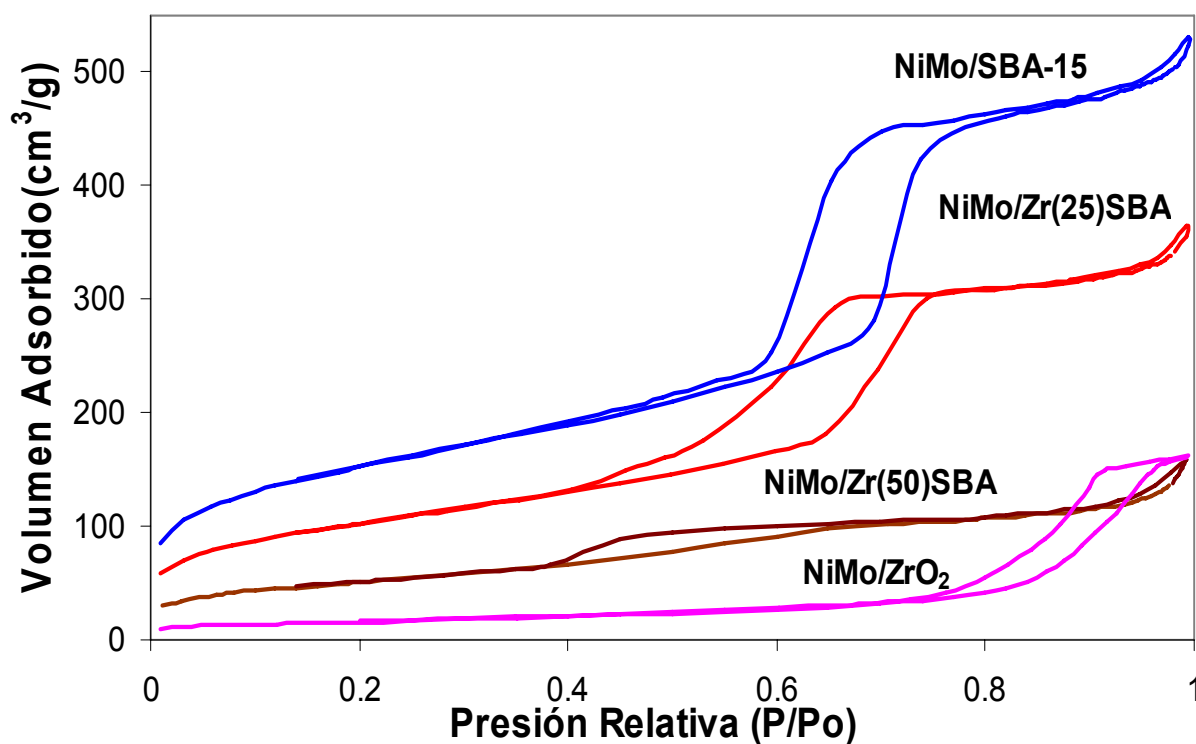


Figura 35. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores NiMo/Zr(X)SBA

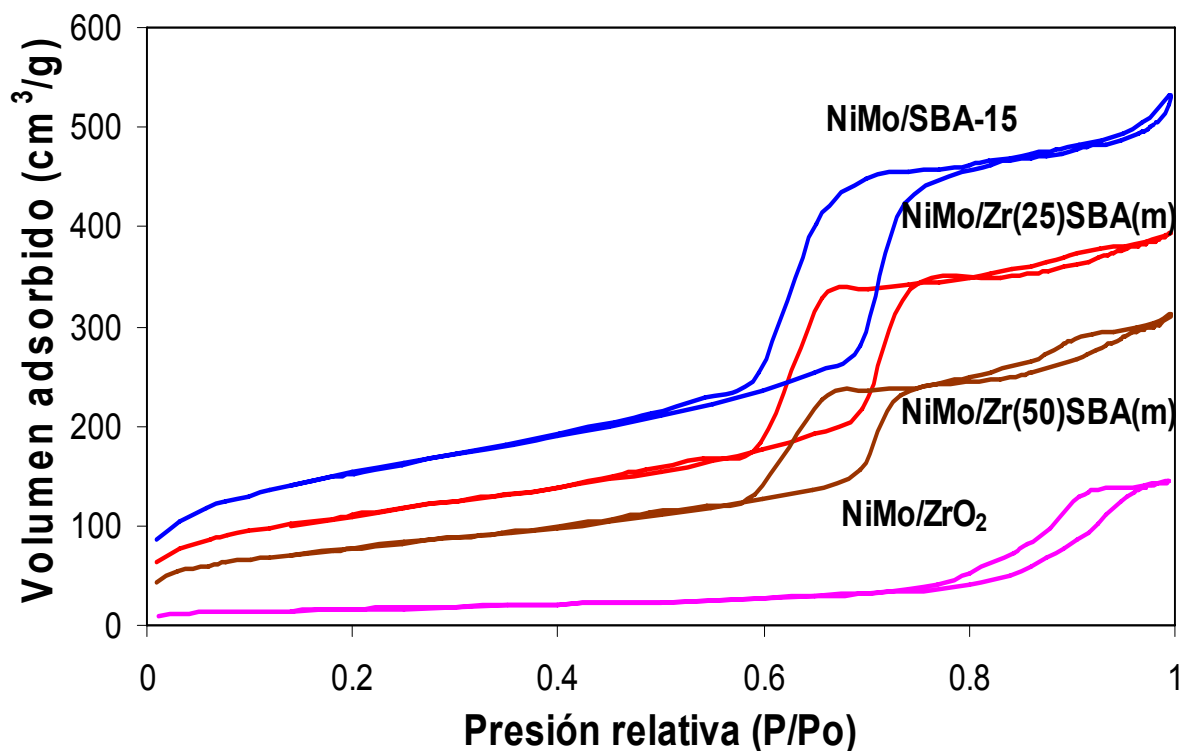


Figura 36. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores NiMo/Zr(X)SBA(m)

4.3.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos

Los difractogramas de rayos X de ángulos bajos (Figura 37) para los catalizadores de NiMo elaborados con los materiales modificados por impregnación, muestran que el ordenamiento hexagonal de los poros se mantiene a cargas menores de 50 % en peso de ZrO₂ en el soporte. La adición de níquel no tiene impacto en la estructura de los catalizadores.

