

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

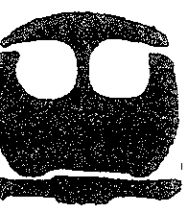
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE
CATALIZADORES SOBRE Zr-MCM-41 EN
REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO"

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)

P R E S E N T A :
VERONICA GONZALEZ PEÑA



MEXICO, D. F.

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

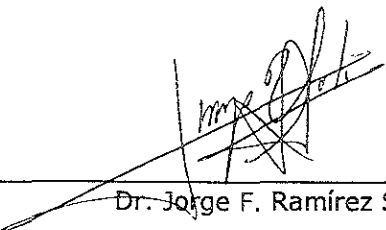
Jurado:

Presidente: Dr. Rafael Herrera Nájera.
Primer Vocal: Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva.
Secretario: Dra. Julia Aguilar Pliego.
Primer Suplente: Dra. Tessy M. López Goerne.
Segundo Suplente: M. en C. Horacio González Rodríguez.

Lugar donde se desarrolló el tema:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema:



Dr. Jorge F. Ramírez Solís.

Sustentante:



I.Q. Verónica González Peña.

"Más importante que encontrar el camino es tener en quién pensar mientras se busca"

A DIOS: Gracias por no dejarme de demostrar ni un momento tu amor.

A MIS PAPÁS: Porque gracias a ellos soy.

A MIS HERMANOS: Por su cariño y compañía.

A MI FAMILIA Y AMIGOS: Por el sincero apoyo y amor que siempre me han demostrado.

AL ING. CARLOS GALDEANO: Por su amistad y por enseñarme que no hay nada imposible.

AL Dr. JORGE RAMÍREZ: Por dejarme aprender de él.

A LA FQ Y A LA UNAM: Aún me queda mucho que darles.

AGRADECIMIENTOS

Por que no importa dónde, sino con quién, les agradezco infinitamente su apoyo, amistad y buena disposición:

Al H. Jurado: por sus comentarios y apoyo en la conclusión de este trabajo.

A mis amigos de la Maestría en Ingeniería Química: Esther, Vero, Tony, Juan Pablo, Edgar, Bernardo, Seiene y Manuel, que me regalaron su amistad y momentos maravillosos.

A mis amigos de la UNICAT: Roberto, Sergio, Pablo, Norma, Angel, Marco, Aída, Marce, Luis Carlos, Juan R., Juan M., Edgar, Gaby, Gabriel, Rodolfo, Laura, Horacio, Ivan, Yadira, Javier, Triny, Merced, Rogelio, Mario, Dora, Alan, Azeneth y Ricardo, que no solo hicieron mi estancia más agradable y divertida, sino que además me ofrecieron su valiosa amistad.

Al grupo de investigadores de la UNICAT: Dr. Luis Cedeño, M.I. Rogelio Cuevas, Dra. Tatiana Klímova, Ing. Perla Castillo, M.I. Horacio González, M.I. Aída Gutiérrez y Dr. Adrián Benítez (†), que me permitieron aprender de ellos química y humanidad.

Al Sr. Guillermo Costilla (UNICAT): por todo el apoyo técnico y moral.

A la Ing. Leticia Baños (IIM): por su valiosa colaboración en la caracterización con Rayos X.

Al Ing. Atilano Gutiérrez (UAM-I): por las pruebas de ^{29}Si NMR CP-MAS.

A la M.I. Aída Gutiérrez (UNICAT): por su ayuda en la caracterización por infrarrojo, Raman y DRS UV-VIS.

A la Dr. Norah Barba (FO): por facilitarnos su equipo de DRS UV-VIS.

A la M.I. Dora Solís (UNICAT): por su ayuda en la medición de puntos isoeléctricos.

A la Dra. Carmen Duran (FO): por facilitarnos su equipo de análisis elemental.

Al O. Ivan Puente Lee (USAI): por su valiosa colaboración en la realización de la microscopía.

Al Laboratorio de Microscopía (IFUNAM): Fis. Roberto Hernández Reyes, Tec. Pedro Mexia Hernández, Lab. Carlos Flores Morales y al Dr. José Reyes Gasga, gracias por dejarme aprender tanto.

A los M.I. Rogelio Cuevas y M.I. Horacio González (UNICAT): por su enorme colaboración en las pruebas de actividad catalítica.

Al Ing. Alejandro Íñiguez (FO): por su amistad y apoyo constante.

Al Dr. Jesús Guzmán (FO): por su guía y ayuda.

Al Depto. De Control Escolar (PgFO): Male, Paty, Marcos y Susy, gracias por ser tan humanos.

Agradezco de manera particular el apoyo económico de:

CONACyT
Proyecto FIES 95F-138-III
Fundación UNAM, AC

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1 Síntesis de Materiales Mesoporosos Ordenados.....	4
2.1.1 Cristales Líquidos.....	4
2.1.2 Mecanismo de Estructuración de las Mesofases.....	7
2.1.3 Efecto del Surfactante en la Síntesis de Materiales Mesoporosos Ordenados.....	10
2.1.4 Síntesis de Mallas Moleculares Mesoporosas con Elementos Diferentes.....	14
2.2 Uso de los Materiales MCM-41 en Hidrotratamiento.....	17
2.2.1 Reacciones de Hidrotratamiento.....	17
2.2.2 Catalizadores de Hidrotratamiento.....	19
2.3 Conclusiones.....	20
3. Objetivos.....	21
4. Desarrollo Experimental.....	22
4.1 Síntesis del Material Mesoporoso Ordenado Zr-MCM-41.....	22
4.1.1 Importancia del ZrO_2 en la Catálisis Heterogénea.....	22
4.1.2 Método de Síntesis.....	25
4.1.3 Justificación del Método de Síntesis.....	27
4.2 Preparación de Catalizadores con Níquel y Molibdeno soportados sobre Zr-MCM-41.....	29
4.2.1 Impregnación de Fases en Medio Ácido.....	30

4.2.2 Impregnación de Fases en Medio Básico.....	32
4.3 Estudio de las Propiedades Catalíticas con la HDS de DBT	33
4.3.1 Características Generales de la Hidrodesulfuración (HDS).....	33
4.3.2 Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno.....	38
4.3.3 Equipo de Reacción.....	44
4.4 Definición de Conversión y Rendimiento.....	45
4.5 Métodos de Caracterización.....	46
4.5.1 Propiedades Físicas y Morfología.....	46
4.5.2 Propiedades Superficiales.....	48
4.5.3 Propiedades de Bulto.....	50
5. Presentación y Discusión de Resultados.....	53
5.1 Soporte Zr-MCM-41.....	53
5.1.1 Área Superficial.....	53
5.1.2 Difracción de Rayos X en Polvo.....	55
5.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	58
5.1.4 ²⁹ Si NMR CP-MAS.....	63
5.1.5 Espectroscopía de Infrarrojo.....	67
5.1.6 Espectroscopía de Infrarrojo con Adsorción de Piridina.....	75
5.1.7 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-VIS.....	82
5.2 Catalizadores Preparados.....	87
5.2.1 Área Superficial.....	87
5.2.2 Difracción de Rayos X en Polvo.....	97
5.2.3 ²⁹ Si NMR CP-MAS.....	109
5.2.4 Espectroscopía de Infrarrojo.....	112
5.2.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-VIS.....	115
5.3 Pruebas de Actividad Catalítica.....	123
5.3.1 Catalizadores Impregnados en Medio Ácido.....	124
5.3.2 Catalizadores Impregnados en Medio Básico.....	128

Lista de Figuras

Figura	Contenido	Página
2.1	Trayectorias Posibles de Formación de la Estructura MCM-41: (1) Iniciada por un Cristal Líquido y (2) Iniciada por un Anión Silicato	8
2.2	Mecanismo de Formación Alterno de la Estructura MCM-41	9
2.3	Esquema de Formación Paulatina de la Estructura Hexagonal	10
4.1	Proceso Gel→Cristal	27
5.1	Lazos de Histéresis y Distribución de Volumen de Poro de los Soportes Preparados Calcinados	54
5.2	Difractogramas de las Muestras Mesoporosas Sintetizadas Calcinadas	57
5.3	Micrografías del Material Zr-MCM-41 Calcinado	59-62
5.4	Modalidades Estructurales de los Tetraedros [SiO ₄] en Materiales Tipo M41S	64
5.5	Espectros ²⁹ Si NMR CP-MAS de los Soportes Calcinados	65
5.6	Espectro FTIR de la Evolución de la Síntesis del Soporte Zr-MCM-41	68
5.7	Espectros FTIR de los Soportes Mesoporosos Calcinados	70
5.8	Espectros FTIR de los Grupos Hidroxilo de los Soportes Mesoporosos Calcinados	73
5.9	Espectros Diferencia FTIR con Adsorción de Piridina en el Soporte Mesoporoso Si-MCM-41 Calcinado	76
5.10	Espectros Diferencia FTIR con Adsorción de Piridina en la Región de los Grupos Hidroxilo de Si-MCM-41 Calcinado	77
5.11	Espectros Diferencia FTIR con Adsorción de Piridina en el Soporte Mesoporoso Zr-MCM-41 Calcinado	78
5.12	Espectros Diferencia FTIR con Adsorción de Piridina en la Región de los Grupos Hidroxilo de Zr-MCM-41 Calcinado	79
5.13	Espectros de DRS UV-VIS de los Materiales Mesoporosos Ordenados Calcinados	83
5.14	Bordes de Absorción de los Materiales Mesoporosos Ordenados Calcinados	84
5.15	Lazo de Histéresis y Distribución de Volumen de Poro de los Catalizadores Ni/Zr-MCM-41 Calcinados	88
5.16	Lazo de Histéresis y Distribución de Volumen de Poro de los Catalizadores Mo/Zr-MCM-41 Calcinados	90
5.17	Lazo de Histéresis y Distribución de Volumen de Poro de los Catalizadores Calcinados NiMo/Zr-MCM-41 Impregnados por Vía Simultánea	92
5.18	Lazo de Histéresis y Distribución de Volumen de Poro de los Catalizadores Calcinados Ni-Mo/Zr-MCM-41 Impregnados de Manera Sucesiva	94
5.19	Lazo de Histéresis y Distribución de Volumen de Poro de los Catalizadores Calcinados Mo-Ni/Zr-MCM-41 Impregnados de Manera Sucesiva	96
5.20	Espectros de DRX en Polvo de los Catalizadores Ni/Zr-MCM-41 Calcinados	98
5.21	Espectros de DRX en Polvo de los Catalizadores Mo/Zr-MCM-41 Calcinados	99
5.22	Espectros de DRX en Polvo de los Catalizadores Calcinados NiMo/Zr-MCM-41 por Impregnación Simultánea	101

Lista de Figuras (Continuación...)