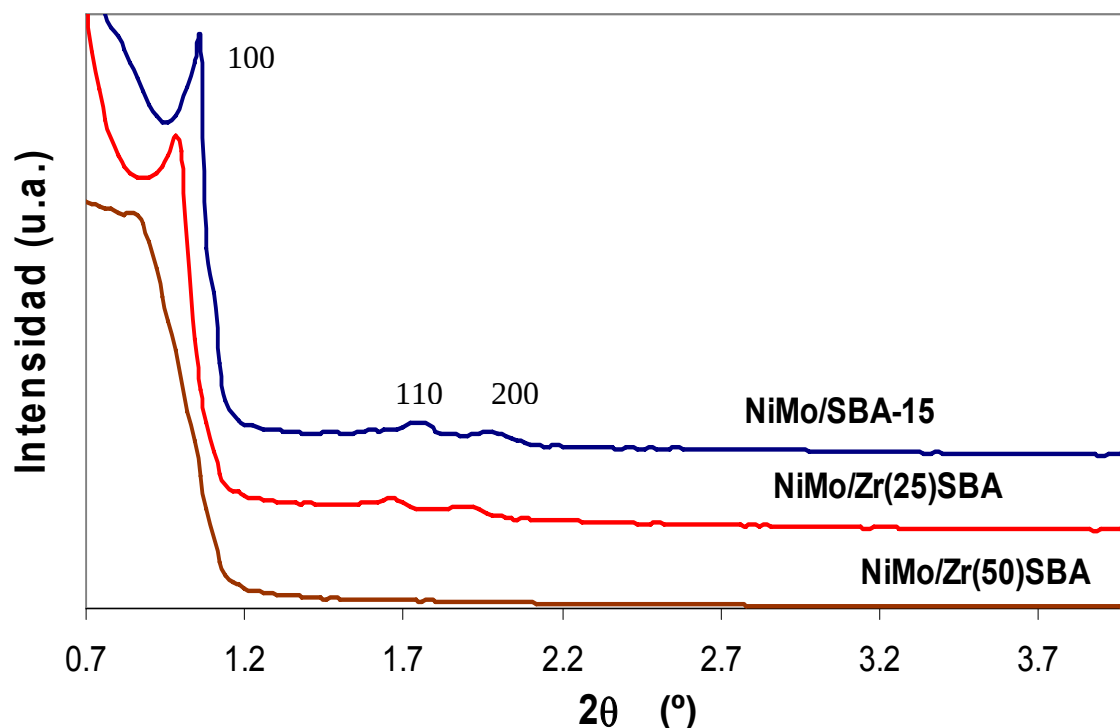


Figura 37. Resultados de DRX de ángulos bajos de los catalizadores NiMo/Zr(X)SBA

4.3.4 Difracción de rayos X de polvos

La Figura 38 muestra los difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores de NiMo preparados con el material modificado por impregnación.

Se puede observar que el catalizador NiMo/SBA-15 presenta señales de MoO_3 cristalino, aunque es notorio que la adición del níquel disminuye la intensidad de estas señales.

En el catalizador de NiMo/ZrO_2 , no se ve ninguna señal correspondiente al MoO_3 , pero si se observan las señales del ZrO_2 monoclínico y tetragonal. Además en ninguno de los catalizadores se detecta la presencia de NiO cristalino.

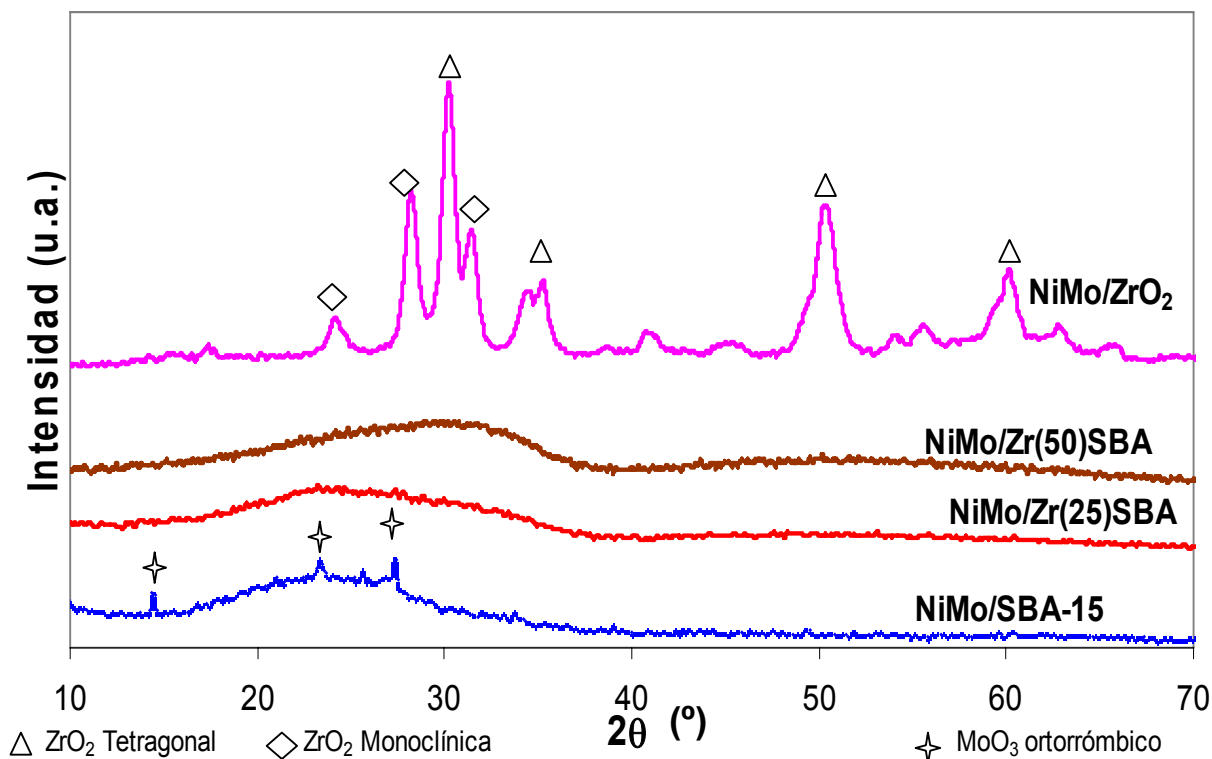


Figura 38. Resultados de DRX de polvos para los catalizadores de NiMo/Zr(X)SBA

Los difractogramas correspondientes a los catalizadores NiMo elaborados con las mezclas mecánicas (Figura 39), muestran que las señales de MoO_3 cristalino disminuyen o desaparecen con respecto al catalizador de Mo . Esto se debe a que el níquel dispersa las especies de Mo . También se observa que en ningún catalizador existe señal alguna de NiO cristalino.

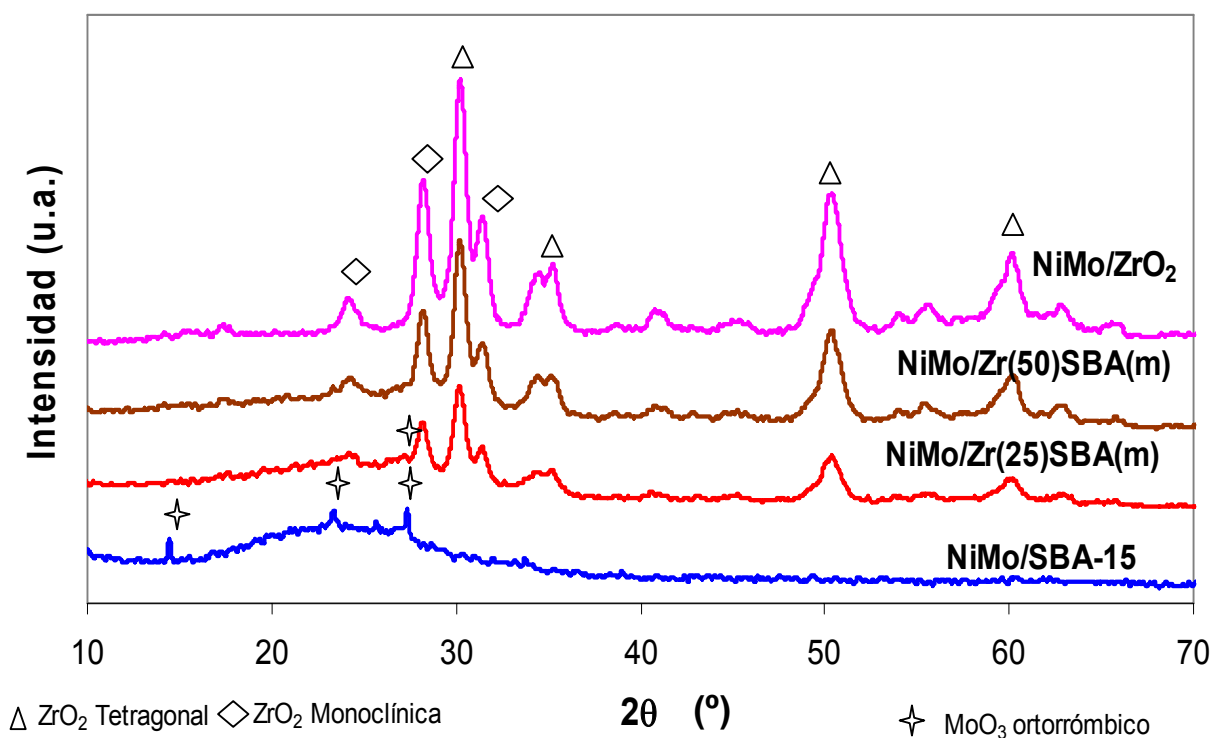


Figura 39. Resultados de DRX de polvos para los catalizadores NiMo/Zr(X)SBA(m)

4.3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible

En la Figura 40 se muestran los espectros de DRS UV-Visible de los catalizadores de NiMo/Zr(X)SBA. No hay un cambio significativo entre los catalizadores de Mo y de NiMo. Donde sí se nota un cambio es en el catalizador soportado en SBA-15 puro, la señal de absorción sufrió corrimiento a longitudes de onda menores con respecto al catalizador Mo/SBA-15. Además la señal es mas simétrica.