Figura	Contenido	Página
5.23	Espectros de DRX en Polvo de los Catalizadores Calcinados Ni-Mo/Zr-MCM-41	102
5.24	Espectros de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 Preparado por Vía Ácida	103
5.25	Espectros de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 Preparado por Vía Básica	105
5.26	Espectros de DRX en Polvo de los Catalizadores Calcinados Mo-Ni/Zr-MCM-41 por Impregnación Sucesiva	106
5.27	Espectros de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 Preparado en Medio Ácido	107
5.28	Espectros de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 Preparado en Medio Básico	108
5.29	Espectros ^{29}Si NMR CP-MAS de los Catalizadores Calcinados Mo/Zr-MCM-41	110
5.30	Espectros ^{29}Si NMR CP-MAS de los Catalizadores Calcinados Ni-Mo/Zr-MCM-41	111
5.31	Espectros FTIR de los Catalizadores Preparados por Vía Ácida Calcinados	113
5.32	Espectros FTIR de los Catalizadores Calcinados Preparados por Ruta Básica	114
5.33	Espectros UV-VIS de los Catalizadores Preparados por Vía Ácida.	116
5.34	Bordes de Absorción de los Catalizadores Preparados por Vía Ácida	117
5.35	Espectros UV-VIS de los Catalizadores Preparados por Vía Básica.	118
5.36	Bordes de Absorción de los Catalizadores Preparados por Vía Básica.	119
5.37	Conversión de Dibenzotiofeno en Catalizadores Impregnados en Medio Ácido	124
5.38	Selectividad de Bifenilo en Catalizadores Impregnados de Manera Ácida	127
5.39	Selectividad de CHB en Catalizadores Impregnados de Manera Ácida	127
5.40	Conversión de Dibenzotiofeno en Catalizadores Impregnados en Medio Básico	129
5.41	Selectividad de Bifenilo en Catalizadores Impregnados por Vía Básica	130
5.42	Selectividad de CHB en Catalizadores Impregnados por Vía Básica	131
5.43	Rendimiento de Bifenilo y CHB al 40% de Conversión de DBT	132
A.1	Rendimiento de Bifenilo en Catalizadores Impregnados por Vía Ácida	143
A.2	Rendimiento de CHB en Catalizadores Impregnados por Vía Ácida	143
A.3	Rendimiento de Bifenilo en Catalizadores Impregnados por Vía Básica	144
A.4	Rendimiento de CHB en Catalizadores Impregnados por Vía Básica	144

Lista de Tablas

Tabla	Contenido	Página
2.1	Efecto del Anión en la Formación de Mesofases a 25°C	11
2.2	Surfactantes empleados por Stucky y sus Colaboradores	12
2.3	Catalizadores de los Principales Procesos de HT	19
4.1	Composición de Alimentación de Rollmann	36
4.2	Catalizadores Sulfurados empleados por Houlla et. al.	38
5.1	Resultados de la Caracterización por S_{BET} de los Soportes Calcinados	53
5.2	Resultados de Difracción de RX en Polvos de las Síntesis de Mesoporosos Calcinados	57
5.3	Resultados ^{29}Si NMR CP-MAS de los Soportes Calcinados	65
5.4	Bandas de la Evolución de la Síntesis de Zr-MCM-41	69
5.5	Asignación de Bandas de la Región de Estiramiento de la Red de un Material Tipo MCM-41	69
5.6	Asignación de Bandas en la Región de los Hidroxilos de Materiales Mesoporosos	73
5.7	Ubicación Común y Asignación de Bandas de Adsorción de Piridina	75
5.8	Asignación de Bandas FTIR-Py de Al-MCM-41	80
5.9	Caracterización por S_{BET} de los Catalizadores Calcinados Ni/Zr-MCM-41	87
5.10	Caracterización por S_{BET} de los Catalizadores Calcinados Mo/Zr-MCM-41	89
5.11	Caracterización por S_{BET} de los Catalizadores Calcinados NiMo/Zr-MCM-41 impregnados Simultáneamente	91
5.12	Caracterización por S_{BET} de los Catalizadores Calcinados Ni-Mo/Zr-MCM-41 impregnados Sucesivamente	93
5.13	Caracterización por S_{BET} de los Catalizadores Calcinados Mo-Ni/Zr-MCM-41 impregnados de Forma Sucesiva	95
5.14	Resultados de DRX en Polvo de los Catalizadores Ni/Zr-MCM-41 Calcinados	98
5.15	Resultados de DRX en Polvo de los Catalizadores Mo/Zr-MCM-41 Calcinados	99
5.16	Resultados de DRX en Polvo de los Catalizadores Calcinados NiMo/Zr-MCM-41 por Impregnación Simultánea	101
5.17	Resultados de DRX en Polvo de los Catalizadores Calcinados Ni-Mo/Zr-MCM-41	102
5.18	Resultados de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 Preparado por Vía Ácida	103
5.19	Resultados de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 Preparado por Vía Básica	104
5.20	Resultados de DRX en Polvo de los Catalizadores Calcinados Mo-Ni/Zr-MCM-41 por Impregnación Sucesiva	106
5.21	Resultados de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 Preparado en Medio Ácido	107
5.22	Resultados de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 Preparado en Medio Básico	108

1. Introducción

En 1992, un grupo de investigadores de la *Mobil Oil Company* dan a conocer al mundo de la catálisis un nuevo grupo de materiales denominado M41S, los cuales pueden sintetizarse con un arreglo hexagonal uniforme de mesoporos con un tamaño de poro de 15Å hasta 100Å, un volumen de poro de hasta 1cm³ y áreas superficiales aproximadas a los 1000m². Estos son prometedores en el procesamiento de fracciones pesadas de crudo usándose como catalizadores ácidos, básicos, redox o como soportes de fases activas. El hecho de poder preparar materiales mesoporosos ordenados con un tamaño de poro dado modificando las condiciones de síntesis, brinda la posibilidad de llevar a cabo una amplia variedad de reacciones catalíticas.

Este trabajo tratar de dar, primeramente, un panorama general de la síntesis de materiales mesoporosos ordenados basado en el mecanismo de estructuración de mesofases líquidas cristalinas e inorgánicas. Además, se comentan las características generales de los catalizadores de hidrotratamiento.

Una vez analizado lo anterior, se procede a plantear como objetivos del trabajo la síntesis exitosa de un material mesoporoso ordenado con zirconio coordinado tetraédricamente en una pared silíceas; así como la verificación de sus propiedades catalíticas como soporte de fases activas NiO y/o MoO₃ depositadas por vía ácida y básica.

Durante el desarrollo experimental de la síntesis del material mesoporoso ordenado Zr-MCM-41, se menciona la importancia del ZrO₂ en la catálisis heterogénea y se trata, en la medida de lo posible, de justificar el método de preparación.

Por otro lado, después de describir la preparación de catalizadores por vía ácida y básica, se ahonda sobre las características de la hidrodesulfuración de compuestos organosulfurados simples y de dibenzotiofeno.

Uno de los logros de este trabajo es la recopilación de información sobre las diferentes técnicas de caracterización empleadas, ya que si se parte de condiciones generales se puede discutir después de forma particular los resultados obtenidos en cada caso.

También se presentan los resultados de las pruebas de actividad catalítica de los diferentes catalizadores preparados en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Finalmente, se presentan las conclusiones y recomendaciones enfatizando que este trabajo abre un nuevo campo en la investigación sobre la síntesis de materiales mesoporosos ordenados y su uso en la catálisis heterogénea.

2. Antecedentes

El 95% de los procesos químicos se logran gracias a la catálisis heterogénea. Hasta hace algunos años en la industria de la refinación del crudo, se empleaban catalizadores soportados sobre óxidos mixtos y tierras raras; mas en la búsqueda de mejorar la selectividad, y sobre todo, ante la necesidad de procesar cortes de crudo más pesados, diferentes grupos de investigadores a nivel mundial se dieron a la tarea de encontrar nuevas opciones para alcanzar un mejor resultado. Una de las diferentes rutas de investigación que se inició fue el uso de materiales zeolíticos como catalizadores y/o soportes. Las zeolitas ofrecen ventajas como: (a) una cristalinidad microporosa, (b) una alta área superficial y capacidad de adsorción, (c) la capacidad de variar su adsorción de un material hidrófobo a uno hidrófilico, (d) la fuerza de sus sitios activos (algunas veces ácidos), (e) el tamaño de sus canales y cavidades, (f) los fuertes campos electrostáticos que se generan en sus microporos causantes de un confinamiento conveniente de moléculas, (g) la intrincada estructura de sus canales que permite diferentes tipos de selectividades; y, (h) su estabilidad y resistencia al calor, vapor y ataque químico¹. La desventaja más importante de las zeolitas en su uso es que su microporosidad impide el tratamiento de moléculas de alto peso molecular y distribución espacial compleja. Por lo anterior, se decidió que para los fines necesarios era imperioso trabajar con materiales zeolíticos mesoporosos ($2 < d_p < 50\text{nm}$). Aumentar la accesibilidad mediante la producción de mesoporos durante la activación de una zeolita a nivel experimental causó un profundo impacto, ya que el catalizador podía trabajar a temperaturas menores de reacción y necesitaba temperaturas moderadas de regeneración; desafortunadamente, al trabajar a nivel industrial, en los procesos donde la

¹ Corma, A. *Chem. Rev.* **97**, (1997), 2373-2419.

regeneración se lleva a cabo a altas temperaturas, la mesoporosidad del catalizador zeolítico cambia de manera incontrolable, como en el caso del proceso de FCC.

Más tarde, en 1992, Beck y un grupo de investigadores de la *Mobil Oil Company*², dan a conocer al mundo de la catálisis un nuevo grupo de materiales denominado M41S, el cual puede sintetizarse con un arreglo hexagonal uniforme de mesoporos, con un tamaño de poro de 15Å hasta 100Å, un volumen de poro de hasta 1cm³ y áreas superficiales aproximadas a los 1000m². Estos materiales abrieron nuevas rutas de investigación para el mejoramiento del procesamiento de fracciones pesadas de crudo y de la selectividad de la catálisis heterogénea.

2.1 Síntesis de Materiales Mesoporosos Ordenados

Los primeros materiales mesoporosos ordenados sintetizados fueron aluminosilicatos. El mecanismo de formación propuesto se basa en el principio de estructuración de cristales líquidos (*liquid crystal templating, LCT*), donde ciertos surfactantes sirven como agentes directores de estructura (*templates*) orgánicos. Para entender mejor lo anterior, retomaremos algunos conceptos básicos de la química.

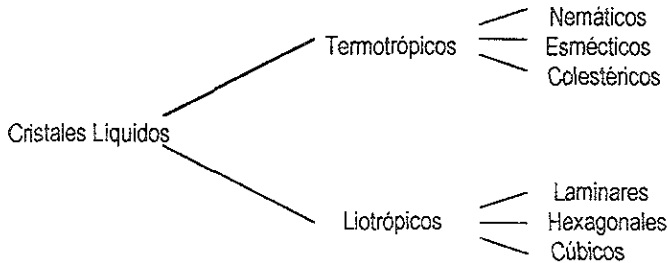
2.1.1 Cristales Líquidos

Un cristal líquido posee las propiedades de un sólido y de un líquido simultáneamente ya que tiene movilidad como los líquidos pero sus moléculas tienen un orden definido, el cual es menor que en la estructura tridimensional de los sólidos, pero mayor que en los líquidos ordinarios. Estos materiales difractan los rayos X y transmiten la luz polarizada³. Existen dos clases principales de cristales líquidos, los termotrópicos y los liotrópicos. Los cristales líquidos termotrópicos se forman a partir de sustancias orgánicas y es la temperatura quien determina el cambio de las fases presentes. Por

² Beck, J. S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992), 10834-10843.

³ González Rosas, R. 1995. *Modificación de Cristales Líquidos Liotrópicos*. Tesis de licenciatura inédita. UNAM.

otro lado, los cristales líquidos liotrópicos (del griego *λυω: lyo*, disuelve) se forman por la disolución de surfactantes y es la concentración de estos la variable más importante en el tipo de fase obtenida. Las diferentes transiciones polimórficas que podemos observar en los cristales líquidos son:



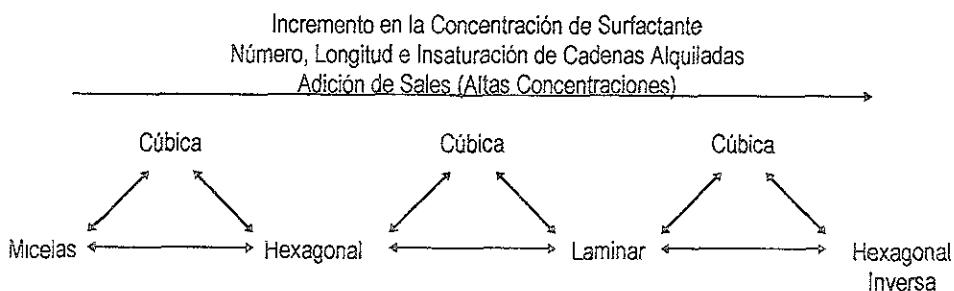
Los cristales líquidos liotrópicos se forman a partir de la disolución de un surfactante. Un surfactante es una molécula que combina un grupo liófilico (afin al solvente) y un grupo liófilo (incompatible con el solvente), que se puede concentrar en la frontera externa del solvente o incorporarse de manera tal que forme cúmulos de características semejantes llamados micelas a partir de una concentración específica (concentración micelar crítica, CMC) ^(4,5). El número promedio de moléculas de surfactante en una micela es función del grado de disimilitud del solvente y el surfactante. A mayor grado de incompatibilidad de la molécula de surfactante con el solvente, mayor es el número de agregación. Con el incremento en el grado de agregación, la curvatura de la superficie micelar disminuye, y la forma micelar, que en un principio era más o menos esférica, se comienza a aplanar hasta lograr un arreglo casi paralelo. A concentraciones mayores a la CMC, ocurre una transición de la fase de solución micelar a una fase de cristal líquido, debido al ordenamiento del sistema. Entonces, la formación de cristales líquidos puede entenderse como el resultado de interacciones fuertes entre agregados moleculares. Dicho de otra manera, es el producto del ordenamiento de muchas micelas. Un aumento en la concentración de

⁴ Rosen, M. J. *Chemtech*. May, (1985), 292-298.