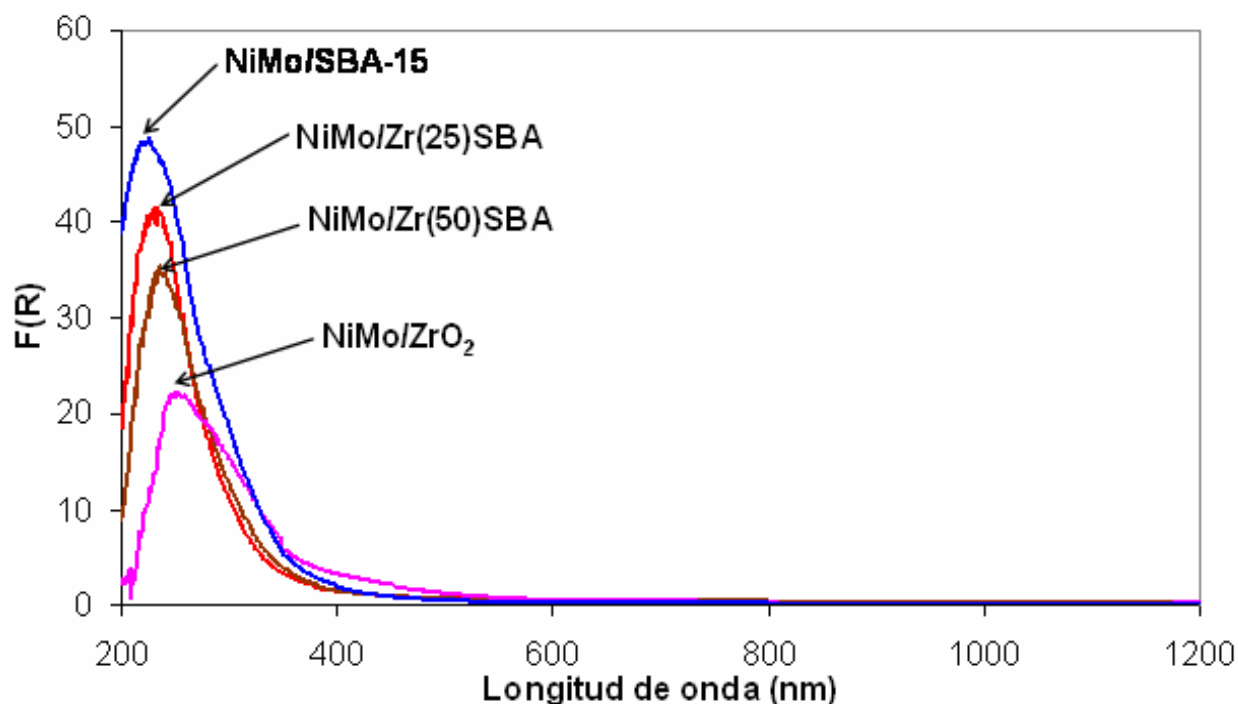


Figura 40. Espectros de reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores de NiMo/Zr(X)SBA

La energía de borde de los catalizadores de NiMo preparados a partir de materiales modificados por impregnación, se calculó con el método usado para los soportes y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Energía de borde (eV) de los catalizadores NiMo/Zr(X)SBA

Soporte	Energía de borde
NiMo/SBA-15	3.31
NiMo/Zr(12)SBA	3.51
NiMo/Zr(25)SBA	3.60
NiMo/Zr(37)SBA	3.64
NiMo/Zr(50)SBA	3.72
NiMo/ZrO ₂	3.36

Los valores de energía de borde de los catalizadores soportados en Zr(X)SBA corresponden a especies de Mo^{6+} muy bien dispersos. Cabe mencionar que los catalizadores NiMo soportados sobre óxidos puros (SBA-15 y ZrO_2) presentan valores de energía de borde de absorción menores (3.82 y 3.58 eV) lo que indica que las especies de Mo están más aglomeradas en estos soportes en comparación con Zr(X)SBA.

La Figura 41 muestra los espectros obtenidos para los catalizadores de NiMo preparados con soportes de mezcla mecánica. Se observa que el NiO mejoró la dispersión del molibdeno octaédrico y las señales que se pueden apreciar son más simétricas que en el caso de los catalizadores de Mo no promovidos.

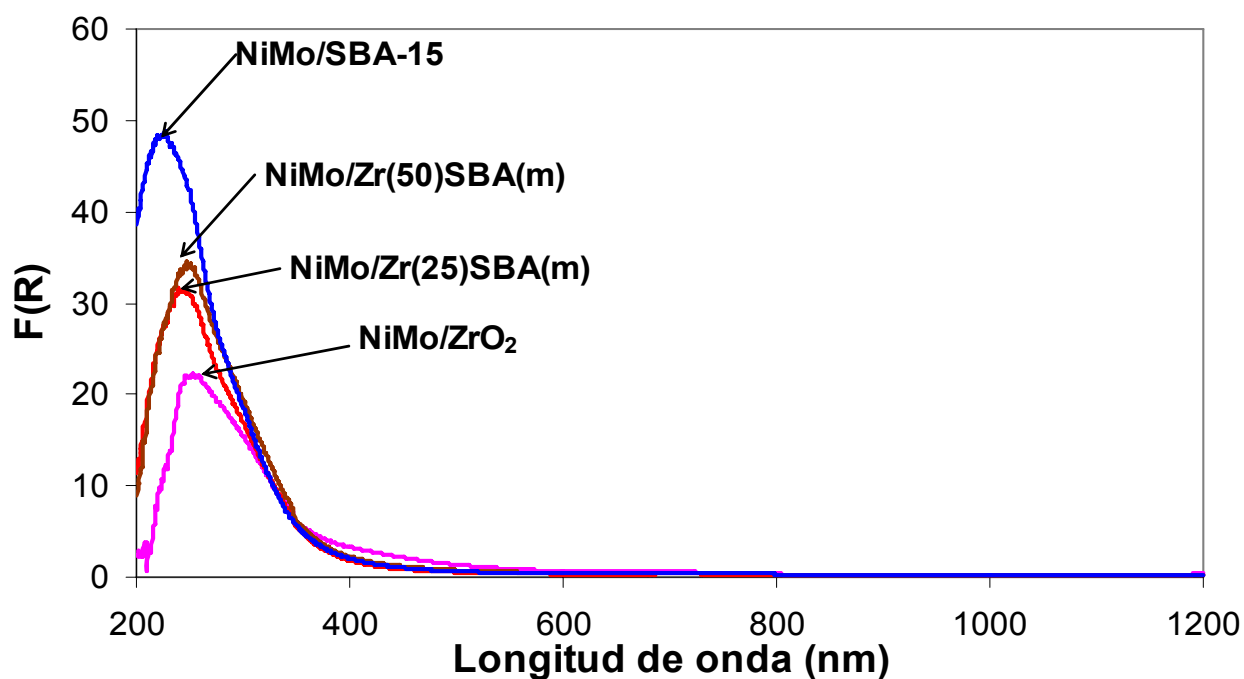


Figura 41. Espectros de reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores de NiMo/Zr(X)SBA(m)

Los valores de energía de borde para los catalizadores de NiMo preparados a partir de los soportes de mezclas mecánicas que se muestran en la Tabla 4.13 corresponden a las especies de Mo octaédrico aglomerado.