⁵ Rosen, M. J. *Chemtech*. March, (1993), 30-33.

surfactante, produce además, cambios en la solvatación que inducen la elongación de las micelas ⁶.

Las diferentes estructuras micelares que se puede adoptar son: monomérica, esférica, cilíndrica, laminar, invertida y cilíndrica con empaquetamiento en bicapas. Los efectos de las variables externas en las estructuras de fases de los cristales líquidos liotrópicos pueden esquematizarse como:



Además, algunos de los factores responsables de la formación de las diferentes fases de los cristales líquidos liotrópicos son:

- a) La magnitud de las fuerzas de repulsión entre las cabezas de los grupos adyacentes en la interfase surfactante-solvente.
- b) La competencia entre la curvatura de la interfase y el apilamiento de las cadenas de surfactante. Esta curvatura es esencialmente el resultado de las fuerzas tangenciales entre las cabezas polares unidas a las moléculas de solvente.

⁶ Auvray, X. et al. *Langmuir*, **8**, (1992), 2671-2679.

2.1.2 Mecanismo de Estructuración de las Mesofases

En 1992, Beck, Kresge, Vartulli y sus demás colaboradores dan a conocer un material mesoporoso ordenado de forma hexagonal, al cual denominan como MCM-41⁷. Éste es un aluminosilicato preparado a partir de un surfactante como el cloruro de hexadeciltrimetilamonio en solución [$C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+OH/Cl$], combinado con una solución de alúmina Catapal, silicato de tetrametilamonio y sílica precipitada (HiSil). Después de haber caracterizado el material por microscopía de transmisión electrónica (TEM), difracción de rayos X (XRD) y área superficial (S_{BET}) por fisiorción de N_2 , los resultados que obtuvieron fueron un área superficial mayor a los $1000m^2/g$, un volumen de poro de $0.7-1.2cm^3/g$, un patrón de difracción hexagonal perfectamente distribuido y una serie de difracciones de RX a bajo ángulo, que daban un espaciamiento interplanar $d_{100} \approx 40\text{Å}$. Notaron además, que el producto inorgánico resultante es consistente con dos fenómenos observados en cristales líquidos: (a) el diámetro de una fase líquida cristalina hexagonal preparada con surfactantes aniónicos depende de la longitud de la cadena alquílica del surfactante, y, (b) que ciertas especies orgánicas pueden solubilizarse dentro de las regiones hidrófobas de las micelas, causando un incremento en el diámetro de éstas. Dichas similitudes sugirieron entonces, que las mallas moleculares mesoporosas se habían formado por el mecanismo de estructuración de cristales líquidos (*liquid crystal templating, LCT*). En este mecanismo se propone que la estructura se define por la organización de las moléculas de surfactante en cristales líquidos que fungen como patrones en la formación de la estructura MCM-41. En otras palabras, la primera etapa en la síntesis correspondería a la formación de un rodillo micelar alrededor de las micelas de surfactante, el cual en un segundo paso produce un arreglo hexagonal de rodillos, seguido por la incorporación de las especies inorgánicas (sílica, sílica-alúmina, etc.) alrededor de las estructuras cilíndricas.

⁷ Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartulli, J. C. & Beck, J. S. *Nature*. 359, (1992), 710-712.

Considerando que las estructuras líquidas cristalinas formadas en la solución de surfactante son altamente sensibles a las características globales del sistema, y que la sílica, por sí sola, es un sistema complejo de especies moleculares y aniónicas poliméricas cuya composición y concentración puede ejercer un control sobre la fase líquida cristalina, Beck y sus colaboradores ² propusieron una trayectoria adicional donde la adición del silicato resulta en un ordenamiento subsecuente de las micelas de surfactante encapsuladas por éste. Ambas trayectorias propuestas se representan en la Figura 2.1.

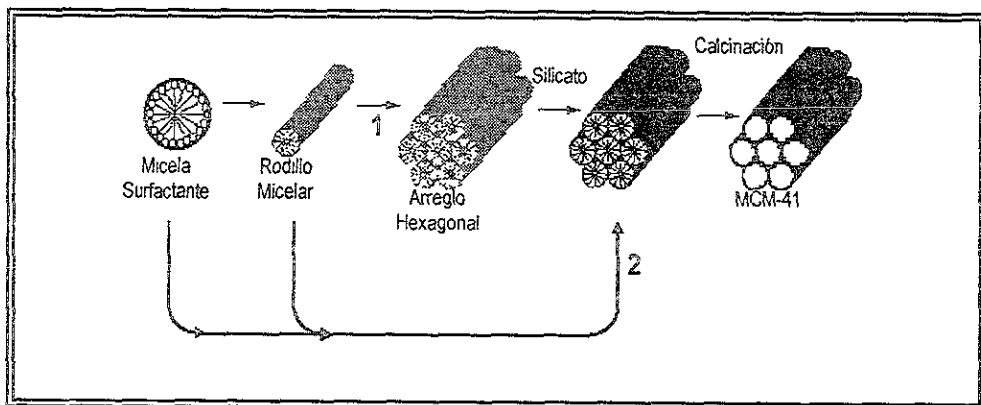


Figura 2.1: Trayectorias Posibles de Formación de la Estructura MCM-41:
(1) Iniciada por un Cristal Líquido y (2) Iniciada por un Anión Silicato.

Después, Davis et. al. ⁸ concluyeron en base a resultados de ¹⁴N NMR *in situ*, que en el medio de síntesis para la formación de MCM-41 no se encuentra presente una fase líquida cristalina, y que consecuentemente, ésta no puede ser la directriz en la formación del material mesoporoso ordenado, de acuerdo con lo que se había propuesto anteriormente en la segunda trayectoria posible de Beck. De aquí que se suponga que las micelas orgánicas cilíndricas ordenadas azarosamente interactúen con las especies silicato para formar de dos a tres monocapas de sílica alrededor de la superficie externas de las micelas. Subsecuentemente, éstas especies compuestas espontáneamente adoptarán órdenes mayores característicos a los de la MCM-41

² Beck, J. S. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992), 10834-10843.

⁸ Davis, M. E. et al. *Microporous Mater.* **2**, (1993), 27.

(Figura 2.2) Si se intenta remover el surfactante por calcinación antes de que el máximo orden se haya alcanzado, el material será inestable como consecuencia del gran número de especies silicato no condensadas.

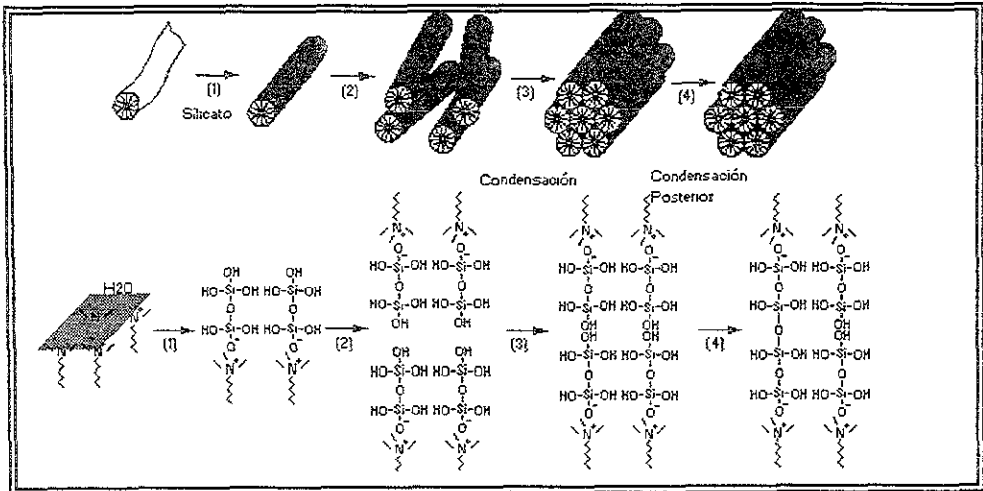


Figura 2.2: Mecanismo de Formación Alterno de la Estructura MCM-41.

Stucky et. al.⁹ consideraron que estos modelos eran insuficientes para establecer un entendimiento de la mecánica del proceso de síntesis, por lo que basados en consideraciones sobre el surfactante y la química de la sílica, identificaron y dividieron el proceso global en tres fenómenos cruciales en la formación de mesofases surfactante-silicato: (a) la aglomeración multidentada de los oligómeros de silicato al surfactante catiónico, (b) la polimerización preferencial de los silicatos en la interfase surfactante-silicato, y (c), el cambio de densidad de carga a través de ésta. Observaron también, que la formación de la mesofase y que la polimerización asociada de la sílica se relacionan con interacciones coulombicas entre el surfactante y las especies de silicio en las interfases micelares. Además, que los silicatos presentes en forma de monómeros monovalentes, $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$, tienen poca ventaja energética sobre los demás aniones monovalentes en competencia con los grupos del surfactante catiónico. Por lo anterior, concluyeron que una aglomeración

⁹ Stucky, G. D. et al. *Science* **261**, (1993), 1299-1303.

multidentada de los polianiones de silicato causa que la interfase se pueble rápida y fuertemente de oligómeros de silicio que subsecuentemente polimerizarán. Esto se verá favorecido por la alta concentración de silicatos cerca de la interfase y porque sus cargas negativas son parcialmente apantalladas por el surfactante. Ésta polimerización lleva a un incremento del área interfacial que provoca que las hojas laminares surfactante-silicato se corruen, hasta que las cúspides se unan formando una mesofase hexagonal (Figura 2.3).

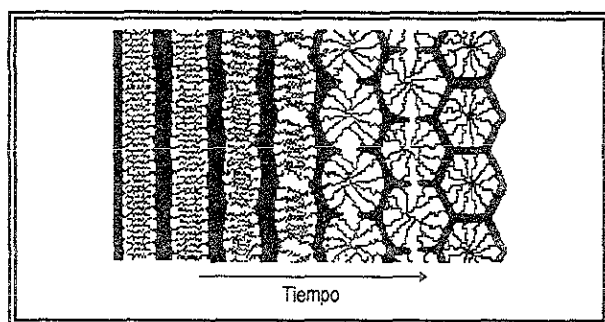


Figura 2.3: Esquema de Formación Paulatina de la Estructura Hexagonal.

Actualmente, diferentes grupos de investigación en el mundo siguen estudiando las posibles trayectorias de formación de las mesofases ordenadas.

2.1.3 Efecto del Surfactante en la Síntesis de Materiales Mesoporosos Ordenados

Como el surfactante es la sustancia directriz de una estructura mesoporosa ordenada, Beck et. al.² decidieron estudiar los efectos de su constitución en las propiedades texturales obtenidas. Usando surfactantes cuaternarios de amonio $[C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+]$ con diferente longitud de cadena alquílica ($n=8,9,10,12,14,16$) a condiciones de reacción comparables, generaron materiales MCM-41 con

² Beck, J. S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992), 10834-10843

espaciamientos interplanares variados que indicaron que el diámetro de poro generalmente aumentaba con el número de carbonos de la cadena del surfactante. También observaron la formación de una fase cúbica cuando cambiaron la relación surfactante/silicato, hecho que los llevó a reafirmar que el mecanismo LCT era el indicado para describir el desarrollo de una mesofase. Años después y continuando con su investigación, Vartulli ¹⁰ analizó las mesofases formadas por la variación de la relación surfactante/silica y del anión (Cl^- , Br^- y SO_4^{2-}) en el HDTMA⁺. El anión del surfactante puede afectar a la fase líquida cristalina, como se muestra en la Tabla 2.1:

Anión	%p. HDTMA ⁺		
	Hexagonal	Cúbica	Laminar
Cl^-	40-70	70-80	>80
Br^-	20-65	>80	>80
SO_4^{2-}	50-65	40-45	—

Tabla 2.1: Efecto del Anión en la Formación de Mesofases a 25°C.

En cuanto a la variación de la relación surfactante/silicato, encontró que para las relaciones menores a 1, se obtenía MCM-41; y que, para aquellas entre 1.0 y 1.5, se presentaba una fase cúbica (MCM-48), térmicamente inestable en el rango de 1.0 a 1.2.

Stucky y su grupo ¹¹ prosiguieron con el estudio sobre el efecto del surfactante en las fases formadas durante la síntesis de materiales mesoporosos. En la Tabla 2.2 se muestran los surfactantes empleados.

¹⁰ Vartulli, J. C. et al. *Chem. Mater* 6, (1994), 2317-2326.

¹¹ Stucky, G. D. et al. *Chem. Mater* 8, (1996), 1147-1160

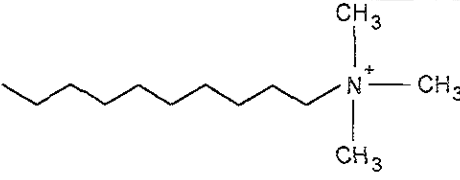
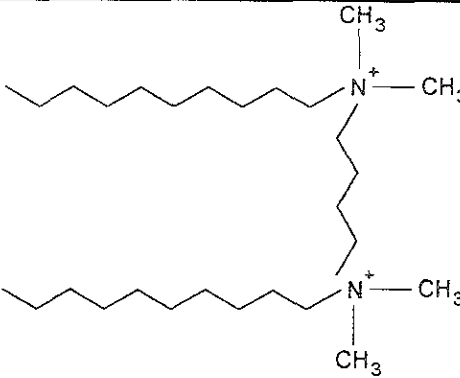
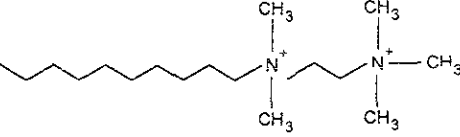
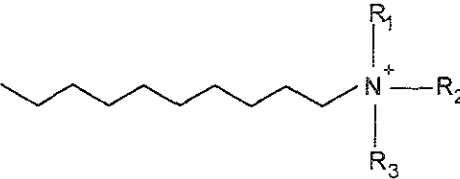
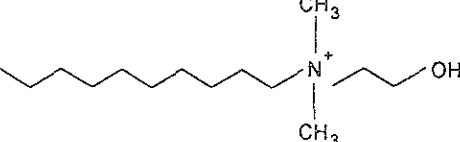
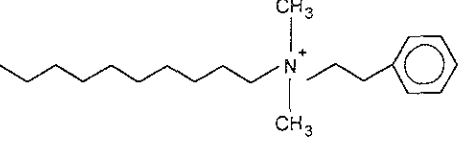
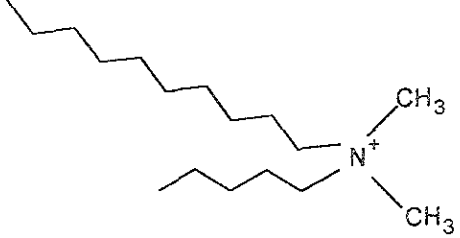
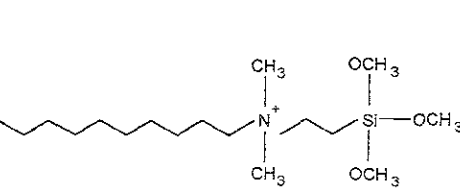
 <p style="text-align: center;">Alquiltrimetilamonio</p>	 <p style="text-align: center;">Amonio Gemelo</p>
 <p style="text-align: center;">Surfactante Divalente</p>	 <p style="text-align: center;">Surfactante Sustituido</p>
 <p style="text-align: center;">Amonio Hidroxifuncional</p>	 <p style="text-align: center;">Benzalconio</p>
 <p style="text-align: center;">Amonio Biencadenado</p>	 <p style="text-align: center;">Organosilano</p>

Tabla 2.2: Surfactantes empleados por Stucky y sus Colaboradores ¹¹.

Las observaciones que se generaron de este interesante estudio fueron:

- a) El uso de surfactantes alquiltrimetilamonio resulta en la formación de MCM-41, independientemente de si la cadena alquílica es par o non. El HDTMA⁺ es un buen estructurante de MCM-41, pero no el óptimo, ya que a mayor cantidad de cargas en la cadena hidrófoba se obtiene una mejor calidad.
- b) El aumento del tamaño del radical en la cabeza del surfactante de H a C₂H₅ (pH<1) genera fases SBA-3 y SBA-1.
- c) Los surfactantes biencadenados producen fases laminares, tanto en medio ácido, como básico, debido a su gran volumen hidrófobo.
- d) El surfactante quirral (benzalconio) se puede usar para formar mesofases MCM-41 y MCM-50.
- e) Los surfactantes hidroxifuncionales disminuyen la hidrofobicidad de la cabeza, provocando que ésta tienda a permanecer en contacto con el agua o con el ion silicato en solución. Esto favorece la formación de mesofases curvas dependiendo del grupo funcional de la cabeza.
- f) El producto final formado está determinado por el empaquetamiento molecular del surfactante, el cual depende de su naturaleza, del grado de polimerización de la red de sílica, de la interacción entre las especies de sílica y surfactante, y de otros componentes del sistema de reacción.

Sus conclusiones finales fueron que las mesofases se forman a bajas temperaturas y tiempos de reacción cortos y que existen cambios estructurales adicionales con el tratamiento térmico. Además, suponen que los cambios de fase ocurren en el estado sólido porque inicialmente el silicato es insoluble. Con respecto al efecto de la temperatura, notaron que su aumento acelera la polimerización de la sílica y que cuando éste es más significativo existe un reordenamiento de la red y una intensificación del movimiento de las moléculas de surfactante

En términos generales, podemos decir que el criterio de compatibilidad de cargas en la interfase inorgánica-surfactante gobierna el proceso de estructuración de las mesofases. Aún hay mucho por estudiar al respecto sobre este tema, pero lo único

claro es que existen diferentes vías para la obtención de una mesofase, lo cual hace de esto un objeto de estudio accesible.

2.1.4 Síntesis de Mallas Moleculares Mesoporosas con Elementos Diferentes

Una vez lograda la síntesis exitosa de sílica mesoporosa ordenada resultó atractivo usar éste método para generar materiales con aplicación potencial en el área de la catálisis, tratando en principio, de producir materiales mesoporosos ácidos para el craqueo de moléculas grandes presentes en el gasóleo de vacío y en los residuos. Una de las primeras aplicaciones fue hacer MCM-41 y MCM-48 con aluminio coordinado tetraédricamente en las paredes.

También se ha encontrado que el hecho de introducir metales de transición a la estructura de la MCM-41 puede generar materiales mesoporosos con propiedades redox. Incorporar titanio en los mesoporos de la Si-MCM-41 aumenta la actividad en las reacciones de oxidación de moléculas grandes, la epoxidación de olefinas y en la oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas^(12,13,14,15,16,17).

Las estructuras MCM-41 que contienen vanadio se pueden usar como catalizadores de oxidación selectiva, ya que estos átomos se incorporan en las paredes de silicato aislados entre sí^(18,19).

¹² Tanev, P. T. et al. *Nature*. **368**, (1994), 321-323.

¹³ Kumar, R. et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, (1994), 109-116.

¹⁴ Franke, O. et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, (1994), 77-84.

¹⁵ Corma, A. et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, (1994), 69-75.

¹⁶ Franke, O. et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **91**, (1995), 309-318.

¹⁷ Corma, A. et al. *J. Catal.* **156**, (1995), 65-74.

¹⁸ Pinnavaia, T. J. & Zhang, W. *Catal. Lett.* **38**, (1996), 261-264.

¹⁹ Reddy, K. M. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), 1059-1063.

También se ha intentado introducir cromo a la estructura MCM-41, pero sólo algunos iones Cr^{3+} se sustituyen isomórficamente en las paredes de silicio.

Se han sintetizado manganosilicatos con estructuras laminar, cúbica y hexagonal a bajas relaciones surfactante/silicato (0.12) y en un amplio rango Mn/Si (0.0004-0.09). La fase formada depende de la temperatura y del contenido de NaOH, pero la adición de los iones de manganeso inducen la formación de la fase cúbica a relaciones surfactante/silicato bajas ²⁰.

Por otra parte, Schüth et. al. ²¹ reportan la síntesis de materiales mesoporosos con molibdeno, tungsteno, hierro y plomo. Los arreglos resultantes fueron: laminar para el molibdeno, hexagonal uniforme para el tungsteno, hexagonal uniforme inestable para el hierro, y hexagonal uniforme con dos fases para el plomo.

Knowles y Hudson ²² prepararon óxido de zirconio (IV) mesoporoso usando cloruro de zirconio y surfactantes de haluros de alquiltrimetilamonio. Las áreas superficiales BET de las muestras calcinadas fueron de 240-329m²/g y los espaciamentos interplanares menores a los reportados en la literatura para materiales estructurados por LCT. Esto los llevó a creer que los cationes alquiltrimetilamonio no determinan directamente la escala de ordenamiento a temperatura ambiente, aunque durante el calentamiento el material se contrae por influencia de la presión capilar hasta la interacción estérica entre los cationes orgánicos incorporados y la red Zr-O-Zr. El resultado de esto fue un mecanismo de formación propuesto donde un armazón, más que un patrón (*template*), determina el tamaño efectivo de la estructura por el catión incorporado. Sobre este mismo tema, Reddy y Sayari ²³ obtuvieron óxido de zirconio (ZrO₂) nanoporoso en fase hexagonal y laminar, a partir de una solución de sulfato de zirconio y usando HDTMABr y DDA como surfactantes. Supusieron que la formación de la mesofase ZrO₂ se debía a interacciones electrostáticas entre las especies de

²⁰ Zhao, D & Goldfarb, D *J. Chem. Soc., Chem Commun* (1995), 875-878.

²¹ Schüth, F. et al *J Chem Soc., Chem Commun.* (1994), 1367-1368.

²² Knowles, J A. & Hudson, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* (1995), 2083-2084.

²³ Reddy, J. S. & Sayari, A *Catal Lett.* **36**, (1996), 219-223

zirconio catiónicas y los grupos catiónicos del surfactante, probablemente mediada por los iones sulfato. El uso de una amina primaria como surfactante (DDA) llevó a la formación exclusiva de óxido de zirconio laminar y la presencia del surfactante de amonio cuaternario (HDTMABr) produjo únicamente fases hexagonales, sin embargo, al intentar la remoción de estos, la estructura se colapsó. Después, Kim et. al.²⁴ reportaron una nueva ruta de síntesis de zirconia mesoporosa a partir de un surfactante anfotérico como la betaina de cocamidopropilo (CAPB), que tiene funcionalidades de amonio cuaternario y carboxilato, además de poseer una gran solubilidad en un amplio rango de pH. Aunque los autores describieron el posible mecanismo de síntesis, se encontraron con el mismo problema del caso anterior, la remoción exitosa del surfactante. Por otra parte, Rakshe et. al.²⁵ logró incorporar iones Zr^{4+} en una red zeolítica MFI, aumentando así de manera exitosa el parámetro de red.

Finalmente, Gontier y Tuel²⁶ sintetizaron sílica mesoporosa con zirconio contenido (Zr-MS) a partir de isopropóxido de zirconio, tetraetilortosilicato y hexadecilamina a temperatura ambiente. Las muestras con diferentes relaciones de metal exhibieron áreas superficiales mayores a los $850\text{m}^2/\text{g}$ y mesoporos regulares con diámetros cercanos a 35Å . La espectroscopía UV-VIS identificó satisfactoriamente la dispersión del zirconio en la red de sílica. Asumieron entonces, que los cationes Zr^{4+} se sustituían por cationes Si^{4+} en las paredes de sílica mesoporosa, dando como resultado un material eléctricamente neutro, con acidez fuerte y prácticamente sin sitios ácidos de Brönsted.

Aunque se han desarrollado diferentes líneas de investigación, aún hay aspectos que merecen un trabajo más detallado. Algunas de las nuevas rutas de incursión incluyen la mejor polimerización de las paredes con menores defectos de conectividad y el

²⁴ Kim, A. et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1997) 161-162

²⁵ Rakshe, B. et al. *Catal. Lett.* **45**, (1997), 41-50.