Tabla 4.13. Energía de borde (eV) de los catalizadores de NiMo preparados a partir de soportes de mezcla mecánica.

Soporte	Energía de borde
Mo/Zr(25)SBA(m)	3.3
Mo/Zr(50)SBA(m)	3.4

4.4 Actividad Catalítica en la reacción de HDS

Con el fin de evaluar la actividad de los catalizadores de NiMo se realizó la reacción de HDS de un diesel sintético preparado con 4,6-DMDBT y DBT.

4.4.1 Reacción de 4,6-DMDBT

Para los catalizadores de NiMo elaborados con soportes modificados por impregnación, la conversión del 4,6-DMDBT en función del tiempo se muestra en la Figura 42. En esta gráfica se puede apreciar que el catalizador que produce una mayor conversión del 4,6-DMDBT, después de ocho horas de reacción, es el NiMo/Zr(37)SBA, ya que alcanzó una conversión de 4,6-DMDBT del 92.1 %.

También se puede ver que para los catalizadores de NiMo soportados en óxidos puros la conversión que alcanzaron es menor.

El incremento en la actividad de los catalizadores soportados en materiales modificados por impregnación sigue esta secuencia: **NiMo/ZrO₂ < NiMo/SBA-15 < NiMo/Zr(25)SBA < NiMo/Zr(50)SBA < NiMo/Zr(37)SBA.**

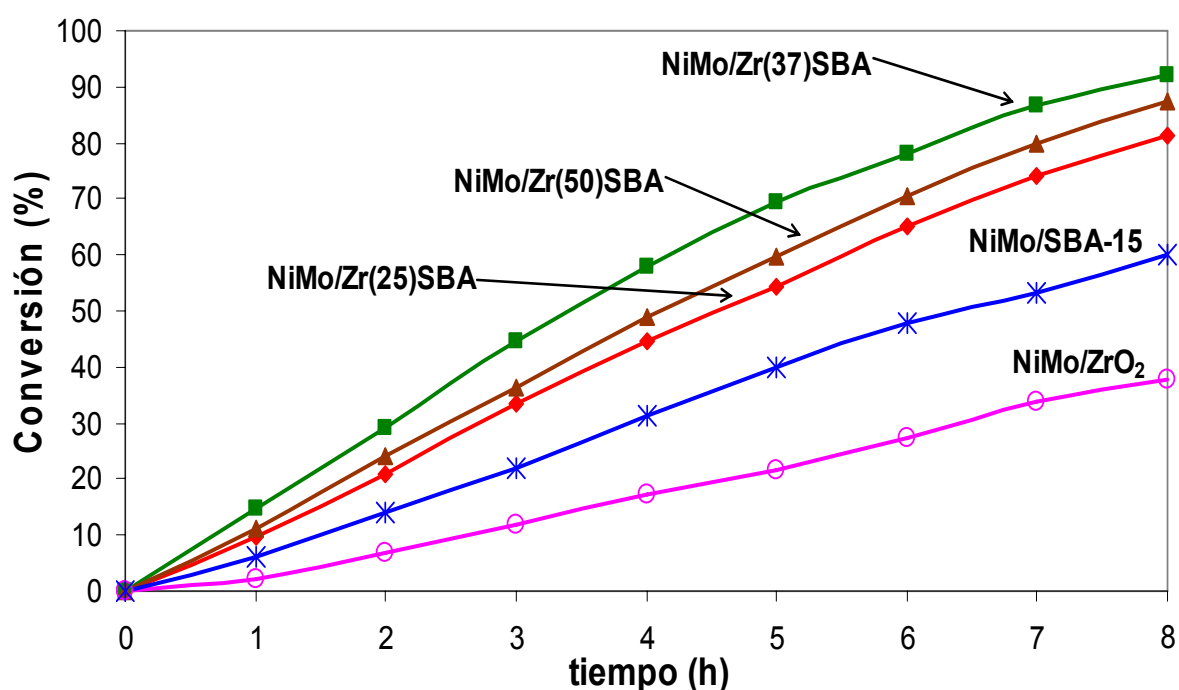


Figura 42. Conversiones de 4,6-DMDBT, obtenidas usando catalizadores NiMo/Zr(X)SBA

La Figura 43 muestra la conversión de DBT alcanzada por los catalizadores preparados con mezclas mecánicas. En este caso la conversión alcanzada usando catalizadores soportados en mezclas de SBA-15 y ZrO₂ fueron entre las obtenidas con NiMo/SBA y NiMoZrO₂.

La tendencia de la actividad fue la siguiente: $\text{NiMo/ZrO}_2 < \text{NiMo/Zr(50)SBA(m)} < \text{NiMo/Zr(25)SBA(m)} < \text{NiMo/SBA-15}$.

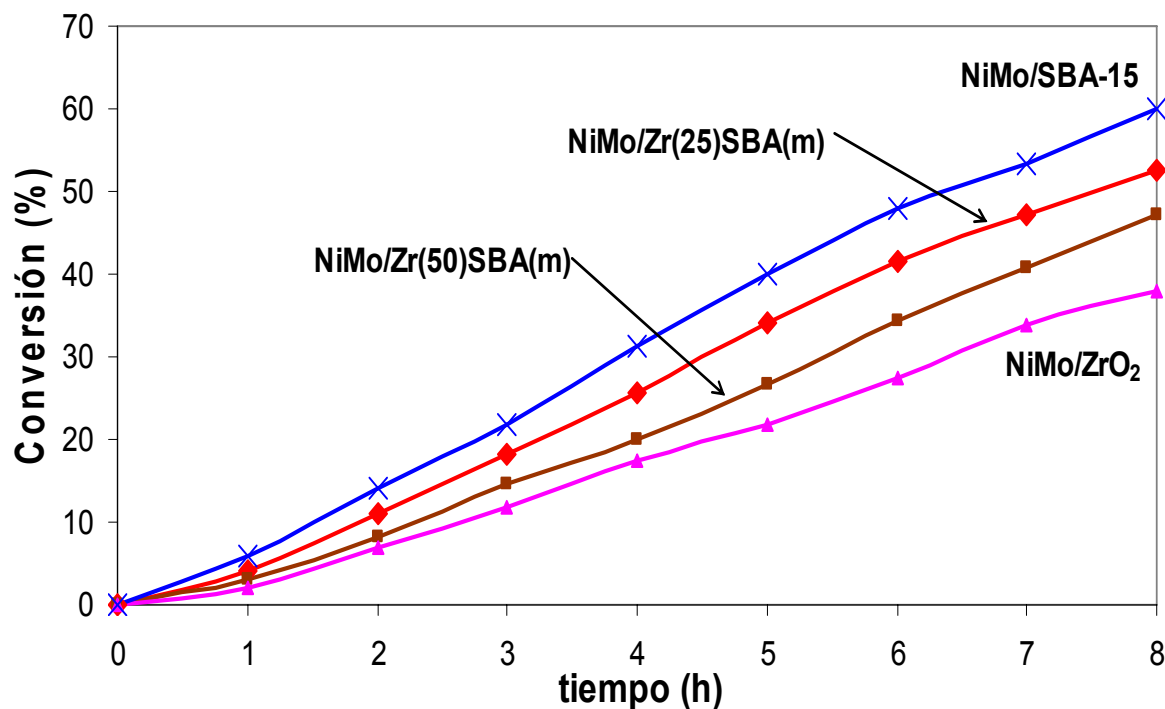


Figura 43. Conversiones de 4,6-DMDBT, obtenidas usando los catalizadores de NiMo preparados a partir de soportes de mezclas mecánicas.