²⁶ Gontier, S. & Tuel, A. *Appl. Catal.* **143**, (1996), 125-135

aumento de su tamaño; la refinación del mecanismo de formación de las mesofases; y la producción de materiales mesoporosos más estables térmicamente

2.2 Uso de Materiales MCM-41 en Hidrotratamiento

Los materiales tipo M41S resultan ser prometedores como catalizadores ácidos, básicos, redox y para soportes de fases activas. Además, es deseable desde el punto de vista difusional y catalítico contar con materiales mesoporosos de redes tridimensionales. El hecho de poder preparar materiales mesoporosos de hasta 100Å brinda la posibilidad de insertar complejos metálicos que lleven a cabo una amplia variedad de catálisis. Si además de esto, usamos complejos con asistentes quirales o ligantes quirales, seremos capaces de hacer reacciones enantioselectivas con catalizadores heterogéneos.

Debido a la necesidad de procesar cargas de crudo más pesadas, es de un gran interés poder preparar un buen material mesoporoso con diferentes tamaños de poro, para lograr dispersar altamente Pt, Pd, Pt-Re y Ni-Mo, y generar así, catalizadores extremadamente activos para hidrogenación, reformación e hidrodesulfuración.

A continuación se presentará un antecedente más detallado que justifica el interés del mundo de la catálisis, en el desarrollo de los materiales mesoporosos ordenados.

2.2.1 Reacciones de Hidrotratamiento

La causa principal de toda contaminación del aire es la combustión, la cual es esencial para el hombre. En una combustión perfecta o teórica, el hidrógeno y el carbono del combustible se combinan con el oxígeno del aire para producir calor, luz, dióxido de carbono y vapor de agua. Sin embargo, las impurezas del combustible,

una relación incorrecta entre el combustible y el aire o temperaturas de combustión demasiado altas o bajas son el motivo para provocar la formación de productos secundarios, tales como monóxido de carbono, óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), cenizas finas e hidrocarburos no quemados. Los efectos de los compuestos de azufre sobre los materiales son: (a) aumento en el tiempo de secado de pinturas, (b) corrosión debida al H_2SO_4 , (c) ataque a materiales de construcción, (d) daños al motor, convertidor catalítico, sensor de oxígeno, escape e inyectores, (e) causa afecciones respiratorias graves, (f) lluvia ácida, (g) acidificación de las fuentes naturales, y (h), lixiviación de los nutrientes del suelo. Por esto, se considera la desulfuración de los combustibles fósiles como una de las vías para disminuir la contaminación local del aire.

Los procesos de hidrotratamiento tienen como propósito alcanzar los siguientes objetivos²⁷.

- a) Remover el azufre, nitrógeno y oxígeno de las corrientes de alimentación al proceso de reformación para prevenir el envenenamiento de los catalizadores de platino y metales nobles soportados. La hidrogenación de hidrocarburos no saturados presentes en naftas craqueadas minimiza la coquización de los catalizadores de reformación.
- b) Incrementar la estabilidad térmica de los gasaviones
- c) Remover los compuestos sulfurados de los destilados medios (gasóleos) para lograr mejores combustibles diesel. Los hidrocarburos no saturados de los gasóleos craqueados se hidrogenan para estabilizar el color y reducir la tendencia de coquización de los productos.
- d) Remover el azufre, nitrógeno y compuestos metálicos de las corrientes de craqueo catalítico (gasóleos de vacío y residuos atmosféricos) para limitar la desactivación catalítica y disminuir el contenido de azufre en los productos craqueados.
- e) Reducir el contenido de azufre de los gasóleos pesados.
- f) Hidrogenar las diolefinas de las gasolinas de pirólisis para evitar la formación de goma, que deteriora la estabilidad de las mismas.

²⁷ Hydrotreating 1991. Alemania: Ullmann's Encyclopedia of Industry Chemistry, Tomo A 18, 64-67.

g) Mejorar el olor, color y estabilidad de oxidación de aceites lubricantes por medio del hidroterminado. También se busca la dearomatización y remoción de azufre, nitrógeno y compuestos de oxígeno para una hidrogenación profunda (hidrotratamiento a alta presión) de aceites lubricantes.

2.2.2 Catalizadores de Hidrotratamiento

Los cortes pesados de crudo poseen moléculas de compuestos aromáticos. Éstas moléculas son planas y necesitan de sitios catalíticos con deficiencia de electrones para poder adsorberse sobre la superficie del soporte y formar con las fases activas, dos tipos de enlaces: tipo puente y terminales. Los enlaces terminales tienen una deficiencia electrónica (como no están saturados tienen una carga positiva grande), y se prefieren en reacciones de compuestos con pares electrónicos libres (HYD y HDN). Por otro lado, los enlaces tipo puente se desean para hacer reaccionar compuestos con una densidad electrónica mediana (HDS).

En base a los requerimientos anteriores y a diferentes pruebas experimentales, los tipos de catalizadores principales para los procesos de hidrotratamiento se presentan en la Tabla 2.2:

Proceso	Catalizador
HT de Naftas	Co-Mo
HT de Queroseno	Co-Mo
HDS de Gasóleos	Co-Mo
HDS de Gasóleos de Vacío (GOV)	Co-Mo
HDS-HDN de Naftas	Ni-Mo
HDS-HDN de Gasóleos	Ni-Mo
HDS de Naftas No Saturadas y Gasóleos	Ni-Mo Ni-W

Tabla 2.3: Catalizadores de los Principales Procesos de HT ²⁷.

²⁷ id.

En el caso específico de la hidrodesulfuración, los catalizadores recomendados son Ni-Mo, Co-Mo y Ni-W soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Es importante señalar, que la combinación óptima de los metales activos, la selección del soporte y el método de preparación del catalizador es un caso específico para cada tipo de crudo y para cada proceso o producto que se tenga y/o requiera.

2.3 Conclusiones

- La posibilidad de sintetizar materiales mesoporos ordenados con diferentes características, da a la catálisis heterogénea una nueva y valiosa vía para el procesamiento de cortes pesados de crudo, ya que estos materiales poseen propiedades ácidas y difusionales, prácticamente únicas.
- Por la flexibilidad del método de síntesis, es posible generar materiales mesoporosos ordenados con diferentes metales de transición incluidos en sus paredes, que catalicen diferentes tipos de reacciones, entre ellas las de hidrotratamiento.

3. Objetivos

El presente trabajo de tesis tiene por objetivos:

- Presentar un panorama general sobre las características de un material mesoporoso ordenado, así como sus ventajas sobre algunos otros materiales catalíticos.
- Sintetizar un material mesoporoso ordenado tipo MCM-41 con zirconio coordinado tetraédricamente en la red de sílica
- Caracterizar el material Zr-MCM-41 sintetizado por diferentes métodos físicos y comparar sus propiedades con los materiales Si-MCM-41 y Al-MCM-41.
- Soportar níquel y molibdeno sobre Zr-MCM-41 por diferentes secuencias y medios de impregnación para estudiar su capacidad como soporte en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.
- Caracterizar por diferentes métodos físicos los catalizadores preparados para tratar de comprender la relación entre sus propiedades y su actividad catalítica.

4. Desarrollo Experimental

En este capítulo se detalla la preparación del material mesoporoso ordenado Zr-MCM-41, así como la impregnación de los metales níquel y molibdeno por diferentes secuencias y medios. Más adelante, se presenta un panorama general sobre la hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) y de los métodos de caracterización del soporte y los catalizadores preparados

4.1 Síntesis del Material Mesoporoso Ordenado Zr-MCM-41

Como se mencionó anteriormente, las perspectivas de la síntesis de materiales mesoporosos ordenados con cationes de metales de transición insertados en las paredes de silicio son cada vez más amplias. Actualmente, algunas de las nuevas rutas de investigación para el procesamiento de cargas de crudo más pesadas se basan en materiales de ésta naturaleza.

Antes de describir el método de preparación de la Zr-MCM-41, sería interesante conocer algunas de las propiedades generales del óxido de zirconio, para así apreciar mejor las ventajas de una síntesis exitosa.

4.1.1 Importancia del ZrO_2 en la Catálisis Heterogénea

El dióxido de zirconio es un óxido con un alto punto de fusión (cerca de 2700°C) con una conductividad térmica baja, una alta resistencia a la corrosión y propiedades tanto ácidas como básicas²⁸. Es estable bajo condiciones de presión reducidas, de

²⁸ Yamaguchi, T. *Catal Today*, **20**, (1994), 199-218.

atmósfera reducida y de fotorradiación. Debido a la similitud de las propiedades físicas y químicas del Zr y Hf, es difícil su separación. Las principales impurezas que contienen los compuestos de Zr son Si, Na, Cl, Al, Fe, Ti y S. La contaminación de impurezas inorgánicas se puede evitar usando alcóxido de zirconio como precursor del hidróxido de zirconio o zirconia hidratada.

Se conocen tres modificaciones cristalinas del dióxido de zirconio:

Monoclínica	estable hasta 1200°C
Tetragonal	estable hasta 1900°C
Cúbica	estable por arriba de los 1900°C

Además, existe una forma tetragonal metaestable, la cual es estable hasta los 650°C, que puede presentarse aún a bajas temperaturas debido al efecto de las impurezas o al tamaño del cristalito. Las temperaturas antes mencionadas pueden variar con la presencia de impurezas y/o aditivos. La transformación de la forma metaestable se completa a los 650-700°C. La transformación de la fase monoclinica o tetragonal se da a los 1000°C. La adición de ytrio o calcio estabiliza la forma cúbica y tetragonal. El dióxido de zirconio usado en catalizadores es metaestable tetragonal, monoclinico o tetragonal.

El área superficial del dióxido de zirconio depende de la temperatura de calcinación. Se puede obtener un área superficial mayor añadiendo un segundo componente o dispersando éste en soportes de área superficial mayor. El dióxido de zirconio se puede obtener por la calcinación de su hidróxido, el cual es preparado por la hidrólisis de sus sales. La forma de sus cristales (ZrO_2) depende de cómo fue preparado y tratado el hidróxido. Un periodo de maduración largo favorece la formación de la forma monoclinica después de la calcinación.

Cuando se omite la maduración, predomina la forma tetragonal. La vaporización del hidróxido resulta en la formación de la forma monoclinica, mientras el tratamiento al vacío resulta en la forma tetragonal. La influencia de las condiciones de precipitación

y el programa de calentamiento del hidróxido en la forma final del cristal de ZrO_2 se interpreta en términos del cambio de la unidad estructural del hidróxido.

La superficie de los óxidos metálicos exhibe propiedades ácidas, básicas oxidantes y/o reductoras. El ZrO_2 tiene propiedades tanto ácidas como básicas débiles en su superficie, así como oxidantes y reductoras. Por lo anterior, el ZrO_2 es un óxido bifuncional ácido-base.

Las reacciones en las que el ZrO_2 participa como catalizador son:

Alquilación	Aminación
Amoxidación	Cracking
Ciclación de Hidrozonas	Deaminación
Deshidratación de Alcoholes	Deshidrogenación de Alcoholes
Síntesis de HC	Hidrocraqueo de Carbón
Hidrogenación	Hidrólisis
Isomerización	Oxidación

Por otro lado, el ZrO_2 como soporte o mezclado con otros óxidos metálicos (Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , etc.), se emplea en reacciones como:

Acilación (Friedel-Crafts)	Alquilación
Aminación	Amoxidación
Craqueo de Gasóleos	Deshidratación de Alcoholes
Conversión de HC	Síntesis
Hidropolimerización	Isomerización de Alcanos y Alquenos
Síntesis de Metanol	Oxidación
Reformación	Polimerización
Deshidrogenación	Homologación de Alquenos
Hidrocraqueo	Hidrogenación
Metátesis de Alquenos	Metanación
Reducción	

Como el área superficial del ZrO_2 no es grande, se han hecho diferentes intentos por aumentarla; así que, por todas las características mencionadas, resulta atractivo para el procesamiento catalítico contar con un material además mesoporoso ordenado.

4.1.2 Método de Síntesis

Franke et. al.¹⁶ propusieron un método de síntesis de mallas moleculares mesoporosas MCM-41 con aluminio y titanio. Éste se tomó como punto de partida para probar una extrapolación a zirconio.

Se ponen a agitar magnéticamente en un vaso de teflón, 19.26g de Ludox TM-40 (Aldrich, sílica coloidal en agua al 40%p.) tratando de mantener una temperatura de 10°C. Después a éste recipiente, se le añaden 18.52g de hidróxido de tetraetilamonio (Aldrich, TEOH en agua al 20%p.), y después, 16.00g de cloruro de cetiltrimetilamonio (Aldrich, HDTMACl en agua al 25%p.), manteniendo la agitación y la temperatura. Al gel formado, se le agrega simultáneamente 32.00g más de HDTMACl y 2.88g de isopropóxido de zirconio (Fluka, IPZr en propanol al 70%p.). El gel se agita durante un minuto más a las mismas condiciones, para más tarde colocarse en un autoclave con agitación a 104°C durante 24 horas. El sólido resultante se recupera por filtración al vacío, lavándose con agua desmineralizada y con etanol. El producto seco se extrae con etanol en un aparato Soxhlet durante 9 horas. Finalmente, después de haberse filtrado nuevamente a vacío, el producto se calcina durante 22 horas a 600°C. La relación molar Si/Zr fue de 20.

Además del Zr-MCM-41, se sintetizaron una sílica mesoporosa (Si-MCM-41) y una sustituida con aluminio (Al-MCM-41) con el fin de poder realizar algunas comparaciones.

¹⁶ Franke, O., Rathousky, J., Schulz-Ekloff, G & Zukai, A. *Stud. Surf. Sci. Catal* 91, (1995), 309-318

En el caso de la sílica mesoporosa, se pusieron a agitar magnéticamente 9.26g de Ludox TM-40 (Aldrich, sílica coloidal en agua al 40%p.), para después añadirse 9.26g de hidróxido de tetraetilamonio (Aldrich, TEAOH en agua al 20%p) a temperatura ambiente y continuar la agitación durante 5 minutos. Posteriormente, se agregaron 11.00g de cloruro de cetiltrimetilamonio (Aldrich, HDTMACl en agua al 25%p.) y se dejó agitar durante otros 5 minutos. El gel obtenido se colocó en un autoclave con agitación a 104°C durante 24 horas. El sólido resultante recibió el mismo tratamiento que en el caso anterior.

La Al-MCM-41 sintetizada contó con una relación Si/Al=20, para poder compararla con el Zr-MCM-41. Para su preparación, se empleó una solución con 0.45g de hidróxido de aluminio [Aldrich, $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ previamente seco], 0.45g de hidróxido de sodio [Aldrich, NaOH grado Q.P.] y 1.33g de agua desmineralizada. A dicha solución se le añaden 9.26g de hidróxido de tetraetilamonio (Aldrich, TEAOH en agua al 20%p.), agitando continuamente. Por otra parte, en un vaso de polipropileno, se agitan magnéticamente 9.26g de Ludox TM-40 (Aldrich, sílica coloidal en agua al 40%p.). Ambas mezclas, se combinan a temperatura ambiente, adicionando la solución de aluminato de sodio a la sílica. El gel resultante se agita 5 minutos, para después añadirle 11.00g de cloruro de cetiltrimetilamonio (Aldrich, HDTMACl en agua al 25%p.) y continuar la agitación 5 minutos más. Después, éste se coloca en un autoclave con agitación a 104°C durante 24 horas. El tratamiento del sólido formado es igual al de los casos anteriores.

Con el fin de verificar la reproducibilidad de las síntesis realizadas, se prepararon varios lotes de los materiales. Estos tuvieron variaciones en sus propiedades texturales y estructurales menores al 4% entre ellos, por lo que podemos considerar que el método de síntesis de los materiales es satisfactorio.

4.1.3 Justificación del Método de Síntesis

A continuación se intentarán dar algunas explicaciones someras sobre el por qué del método de síntesis de Zr-MCM-41, Si-MCM-41 y Al-MCM-41, algunas de éstas en base a lo encontrado en la literatura y otras por los comentarios del Dr. Joaquín Pérez Pariente.

El proceso de síntesis de cristales a partir de geles requiere de materias primas que reaccionen a bajas temperaturas para constituir un gel que seque y densifique en un cristal masivo. La ruta del gel es atractiva, porque los cristales se pueden preparar a temperaturas muchos más bajas y porque se alcanza un mayor grado de homogeneidad²⁹. En la Figura 4.1 se esquematiza la ruta Gel→Cristal. La conversión exitosa de un gel a un cristal, depende de la competencia entre los fenómenos que rigen la densificación (proceso de sinterización), y los que promueven la cristalización.

Las variables de reacción en la síntesis de un material mesoporoso ordenado son: (a) la temperatura, (b) la presión, (c) la composición del gel de síntesis, (d) el pH, (e) el tiempo de reacción, (f) la naturaleza de los reactivos, y, (g) la agitación.

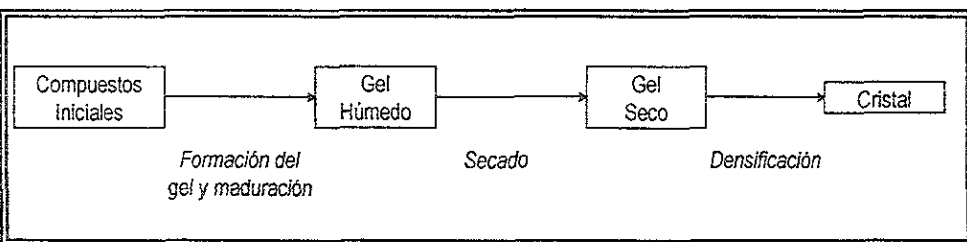


Figura 4.1: Proceso Gel→Cristal

La etapa controlante en una síntesis es la nucleación. Como ésta se ve favorecida a bajas temperaturas, la mezcla de nuestros reactivos se lleva a cabo a 10°C. Además, debemos de tomar en cuenta que, un tiempo de reacción muy largo puede provocar

²⁹ Zarzycki, J. et. al. *J. Mat. Sci.* **17**, (1982), 3371-3379.

una redisolución del material mesoporoso formado. Por otra parte, si la agitación es demasiado fuerte, el tamaño del cristalito puede disminuir ya que aumenta la difusión de los reactivos.

Nuestra síntesis se lleva a cabo en un medio alcalino, lo cual garantizamos por el uso de la sílica coloidal (Ludox TM-40) y de bases orgánicas fuertes, como lo son los hidróxidos de amonio cuaternario (surfactante), que introducen en el gel cationes hidrófobos muy voluminosos. Se ha observado que a pH de síntesis altos aumenta el área superficial, pero disminuye el diámetro de poro, la cristalinidad y el espesor de pared. Bajo estas mismas condiciones, la mezcla de reacción también contiene pequeños oligómeros de sílica (de tres a siete átomos de silicio) de diferentes grados de polimerización y carga. Estos son más ácidos ($pK_a \approx 6.5$) que las especies monoméricas y diméricas ($pK_a = 9.8$ y 10.7 , respectivamente). Además, todas estas especies silicadas son altamente disociables a un pH alto.

Por su parte, el bromuro de cetiltrimetilamonio (HDTMABr) es un surfactante con cabezas polares de carga localizada que produce micelas altamente elongadas en agua aún en ausencia de sales. Éste tiene una concentración micelar crítica (CMC) a 25°C en agua de 10^{-3} mol/l. En el $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, la carga positiva se localiza sobre el nitrógeno. Además, al interactuar con solventes de alto momento dipolar se pueden obtener diferentes fases⁶. Para una solución HDTMABr-agua a temperaturas típicas de síntesis en ausencia de silicatos, la fase hexagonal se favorece a concentraciones de surfactante de ≈ 25 a 70% p., donde la fase laminar se forma a concentraciones mayores a 70% ⁹.

⁶ Auvray, X et. al. *Langmuir*, 8, (1992), 2671-2679.

⁹ Stucky, G D. et. al. *Science* 261, (1993), 1299-1303

4.2 Preparación de Catalizadores con Níquel y Molibdeno soportados sobre Zr-MCM-41

Los catalizadores recomendados para HDS son generalmente Ni-Mo, Co-Mo y Ni-W soportados sobre γ -Al₂O₃. La combinación óptima de los metales activos, la selección del soporte y el método de preparación del catalizador es un caso específico para cada tipo de crudo y para cada proceso o producto que se tenga y/o requiera.

Las cargas pesadas de crudo contienen moléculas de compuestos aromáticos, las cuales son planas y necesitan de sitios catalíticos con deficiencia de electrones para poder adsorberse. Las moléculas organosulfuradas no necesitan sitios catalíticos con tanta deficiencia electrónica. Sobre la superficie del soporte, las fases activas forman enlaces tipo puente y terminales. Los enlaces tipo puente se prefieren cuando se desea hacer reaccionar compuestos con una densidad electrónica mediana (HDS). Por lo anterior, el método de preparación de catalizadores para HDS requerirá de la mayor formación de enlaces tipo puente (pocos defectos superficiales).

En nuestro caso, se prepararon catalizadores con níquel y molibdeno soportados sobre el Zr-MCM-41, ya que se ha demostrado que en catalizadores de HDS soportados sobre ZrO₂ se presenta una mayor actividad intrínseca que en los soportados sobre alúmina. El níquel es un promotor en la fabricación de catalizadores. Es un metal conductor que favorece hidrogenaciones en reacciones Fisher-Tropsch, deshidrogenaciones, hidrogenólisis y oxidaciones. El níquel (II) forma un gran número de complejos con números de coordinación 4, 5 y 6; esto le da la posibilidad de tomar estructuras octaédricas, bipiramidales trigonales, piramidales cuadradas, tetraédricas y cuadradas. Por su parte, el molibdeno posee una amplia variedad de estereoquímicas que unidas a la diversidad de estados de oxidación, lo hacen un elemento con características complejas. Además, los óxidos y sulfuros de molibdeno (MoO₃ y MoS₂) participan de manera activa en reacciones de oxidación, reducciones, desulfuraciones, deshidrogenaciones, ciclaciones e hidrogenaciones.

La deposición de las fases activas (níquel y molibdeno) se realizó por el método de impregnación de volumen de poro. En este método, los poros de la partícula se llenan con la solución de agente catalítico y después el solvente (generalmente agua) se evapora. Las soluciones se prepararon de modo tal, que se pudiera estudiar la impregnación de fases en medio ácido ($5 < \text{pH} < 6$) y en medio básico ($11 < \text{pH} < 13$).

La carga de los metales a depositar tomó en cuenta los estudios de Corma et. al.³⁰, quienes usaron un aluminosilicato mesoporoso MCM-41 y una zeolita USY para preparar catalizadores bifuncionales NiMo, por el método de impregnación incipiente de poro con un 12%p. de MoO_3 y 3%p de NiO. Estos catalizadores fueron probados en el hidrocrackeo de un gasóleo de vacío sin tratar (2.53%p. de S) y de dos más hidrotratados con diferentes contenidos de azufre (0.15%p. y 0.035%p de S) y nitrógeno (2000 y 1500ppm de N). Sus experimentos revelaron que los catalizadores preparados con MCM-41 favorecen más la HDS que aquellos con zeolita USY o un óxido mixto $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.2.1 Impregnación de Fases en Medio Ácido

Antes de hacer los cálculos pertinentes para determinar el porcentaje en peso a depositar de las fases activas, se estableció la cantidad de agua adsorbida a condiciones ambiente en el soporte Zr-MCM-41. Éste se saturó durante tres días en presencia de una solución saturada de CaCl_2 , y se secó, posteriormente, a 150°C durante 24 horas. La cantidad de agua adsorbida por el material mesoporoso fue del 34%p.

Para preparar el catalizador Ni/Zr-MCM-41 con 3%p. de NiO, se utilizó una solución de nitrato de níquel [J. T. Baker, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] en agua desmineralizada. Después de impregnar el soporte con dicha solución, se dejó madurar por dos horas y secar por una noche a 150°C . Una vez que el catalizador se secó, se puso a calcinar a

³⁰ Corma, A et al *J Catal.* 153, (1995), 25-31.

400°C durante 4 horas. El pH de la solución de impregnación fue aproximadamente de 6.