4.4.2 Reacción de DBT

En la reacción de DBT el catalizador de NiMo preparado con un soporte modificado por impregnación que presentó la actividad catalítica más alta fue el NiMo/Zr(37)SBA y alcanzó una conversión del 96.5 % del DBT. Esto puede verse en la Figura 44, que muestra la conversión del DBT en función del tiempo.

Es apreciable que para la reacción de HDS de DBT el catalizador de NiMo/ZrO_2 , alcanzó una mayor conversión que el de NiMo/SBA-15 .

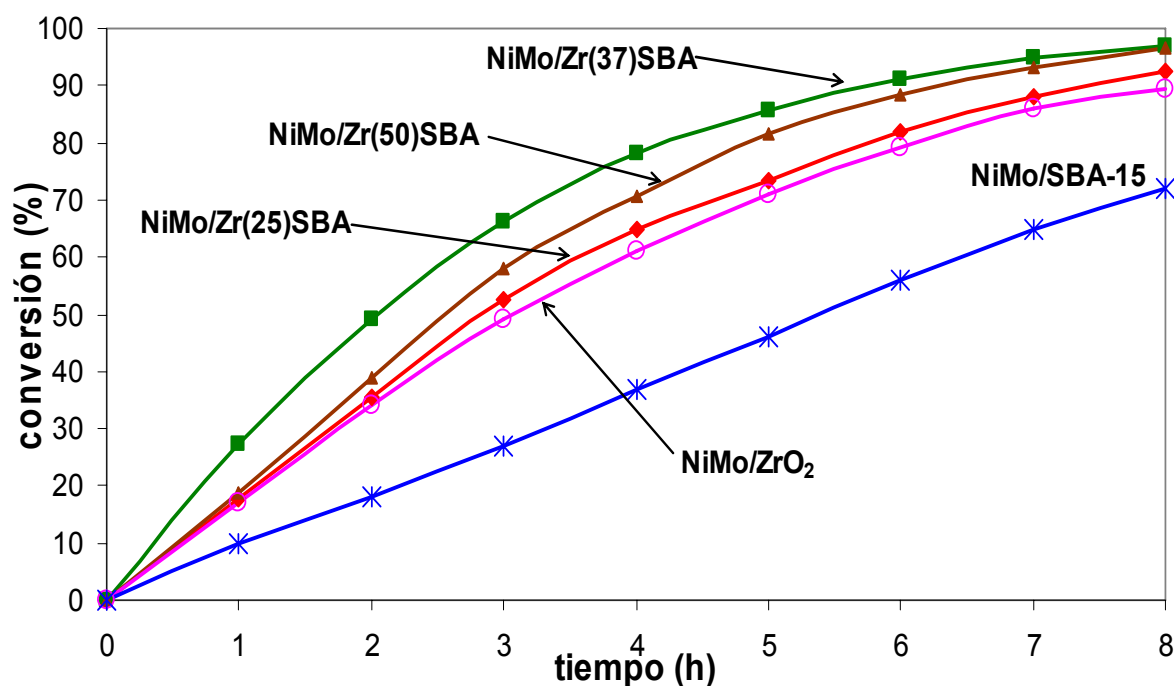


Figura 44. Conversiones de DBT, obtenidas usando los catalizadores de NiMo elaborados a partir de soportes modificados por impregnación.

En la Figura 45 se muestran las conversiones de DBT que alcanzaron los catalizadores soportados en mezclas mecánicas.

Aquí sucede algo similar a lo ocurrido en la reacción de 4,6-DMDBT, ya que la conversión del NiMo/ZrO_2 es mayor a la alcanzada por los catalizadores de NiMo/Zr(x)SBA(m) .

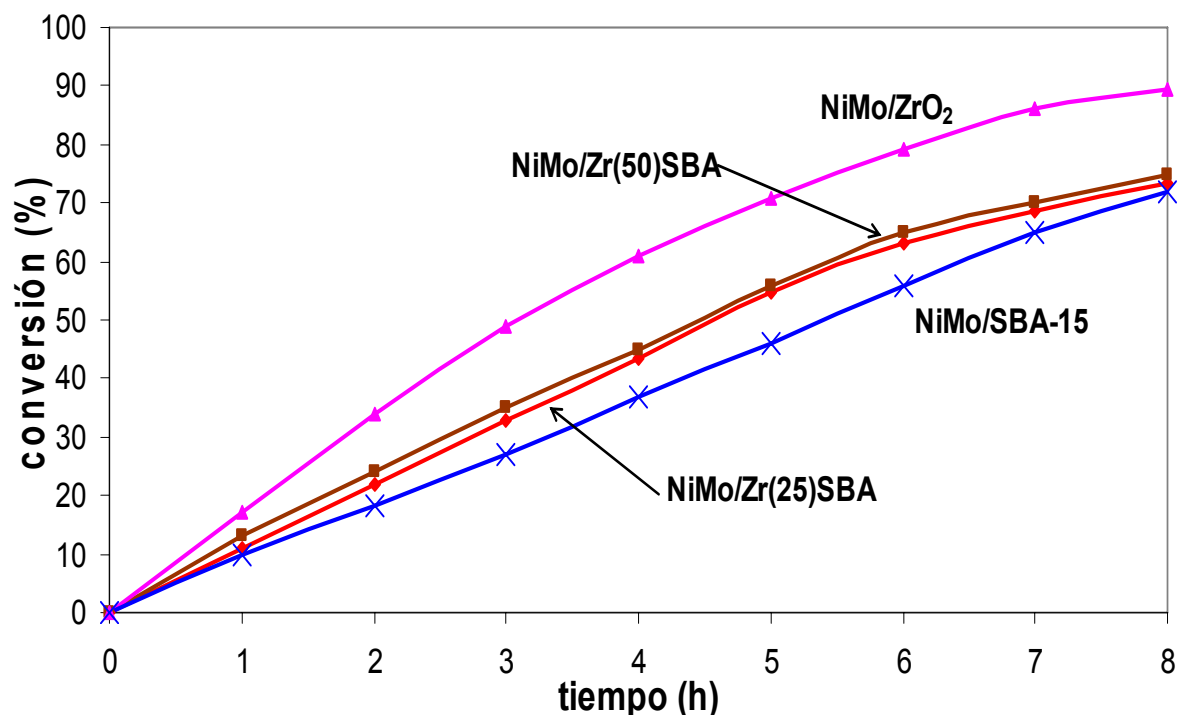


Figura 45. Conversiones de DBT, obtenidas usando los catalizadores de NiMo preparados a partir de soportes de mezclas mecánicas.

4.4.2 Relación de rutas HID/DSD

Se calculó la relación de rutas para las reacciones de HDS del 4,6-DMDBT y DBT cuyos esquemas de reacción se mostraron en las Figuras 4 y 5. Esta relación de las rutas que sigue la HDS nos da una idea de la selectividad de los catalizadores en cada reacción.

La Tabla 4.14 muestra la distribución de productos de HID/DSD obtenidas con los catalizadores NiMo/Zr(X)SBA, a un 30 % de conversión total del DBT y del 4,6-DMDBT. La relación de rutas HID/DSD del 4,6-DMDBT fue determinada como la relación de las cantidades obtenidas de (THDMDBT + HHDMDDBT + MCHT) / DMDF.

Tabla 4.14. Relación de rutas HID/DSD para los catalizadores modificados por impregnación en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

Catalizador	HID/DSD	
	4,6-DMDBT	DBT
NiMo/SBA-15	7.4	0.87
NiMo/Zr(25)SBA	9.9	0.90
NiMo/Zr(37)SBA	11.8	0.93
NiMo/Zr(50)SBA	9.4	0.90
NiMo/ZrO ₂	7.6	0.44

Con los valores reportados en la Tabla 4.14 se observa que, los catalizadores preparados a partir de soportes modificados por impregnación promueven claramente la ruta de hidrogenación para la reacción del 4,6-DMDBT, y para la reacción del DBT se observa una tendencia similar, aunque en este caso la ruta preferencial sigue siendo la de DSD.