Cuando se preparó el catalizador Mo/Zr-MCM-41 con un 12%p. de MoO₃, se utilizó una solución de heptamolibdato de amonio [Merck, (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O] en agua desmineralizada. El pH de la solución de impregnación fue de aproximadamente de 5. Después de impregnarse el soporte, se dejó madurar por dos horas y secar por una noche a 150°C. Una vez que el catalizador se secó, se puso a calcinar a 400°C durante 4 horas.

Uno de los catalizadores preparados fue el NiMo/Zr-MCM-41 con una impregnación simultánea de níquel y molibdeno en los porcentajes del 3%p. de NiO y del 12%p. de MoO₃, respectivamente. En la solución de impregnación se disolvieron simultáneamente en agua desmineralizada, nitrato de níquel [J. T. Baker, Ni(NO₃)₂•6H₂O] y heptamolibdato de amonio [Merck, (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O]. El pH de ésta solución fue de 5. Después de impregnarse el soporte, se le dio el mismo tratamiento que en los casos anteriores.

Se prepararon dos catalizadores más por impregnación en medio ácido: el níquel-molibdeno por impregnación sucesiva (Ni-Mo/Zr-MCM-41), y el molibdeno-níquel (Mo-Ni/Zr-MCM-41), también por impregnación sucesiva. Las cantidades de metales depositados fueron las mismas que en los casos anteriores, sólo que para estos se prepararon dos soluciones, una de nitrato de níquel [J. T. Baker, Ni(NO₃)₂•6H₂O] y otra de heptamolibdato de amonio [Merck, (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O]. En el caso del catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 por impregnación ácida sucesiva, primero se impregnó el soporte con la solución de nitrato de níquel, se maduró, se secó y se calcinó a las mismas condiciones que en los casos anteriores. Después, éste catalizador con NiO ya soportado, se impregnó con la solución de heptamolibdato de amonio, para darle el mismo tratamiento. Finalmente, el catalizador obtenido tenía soportados NiO y MoO₃ sobre Zr-MCM-41. Para el catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41, la preparación fue igual que

para el Ni-Mo, con la diferencia obvia de la secuencia de impregnación de las fases activas.

4.2.2 Impregnación de Fases en Medio Básico

Antes de preparar cada uno de los catalizadores por impregnación en medio básico, el soporte empleado se saturó de igual manera que en los catalizadores por impregnación en medio ácido.

Para preparar la solución de impregnación para el catalizador Ni/Zr-MCM-41 con 3%p. de NiO, se puso a agitar magnéticamente en un matraz una solución $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=3:1$. A ésta se le agregó lentamente carbonato de níquel [J. T. Baker, NiCO_3], para evitar un aumento de la temperatura mayor a los 60°C que provoque la emisión violenta de NH_3 . Una vez preparada la solución de impregnación ($\text{pH}\approx 14$), el catalizador se prepara de igual forma que en el caso de impregnación en medio ácido.

La solución de impregnación para el catalizador Mo/Zr-MCM-41 con un 12%p. de MoO_3 , se preparó a partir de la disolución de trióxido de molibdeno [J. T. Baker, MoO_3] en una solución de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=3:1$. El pH de la solución de impregnación fue aproximadamente de 11. Después de impregnarse el soporte, se dejó madurar por dos horas y secar por una noche a 150°C . Una vez que el catalizador se secó, se puso a calcinar a 400°C durante 4 horas.

En el caso de la impregnación simultánea de níquel y molibdeno en los porcentajes del 3%p. de NiO y del 12%p. de MoO_3 , respectivamente, para el catalizador NiMo/Zr-MCM-41, la solución de impregnación tenía disueltos simultáneamente en $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=3:1$, carbonato de níquel [J. T. Baker, NiCO_3] y trióxido de molibdeno [J. T. Baker, MoO_3]. En éste caso particular, primero se disuelve el trióxido de molibdeno y después el carbonato de níquel. El pH de ésta solución fue de 11. Después de impregnarse el soporte, se le dio el mismo tratamiento que en los casos anteriores.

También se prepararon dos catalizadores más por impregnación sucesiva en medio básico: el níquel-molibdeno (Ni-Mo/Zr-MCM-41), y el molibdeno-níquel (Mo-Ni/Zr-MCM-41). Nuevamente, se utilizaron dos soluciones, una de carbonato de níquel [J. T. Baker, NiCO₃] y otra de trióxido de molibdeno [J. T. Baker, MoO₃]. Dichas soluciones se prepararon de la misma manera que en los casos anteriores. Para el catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 por impregnación básica sucesiva, primero se impregnó el soporte con la solución de carbonato de níquel, se maduró, se secó y se calcinó a las mismas condiciones. Después, éste catalizador con NiO ya soportado, se impregnó con la solución de trióxido de molibdeno, para darle el mismo tratamiento. Finalmente, el catalizador obtenido tenía soportados NiO y MoO₃ sobre Zr-MCM-41. Para el catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41, la preparación fue igual que para el Ni-Mo, con la diferencia de la secuencia de impregnación de las fases activas.

4.3 Estudio de las Propiedades Catalíticas con la HDS de DBT

La tendencia a largo plazo de la industria petrolera es el procesamiento de cargas con altos porcentajes de compuestos con azufre y nitrógeno. Conforme los crudos son más pesados, el porcentaje de compuestos organosulfurados heterocíclicos aumenta. Es por esto, que la hidrodesulfuración es uno de los procesos más importantes en la refinación. Dentro de sus múltiples propósitos encontramos la remoción de azufre de naftas y fracciones pesadas para minimizar las emisiones de SO_x y el envenenamiento de los catalizadores de metales nobles usados en los procesos posteriores³¹.

4.3.1 Características Generales de la Hidrodesulfuración (HDS)

La HDS de compuestos organosulfurados es exotérmica y esencialmente irreversible bajo las condiciones de reacción industriales (340-425°C y 55-170atm)³².

³¹ Girgis, M. J. & Gates, B. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, (1991), 2021-2058.

³² Speight, J. G. 1991. *Desulfurization of Heavy Oils and Residua*. USA: Marcel Dekker.

Nag et al.³³ realizaron experimentos para establecer las reactividades del tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y benzonaftotiofeno a condiciones de operación semejantes a las industriales, 71 atm y 300°C. Dichos experimentos fueron realizados en un reactor tipo Batch, que contenía partículas suspendidas de un catalizador comercial de hidrodesulfuración $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfurado. Resultados anteriores de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, mostraban que la reacción predominante es la eliminación primaria de azufre (para dar bifenilo y sulfuro de hidrógeno), acompañada de una pequeña hidrogenación de anillos aromáticos antes y después de la remoción del mismo. Los autores, finalmente establecieron, que las reacciones de hidrodesulfuración siguen una cinética de pseudo-primer orden, ya que la concentración molar de hidrógeno en la mezcla era mucho más alta que la de los compuestos organosulfurados y virtualmente constante. De los resultados obtenidos observaron además, que la reactividad decrece conforme disminuye el número de anillos en el reactivo de uno a tres, pero para un compuesto de cuatro anillos, ésta es prácticamente igual a la de tres. Sus conclusiones finales fueron que, la reactividad de compuestos sulfurados con varios anillos no es gobernada únicamente por el tamaño de la molécula, sino también por las interacciones tipo π entre los electrones de los anillos aromáticos y la superficie del catalizador, las cuales son más importantes que aquellas entre los átomos de azufre y la superficie. Además propusieron, que los mecanismos de hidrodesulfuración de compuestos de tres o cuatro anillos debían ser muy diferentes a los del tiofeno.

Kilanowski et al.³⁴ realizaron estudios de hidrodesulfuración de organosulfurados a bajas presiones con catalizadores comerciales de $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los resultados obtenidos fueron consistentes con la idea de que la remoción del azufre es la reacción primaria de estos compuestos, a pesar de que se observaron pequeñas cantidades de productos aún no caracterizados. El análisis de los productos comprobó que se puede considerar que el dibenzotiofeno y sus compuestos derivados reaccionan con la simple remoción del azufre, ya que el bifenilo y los

³³ Nag, N. K. et al. *J. Catal.* **57**, (1979), 509-512.

³⁴ Kilanowski, D. R. et al. *J. Catal.* **55**, (1978), 129-137.

Rollmann ³⁵ trabajó con dos catalizadores comerciales, HDS-2 (Co-Mo) y HDS-1441 (Co-Mo estabilizado con SiO₂), a las condiciones de reacción de 290-430°C y 300-1500psig. La composición de alimentación con la cual trabajó se muestra a continuación. Fue variando un componente y manteniendo constante el resto de la alimentación. Basado en sus comparaciones y los datos obtenidos en la hidrogenación de los compuestos NSO-, ordenó la reactividad química de los compuestos como sigue:

Sulfuros >> p-Alquilfenoles > Benzotiofenos > Quinoleína ~ o-Alquilfenoles ~ indoles ~ Benzofuranos ~
Naftalenos > Dibenzofuranos >> Aromáticos Mononucleares

Alimentación Estándar	Moles	%p.
Dibenzotiofeno	1.0	10.4
Dibutilsulfuro	1.0	8.2
Quinoleína	1.0	7.3
Dibenzofurano	1.0	9.5
Naftaleno	1.0	7.2
2-Metilnaftaleno	2.0	16.0
2,3-Dimetilnaftaleno	1.0	8.8
Hexadecano	1.5	19.1
1,2,4-Trimetilbenceno	2.0	13.5

Tabla 4.1. Composición de Alimentación de Rollmann.

Clasificó los compuestos NSO- en términos de la remoción del heteroátomo. Finalmente, Rollmann concluyó que los compuestos sulfurados al hidrogenarse darían como producto H₂S y un alcano o un aromático según el caso; sin embargo, las especies con N- y O- requieren primero de la saturación del anillo aromático unido al heteroátomo, para lograr la escisión de los enlaces C-N ó C-O.

³⁵ Rollmann, L. D. *J. Catal.* **46**, (1977), 243-252.

Houlla et. al.³⁶ empleando un catalizador sulfurado Co-Mo/ γ -Al₂O₃ a 300°C y 102atm, demostraron que la reactividad de los dibenzotiofenos metil- sustituidos disminuía significativamente cuando dichas sustituciones se hacían en las posiciones 4 y 6; sin embargo, ésta aumentaba ligeramente en las posiciones 2 y 8. Inferieron que la reactividad dependía de la rapidez de transferencia de hidrógeno de la superficie catalítica, la cual es apta para verse afectada por la orientación del reactivo en la superficie. Sus estudios indican que hay una competencia en la adsorción entre los reactivos sulfurados debida al enlace con la superficie catalítica de los electrones π del anillo bencénico y del átomo de azufre; y, un impedimento estérico en las posiciones 4 y 6. Por lo anterior, los DBT metil- sustituidos se consideran los compuestos organosulfurados que se convierten más lentamente en una HDS.

Singhal et. al.³⁷ realizaron estudios de HDS de compuestos organosulfurados heterocíclicos, con un reactor Batch a 310°C y 41atm con un catalizador Co-Mo/ γ -Al₂O₃. Sus resultados demuestran que las trayectorias de reacción de los compuestos dependen de la estructura, y que éstas se pueden dividir en dos categorías: (a) en compuestos donde la densidad electrónica se localiza en el átomo de azufre, y cuya desulfuración es en coordinación directa entre el azufre y el sitio catalítico, dando como productos solo aromáticos; (b) en compuestos como el dibenzotiofeno donde la densidad electrónica del átomo de azufre está deslocalizada sobre un sistema π extensivo provocando un impedimento estérico, la primera etapa probable de reacción es la formación de un complejo π , para después darse la hidrogenación y la desulfuración. En este caso, se producen compuestos aromáticos y algunos parcialmente saturados.

Aubert et. al.³⁸ con un catalizador NiO-MoO₃/ γ -Al₂O₃ (3%p. NiO y 14%p. MoO₃) en un reactor Batch a 340°C y 70atm, realizaron una comparación entre las reactividades del dibenzotiofeno con estructuras organosulfuradas rotadas. También observaron,

³⁶ Houlla, M. et. al. *J. Catal.* **61**, (1980), 523-527.

³⁷ Singhal, G. H. et. al. *J. Catal.* **67**, (1981), 446-456.