Los catalizadores elaborados con soportes de mezclas mecánicas presentan valores bajos de la relación HID/DSD (Tabla 4.15). Lo que indica que su promoción a la ruta de HID es escasa. La relación de rutas HID/DSD del DBT fue determinada como la relación de las cantidades obtenidas de (THDBT + CHB) / DF

Tabla 4.15. Relación de rutas HID/DSD, para los catalizadores elaborados a partir de soportes de mezclas mecánicas en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

Catalizador	HID/DSD	
	4,6-DMDBT	DBT
NiMo/Zr(25)SBA(m)	2.7	0.85
NiMo/Zr(50)SBA(m)	0.94	0.66

5.- Discusión de resultados

Soportes

Las propiedades texturales de los soportes modificados por impregnación disminuyen más de lo esperado teóricamente conforme la carga de zirconia aumenta, lo cual se debe a que el ZrO_2 se introduce a los poros y puede llegar a taparlos. En cambio las propiedades texturales de las mezclas mecánicas son intermedias con respecto a los óxidos puros.

A pesar del bloqueo de los poros por las especies de zirconia, las características principales de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 se mantienen hasta un 37.5 % en peso de ZrO_2 y sólo a 50 % cambian, lo que quiere decir que la incorporación de ZrO_2 , produce bloqueos importantes sólo a cargas muy altas. Mientras que, en las mezclas mecánicas el ZrO_2 está afuera, ya que las isothermas resultantes son una mezcla de las isothermas de los óxidos puros. La comparación de dos series de soportes (Zr(X)SBA y Zr(X)SBA(m)) indica que la dispersión y localización de las especies de zirconia es diferente en ambos casos.

En la difracción de rayos X de ángulos bajos también se nota el bloqueo de los poros de SBA-15 a cargas altas de ZrO_2 , ya que en el soporte modificado con 50 % en peso de ZrO_2 , el ordenamiento de los poros ya no es evidente. Para los soportes de mezclas mecánicas las reflexiones se conservan a pesar de estar diluidos.

Además, los cristales de ZrO_2 en los soportes modificados por impregnación, son tan pequeños que la prueba de difracción de rayos X de polvos no los detecta. En caso de que existan, los cristales son de un tamaño menor a 50 Å. Para las mezclas mecánicas ocurre algo diferente: en estos soportes se aprecian señales de zirconia y se nota la dilución de la fase cristalina, puesto que la intensidad de las señales disminuye mientras la cantidad de SBA-15 en la mezcla mecánica se incrementa.

En DRS se observa que las energías de borde de todos los soportes SBA-15 modificados con ZrO_2 se disminuye ligeramente con el aumento de la carga de ZrO_2 , esto indica que las especies de zirconia crecen en tamaño con el aumento de la carga. Para las mezclas mecánicas la dilución de ZrO_2 también es observable por espectroscopia de reflectancia difusa en el UV-Visible. Pero básicamente, el ZrO_2 es el mismo y presenta prácticamente el mismo valor de la energía de borde de absorción en las mezclas mecánicas y en ZrO_2 puro.

Por otra parte, la caracterización del punto isoeléctrico muestra que al incorporar la zirconia en el SBA-15, el ZrO_2 recubre la superficie de sílice por lo que hay un área mucho mayor de zirconia que en el ZrO_2 puro o en las mezclas mecánicas de ZrO_2 y SBA-15.

Catalizadores Mo y NiMo

La incorporación de MoO_3 y NiO en los soportes no cambia las características de éstos, solamente disminuye las propiedades específicas por ser más densos. Esto se ve confirmado observando la forma de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 y en los difractogramas de difracción de rayos X de ángulos bajos. Aún así las propiedades de los catalizadores preparados a partir de los soportes modificados por impregnación son superiores a las de los catalizadores comerciales (los catalizadores comerciales de HDS tiene un área de alrededor de $200 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tanto en DRS de UV-Vis como en DRX de polvos, se nota que el Mo está aglomerado sobre el SBA-15, y en el ZrO_2 está tan disperso que no se observan señales de MoO_3 . En los materiales modificados, el área de ZrO_2 es muy grande y es mayoritaria (como se observa con los datos obtenidos por PIE), esto puede ser la razón de una muy buena dispersión de las especies depositadas de Mo.

En los catalizadores soportados en las mezclas mecánicas hay aglomeración de MoO_3 , lo que se ve en DRX de polvos y DRS UV-Vis, donde la energía de borde está muy cercana al valor del MoO_3 cristalino que es de 3 eV. Esta aglomeración es debida a que el MoO_3 se deposita sobre el SBA-15 cuya área es mayoritaria ($\approx 96\%$) en los soportes.

Por otro lado la adición de Ni provoca que el Mo se disperse aún más (DRX de polvos). Este efecto es notorio sólo en los materiales donde se encontraban especies cristalinas de MoO_3 , que son los catalizadores de Mo/SBA-15 y los catalizadores de Mo/Zr(X)SBA(m), para los cuales las señales disminuyen o desaparecen. Sin embargo en otros catalizadores el efecto de adición de Ni es similar, lo que se ve claramente en el aumento de energía de borde de absorción de los catalizadores de Mo después de incorporar el Ni (DRS).

Actividad catalítica

Se observa que en la HDS profunda, para convertir el DBT el ZrO_2 es mejor que el SBA-15, en tanto para el 4,6-DMDBT sucede un efecto diferente, es decir, el SBA-15 lo convierte mejor. Pero la unión de los dos óxidos en el sistema Zr(X)SBA optimiza la conversión de ambos reactivos. Este comportamiento es diferente al observado en un catalizador soportado sobre una mezcla mecánica.

El incremento en la actividad de los catalizadores soportados en materiales modificados por impregnación está relacionada con la alta distribución que presenta el Mo.

La actividad de los catalizadores para convertir 4,6-DMDBT está relacionada con su capacidad hidrogenante, puesto que, el catalizador que hidrogena más, es el más activo. El DBT presenta un equilibrio en las rutas, con excepción del catalizador soportado en ZrO_2 puro, en el cual el DBT se transforma por la ruta de la hidrogenolisis.

6.- Conclusiones

Basándose en los resultados encontrados por medio de las caracterizaciones y las pruebas de actividad catalítica, se pueden hacer las siguientes conclusiones:

- El método de incorporación de zirconia utilizado en el presente trabajo permite preparar soportes SBA-15 modificados con diferentes cargas de ZrO_2 evitando la aglomeración de zirconia y formación de fases cristalinas detectables por DRX de polvos. La metodología empleada permite incorporar cargas de ZrO_2 que varían en un amplio intervalo (12.5 a 50 % en peso de ZrO_2) y obtener soportes Zr(X)SBA , la superficie de los cuales en 65 % esta representada por zirconia.
- Por el método de impregnación utilizado, el ZrO_2 se introduce en los poros del SBA-15 y cambia sus propiedades texturales. Lo cual es un comportamiento distinto a lo observado en las mezclas mecánicas, donde la zirconia no se incorpora al SBA-15.

- La impregnación del MoO_3 y del NiO no altera significativamente la estructura de los soportes obtenidos por impregnación de ZrO_2 , lo que apunta a una buena dispersión de las especies metálicas depositadas sobre los soportes preparados.
- El efecto de adición de NiO sobre la dispersión de las especies oxidadas de Mo es más notorio para el soporte de sílice pura (SBA-15) que para los soportes modificados con ZrO_2 . Esto se debe probablemente al hecho de que la dispersión de Mo ya es buena sobre materiales Zr(X)SBA debido a la presencia de zirconia en el soporte. En contraste, el SBA-15 sin ZrO_2 es un soporte que requiere de la presencia del promotor para obtener una dispersión de las especies de Mo.
- Los catalizadores soportados en materiales SBA-15 modificados con ZrO_2 por impregnación, resultan ser mejores para la reacción de HDS de un diesel sintético, que aquellos que fueron soportados en los óxidos puros (SBA-15, ZrO_2) o una mezcla mecánica de ellos.
- Después de llevar a cabo las reacciones de HDS, se encontró que la carga óptima de zirconia en el soporte modificado por impregnación es de 37.5 % en peso.

- Para la reacción de HDS de ambas moléculas (DBT y 4,6-DMDBT), el catalizador mas activo resultó ser el mismo (NiMo/Zr(37)SBA), lo cual indica que este catalizador es adecuado para la reacción de HDS de moléculas refractarias y no refractarias.
- El catalizador más activo NiMo/Zr(37)SBA, presenta la mayor selectividad para la ruta de HID. Probablemente, esta es la razón por la cual es el catalizador más activo para la hidrodeshulfuración del 4,6-DMDBT.
- Se logró el objetivo de este trabajo de investigación, ya que se obtuvieron catalizadores con una alta actividad catalítica para HDS profunda.

7.- Bibliografía

- [1] C. Song, X. Ma, *Applied Catalysis B*, 41 (2003) 207-238.
- [2] H. Topsøe, B. Clausen, F. Massot editado por J. R. Anderson, M. Boudart, *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, Vol.11, Springer, Alemania, 1996.
- [3] *Instituto Mexicano del Petróleo*, www.imp.mx.
- [4] NOM-086-SEMARNAT-SENERT-SCFI-2005
- [5] C. Song, *Catalysis Today*, 86 (2003) 211-263
- [6] B.C.Gates, H. Topsøe, *Polyhedron*, 16 (1997) 3213.
- [7] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, et al., *Journal of Catalysis*, 210 (2002) 319-327
- [8] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, et al., *Science*, 279 (1998) 548-552
- [9] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, et al., *Journal of American Chem. Society*, 120 (1998) 6024-6036
- [10] O.Y. Gutiérrez Tinoco, *Nuevos materiales Ti- y Zr-SBA-15 preparados por injertado químico. Caracterización y aplicación en catalizadores de HDS*, Tesis de maestría en ingeniería, UNAM. 2005
- [11] D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Advances in Catalysis*, Vol. 42, Academia Press, Japan, 1998
- [12] M. Daage, R. Chianelli, *Journal of Catalysis*, 149 (1994) 414
- [13] H. Shimada, *Catalysis Today*, 86 (2003) 17
- [14] L. Vradman, M. V. Landau, M. Herskowitz, et al., *Journal of Catalysis*, 231 (2003) 163-175
- [15] X. Gao, J. L. G. Fierro, I. E. Wachs, *Langmuir*, 15 (1999) 3169.
- [16] S. Bej, S. K. Maity, U. T. Turaga, *Energy Fuels*, 18 (2004) 345
- [17] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, et al, *Journal of Catalysis*, 210 (2002) 319–327

- [18] E. Byambajav, Y. Ohtsuka, *Applied Catalysis A: General*, 252 (2003) 193–204
- [19] L. Vradman, M.V. Landau , D. Kantorovich, et al, *Microporous and Mesoporous Materials*, 79 (2005) 307-318
- [20] G. K. Chuah, S. H. Liu, S. Jaenicke, J. Li, *Microporous and Mesoporous Materials*, 39 (2000) 381-392
- [21] M. V. Landau, L. Vradman, X. Wang, L. Titelman, *Microporous and Mesoporous Materials*, 78 (2005) 117-129
- [22] J. M. Smith, *Ingeniería de la cinética química*, 3ª edición, Compañía editorial continental S.A. de C.V. , México, 1986.
- [23] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219
- [24] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5ª edición, editorial Mc Graw-Hill, España, 2001
- [25] J. P. Brunelle, *Pure and Applied Chemistry*, 50 (1978) 1211-1229
- [26] M. Vrinat, R. Baccud, D. Lauretti, et al., *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 570-577
- [27] R. S. Weber, *Journal of Catalysis*, 151 (1995) 470-474
- [28] M. E. Leal Gutiérrez, *Efecto de la incorporación de Al, Ti y Zr al soporte SBA-15 sobre el desempeño de catalizadores de NiW en reacciones de HDS y HDA*, Tesis de licenciatura, UNAM. 2007.
- [29] O.Y. Gutiérrez, G. A. Salcedo, T. Klimova, *Catalysis Today*, 116 (2006) 485-497
- [30] F. J. Lliambas, L. Bouyssieres, A. Lopez, *Applied Catalysis*, 65 (1990) 45-52

8.- Anexo

Anexo 1

Cálculo de las cantidades de las soluciones involucradas en los procedimientos experimentales.

Síntesis de SBA-15

Se usaron 4 g de Pluronic P123, 120 mL de solución de HCl 2M y 8.5 g de TEOS.

Para obtener las proporciones necesarias de H₂O y HCl concentrado, se uso la siguiente relación:

$$1.2L \left(\frac{2mol}{1L} \right) \left(\frac{36.45gHCl}{1molHCl} \right) \left(\frac{1mLHCl}{0.8432gHCl} \right) \left(\frac{100}{36.8} \right) = 28.2mL \quad \text{de} \quad HCl$$

concentrado en 91.8 mL de H₂O.

Impregnación de ZrO₂

Las cantidades de precursor de ZrO₂ utilizadas en este trabajo se calcularon utilizando la siguiente relación.

$$XgZrO_2 \left(\frac{1molZrO_2}{123.224gZrO_2} \right) \left(\frac{1molZr(nPrO)_4}{1molZrO_2} \right) \left(\frac{327.58gZr(nPrO)_4}{1molZr(nPrO)_4} \right)$$

$$\left(\frac{100}{70} \right) = \frac{YgZr(nPrO)_4}{(1-X)gSBA-15}$$

En donde:

X = Es la fracción de ZrO_2 que se desea obtener en el soporte

1-X = Es la fracción de sílice

Y= Son los gramos de precursor de zirconia que se debe utilizar

Síntesis de los catalizadores de Mo y NiMo

Los catalizadores de NiMo deben tener una proporción final de 12 % en peso de MoO_3 y 3 % en peso de NiO.

Para lograr éstas cargas, primero se debe sintetizar el catalizador de Mo, con un 12.37 % en peso de MoO_3 y 87.63 % en peso de soporte, la cantidad de precursor de MoO_3 utilizada se calculó con la siguiente relación:

$$1gSop \left(\frac{0.1237gMoO_3}{0.8763gSop} \right) \left(\frac{1molMoO_3}{143.94gMoO_3} \right) \left(\frac{1molHMA}{7molMoO_3} \right) \left(\frac{1235.9gHMA}{1molHMA} \right)$$

$$\left(\frac{100}{99} \right) = \frac{0.175gHMA}{gSop}$$

Y para que nuestro catalizador contenga las cantidades requeridas de MoO_3 y NiO , la cantidad de precursor nitrato de níquel se calculó con la siguiente relación:

$$1gCatMo \left(\frac{0.03gNiO}{0.97gCatMo} \right) \left(\frac{1molNiO}{74.7gNiO} \right) \left(\frac{1molNN}{1molNiO} \right) \left(\frac{290.81gNN}{1molNN} \right)$$

$$= \frac{0.1204gNN}{gCatMo}$$

Anexo 2

Medición del PIE

La medición del punto isoelectrico se realizó con ayuda de una escala presente en el equipo Zeta-Meter 3.0+, para lograr una medición se debe ajustar el equipo al tipo de escala que se requiere (dependiendo la velocidad de las partículas).

Se puede ajustar a escala completa o a un cuarto de escala, en ambos casos, la medición se inicia cuando la partícula llega a una primera línea de la escala y termina cuando la partícula toca la siguiente línea. Tal como se muestra en la Figura 46.

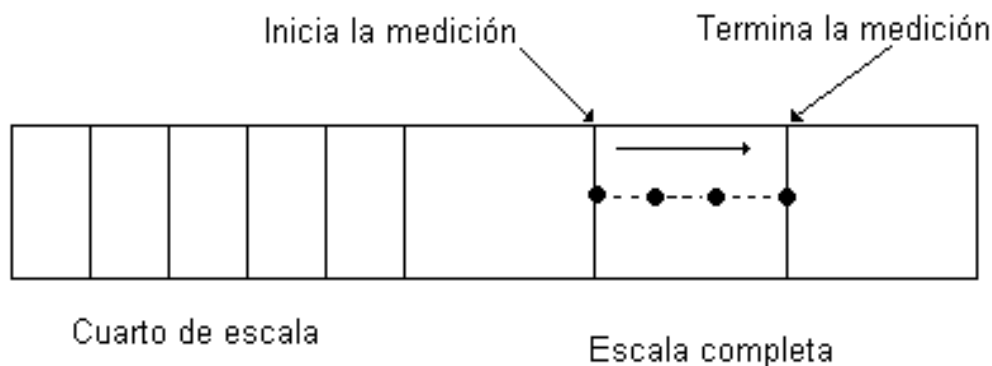


Figura 46. Escala del Zeta-Meter 3.0+

Anexo 3

Tarjetas de Join Comité of Powder Diffraction Standards (JCPDS).

ZrO₂ en la fase cristalina monoclinica, número: 13-0307.

13-0307						Wavelength= 1.5418									
ZrO2						d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Zirconium Oxide						5.036	6	1	0	0	1.321	6	1	0	4
						3.69	18	0	1	1	1.309	2	2	3	2
						3.63	14	1	1	0	1.298	2	2	1	3
Baddeleyite						3.157	100	1	1	1	1.269	2	4	0	0
						2.834	65	1	1	1	1.261	2	1	4	0
Rad.: CuKα λ: 1.5418	Filter: Ni	Beta	d-sp: Debye-S. 114.6			2.617	20	0	0	2					
Cut off: 12.0	Int.: Diffract.		I/cor.:			2.598	12	0	2	0					
Ref: Lewis, General Electric Co., ANP Dept., Cincinnati 15, Ohio, USA, Private Communication						2.538	14	2	0	0					
						2.488	4	1	0	2					
						2.328	6	0	2	1					
						2.285	2	2	1	0					
Sys.: Monoclinic			S.G.: P2 ₁ /c (14)			2.252	4	1	1	2					
a: 5.1477	b: 5.2030	c: 5.3156	A: 0.9894	C: 1.0216		2.213	14	2	1	1					
α:	β: 99.38	γ:	Z: 4	mp:		2.182	6	1	2	1					
Ref: Ibid.						2.015	8	1	1	2					
						1.989	8	2	1	1					
						1.845	18	0	2	2					
						1.818	12	2	2	0					
Dx: 5.827	Dm: 5.710	SS/FOM: F ₃₀ = 13/(0.053, 45)				1.801	12	1	2	2					
						1.780	6	2	2	1					
size: 2.13	η _{sp} : 2.19	sty: 2.20	Sign:-	2V: 3°		1.691	14	2	0	2					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.						1.656	14	0	1	3					
						1.640	8	1	3	0					
						1.608	8	2	1	2					
						1.591	4	1	3	1					
Color: Brown, colorless						1.581	4	2	2	2					
Chemical analysis (wt. %): Fe 0.055, C 0.04, Cr, Na 0.01 Hf, Mn, Ni, P, Ti, Zn <0.01 and traces of Li, S, V, W. Validated by calculated pattern 24-1165. Also called: zirconia, zirkite, C.D. Cell: a=5.316, b=5.203, c=5.148, β=99.38, a/b=1.0216, c/b=0.9894, S.G.=P2 ₁ /a(14). PSC: mP12. Deleted by 36-420 and 37-1484. Plus 34 lines to 0.8852. Optical data reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed..						1.541	10	3	0	2					
Structural reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed..						1.508	6	1	1	3					
						1.495	10	2	1	3					
						1.476	6	3	1	1					
						1.447	4	0	3	2					
						1.420	6	3	2	1					
						1.358	2	1	3	2					
						1.348	2	1	2	3					

ZrO₂ en la fase cristalina tetragonal, número: 14-0534.

14-0534		Wavelength= 1.5418					
(ZrO2)		d(A)	Int	h	k	l	
Zirconium Oxide		2.949	100	1	1	1	
		2.584	20	0	0	2	
		2.542	60	2	0	0	
		1.804	100	2	2	0	
		1.551	40	1	1	3	
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp:		1.535	80	3	1	1	
Cut off: Int.: Estimation I/cor.: -		1.474	40	2	2	2	
Ref: Komissarova, Simanov, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 5, 687 (1960)		1.291	40	0	0	4	
		1.270	60	4	0	0	
Sys.: Tetragonal		S.G.:					
a: 5.09	b:	c: 5.18	A:	C: 1.0177			
α:	β:	γ:	Z:	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx:		Dm:	SS/FOM: F _g = 2/(0.143, 32)				
CAS #: 1314-23-4. Deleted by 27-997. Mwt: 123.22.							
Volume[CD]: 134.20.							



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

MoO₃ en la fase cristalina ortorrómbica, número: 35-609.

35-609		C		
MoO ₃		d Å	Int	hkl
Molybdenum Oxide		6.921	36	020
Molybdenum Oxide		3.808	77	110
		3.464	38	040
		3.440	31	120
		3.259	100	021
Rad. CuKα λ: 1.540598 Filter d-sp Calculated		3.008	7	130
Cut off 22.1 Int. Calculated I/cor.		2.703	15	101
Ref. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 20 118 (1964)		2.653	26	111
Sys. Orthorhombic S.G. Pbam (62)		2.608	3	140
a 3.9630 b 13.856 c 3.6966 A 0.2860 C 0.2668		2.5267	7	041
α β γ Z 4		2.3329	8	131
Ref. Ibid.		2.3088	21	060
D ₁ 4.710 D ₂ mp		2.2707	13	150
		2.1311	7	141
This pattern is calculated from published crystal structure data of Kihlborg, L., Ark. Kemi, 21, 357 (1963). CAS# 1313-27-5. The peak intensities differ from those on PDF card 5-508, especially at hkl's 0 4 0, and 0 6 0. 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 and c = 3.6964) that were used by Kihlborg (op. cit.) in his structure determination were altered to make them consistent with the revised value of lambda (CuKα) = 1.540598. Ilcorundum (calculated) = 4.80, for the scale reflection hkl = 0 2 1. F ₅₀ = 127.7(0.007,34)		1.9952	2	160
		1.9812	8	200
		1.9585	12	061
		1.9349	1	151
		1.9051	1	220
		1.8483	15	002
		1.8206	9	230
		1.7860	2	022
		1.7705	2	170
		1.7559	4	161
		1.7324	13	211
		1.7203	2	240
		1.6932	5	221
		1.6626	10	112
		1.6301	9	042
		1.6285	9	122
		1.5969	12	171
		1.5869	3	180
		1.5745	2	132
		1.5682	11	081
		1.5079	1	142
		1.5039	3	260
		1.4776	10	251
		1.4585	1	181
		1.4432	7	062
		1.4337	8	152
		1.4004	4	270
		1.3931	1	261
		1.3854	3	0100
		1.3558	1	162
		1.3518	3	202
		1.3453	3	212
		1.3380	1	191
		1.3096	1	271
		1.2975	8	232
		1.2788	1	172
See following card				

© JCPDS 1985

654