³⁸ Aubert, et. al. *J. Catal.* **97**, (1986), 169-176

que los principales productos de la HDS del DBT son el bifenilo y el ciclohexilbenceno.

4.3.2 Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno

Houlla et. al.³⁹ realizaron la HDS del dibenzotiofeno a 300°C y 102atm, en un reactor de flujo continuo y en un reactor Batch. Las características de los catalizadores empleados fueron:

Catalizador	NiO-MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	CoO-MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	NiO-WO ₃ /γ-Al ₂ O ₃
%p. NiO	3.1	-	5.1
%p. CoO	-	5.6	-
%p. MoO ₃	18.3	11.2	-
%p. WO ₃	0.04	-	22.0
%p. Na ₂ O	0.05	0.03	-
Fe	-	0.04	-
Área Superficial [m ² /g]	149	176	250

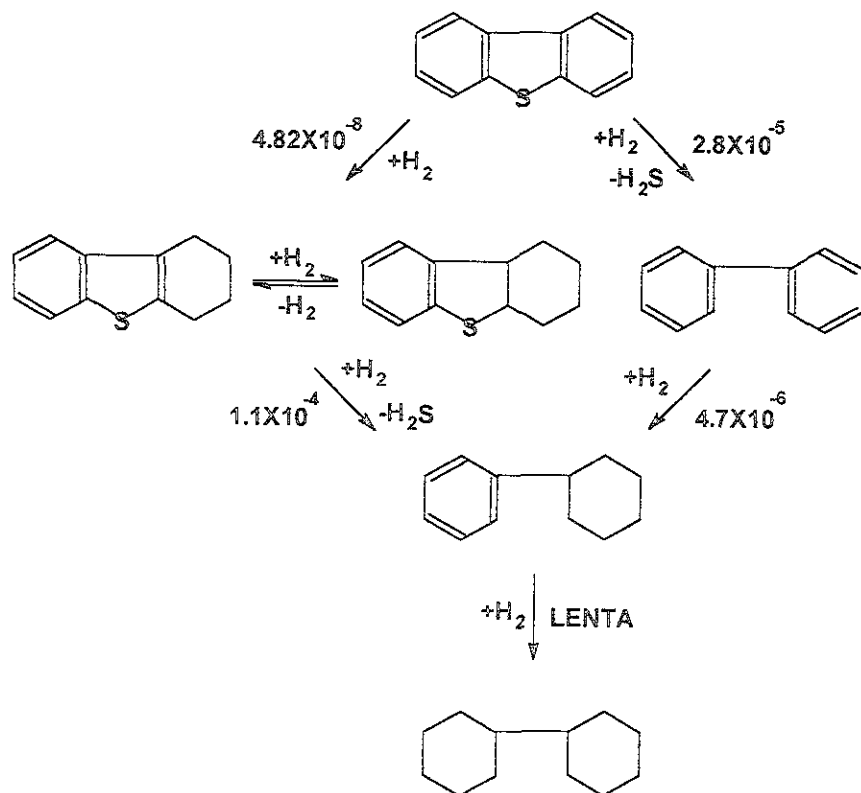
Tabla 4.2: Catalizadores Sulfurados Empleados por Houlla et. al.

Dentro de sus resultados experimentales, observaron que la conversión del dibenzotiofeno fue del 87%, con un catalizador Co-Mo. Los productos orgánicos presentes fueron ciclohexilbenceno y trazas de biciclohexilo. Esto los llevo a creer que dicho catalizador era altamente selectivo para HDS y para hidrogenación. Como no encontraron compuestos sulfurados presentes además del DBT, asumieron que estos eran demasiado activos para ser aislados. Comparando estos resultados con los del reactor Batch, pensaron que la hidrogenación prosigue a la HDS en un camino en el mecanismo de reacción del DBT.

La selectividad para HDS e hidrogenación fue diferente en los catalizadores Ni-W y Ni-Mo. El rendimiento de ciclohexilbenceno a una conversión dada fue tres veces

³⁹ Houlla, M. et al. *AIChE J* 24, (1978), 1015-1021

mayor en un catalizador Ni-W que en un Co-Mo. La actividad catalítica del Ni-Mo por unidad de área fue dos veces más alta que la del Co-Mo.



También observó que la distribución de productos dependía de la concentración de H₂S presente, el cual inhibe la HDS del DBT (hidrogenólisis) con respecto a la reacción de hidrogenación para la formación del ciclohexilbenzeno. Detectó además, que aumentando la concentración de hidrógeno, aumentaba la rapidez de hidrogenación.

Los datos de conversión indicaron que las constantes de rapidez de reacción son de pseudo-primer orden, ya que en todos los experimentos el hidrógeno estuvo presente

en un exceso estequiométrico y su concentración fue prácticamente constante. La conversión del DBT demuestra que los compuestos de bifenilo sulfurados y desulfurados parcialmente hidrogenados son los principales productos de la reacción con hidrógeno. Subsecuentemente, estos se convierten en el producto secundario, ciclohexilbenceno, que se hidrogena para dar como producto terciario el biciclohexilo. El mercaptano o-feniltiofenol puede considerarse como intermediario en la conversión del DBT a bifenilo.

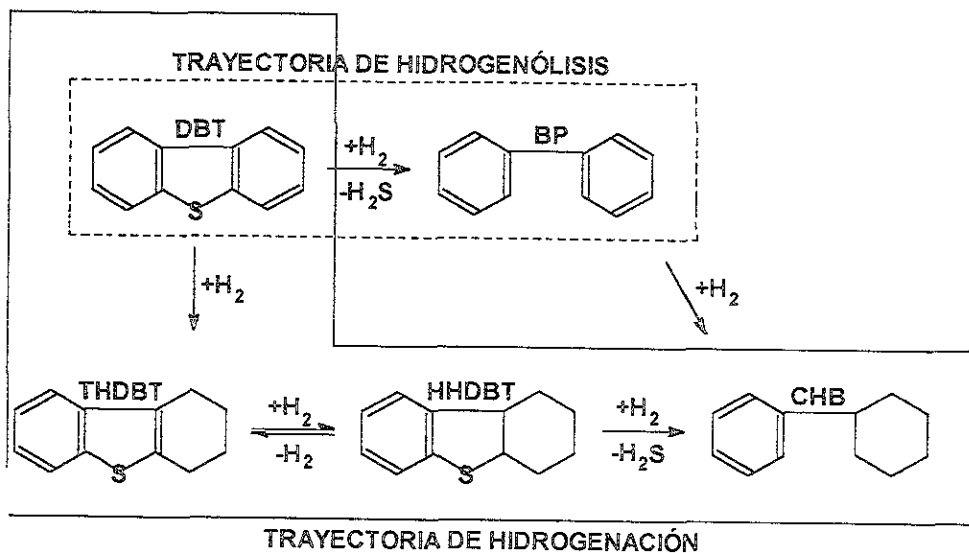
El mecanismo de reacción muestra una alta selectividad del catalizador Co-Mo/ γ -Al₂O₃ por la hidrodesulfuración simple, con la formación de bifenilo y H₂S. Finalmente, Houlla destacó que las combinaciones Ni-Mo y Ni-W usadas tienen una actividad comparable al Co-Mo, pero una selectividad menor.

Por otro lado, Broderick y Gates ⁴⁰ tomaron en cuenta el mecanismo de reacción propuesto por Houlla y llevaron a cabo sus experimentos a condiciones semejantes en un reactor de flujo pistón isotérmico con un catalizador CoO-MoO₃/ γ -Al₂O₃. En experimentos previos realizados por Broderick, confirmaron que el tamaño de partícula no afectaba la rapidez de reacción, y que no tenían gradientes de temperatura y concentración inter e intrapartícula significativos.

La conversión del DBT les dio como productos los mismos que a Houlla: ciclohexilbenceno (CHB), bifenilo (BP), 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). En el esquema de reacción que plantearon se aprecian dos reacciones principales: la hidrogenación de un anillo aromático que provoca un equilibrio en la mezcla de THDBT y HHDBT, cuya hidrodesulfuración ocurre rápidamente para dar ciclohexilbenceno; y la hidrodesulfuración directa del DBT a CHB, que es una reacción de hidrogenólisis. La reacción de bifenilo con hidrógeno para dar ciclohexilbenceno es dos órdenes de magnitud menor que la hidrogenólisis del DBT.

⁴⁰ Broderick, D. H. & Gates, B. C. *AIChE J.* 27, (1981), 663-673.

Para tratar de obtener datos con una cierta tendencia y poder plantear una cinética, trabajaron a conversiones de DBT menores del 14%, ya que en esta región éstas son linealmente dependientes del inverso del espacio velocidad (WHSV).



Como la HDS del DBT seguía dos rutas paralelas de reacción: la hidrogenólisis de los enlaces C-S para dar bifenilo y H_2S , y la hidrogenación de un anillo aromático para después darse la hidrogenólisis del enlace C-S y dar como producto ciclohexilbenceno, se ajustaron ecuaciones de hidrogenólisis e hidrogenación según los modelos de Langmuir-Hinshelwood. La reacción de primer orden con respecto al hidrógeno y la dependencia de Langmuir, indicaron una saturación de la superficie por el DBT a altas concentraciones. En contraste con la hidrogenólisis, la hidrogenación no se vio inhibida por el H_2S . La ecuación de hidrogenólisis del DBT para dar bifenilo es

$$r_{\text{hidrogenólisis}} = \frac{k' K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S})^2 (1 + K_{H_2} C_{H_2})}$$

con los siguientes parámetros:

$$k' = 7.87 \times 10^5 e^{\left(\frac{-1.26 \times 10^8}{RT}\right)}$$

$$K_{DBT} = 1.8 \times 10^{-1} e^{\left(\frac{1.9 \times 10^7}{RT}\right)}$$

$$K_{H_2} = 4.0 \times 10^3 e^{\left(\frac{-3.5 \times 10^7}{RT}\right)}$$

$$K_{H_2S} = 7.0 \times 10^{-1} e^{\left(\frac{2.2 \times 10^7}{RT}\right)}$$

donde: k' .- constante aparente de rapidez [$m^6/kgmol \cdot kg_{catalizador} \cdot s$].

$k' = (k/K_{DBT}K_{H_2})$ [$kgmol/kg_{catalizador} \cdot s$].

K_i .- constante de adsorción de la especie i [$m^3/kgmol$].

r .- rapidez de reacción [$kgmol/(kg_{catalizador} \cdot s)$].

C_i .- concentración de la especie i [$kgmol/m^3$].

T .- temperatura [K].

R = [J/kgmol·K].

La ecuación de rapidez de hidrogenación de dibenzotiofeno con productos como CHB, THDBT y HHDBT es

$$r_{Hidrogenacion} = \frac{k' K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})}$$

con los parámetros

$$k' K_{H_2} = 4.22 \times 10^4 e^{\left(\frac{-1.16 \times 10^8}{RT}\right)}$$

$$K_{DBT} = 2.0 e^{\left(\frac{6.0 \times 10^6}{RT}\right)}$$

Las energías de activación para la hidrogenólisis e hidrogenación fueron 1.26×10^8 y 1.2×10^8 J/kgmol, respectivamente.

Sus resultados implican entonces, que los sitios catalíticos y el mecanismo de reacción de la hidrogenólisis e hidrogenación son diferentes y que no se adsorbe H_2S en los sitios de hidrogenación. Además, la diferencia entre las cinéticas se debe a que la selectividad se ve afectada por la temperatura y la concentración de H_2S .

Froment et al.⁴¹ simularon un reactor de HDS con un diesel sintético empleando un catalizador Co-Mo/ γ - Al_2O_3 . Ésta HDS se llevó a cabo en un reactor tipo *Trickle Bed* debido a que hay tres fases presentes: el lecho fijo con partículas de catalizador porosas, una fase líquida y una fase vapor que representan a la corriente de proceso. Empleó el mismo mecanismo de reacción propuesto por Houlla para la HDS del DBT, pero modificó las ecuaciones cinéticas de Broderick, para postular

$$r_{DBT-BHP} = \frac{k_1 K_{DBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT,\sigma} + \sqrt{K_{H_2,\sigma} C_{H_2} + K_{H_2S,\sigma} \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2}}}\right)^3}$$

$$r_{DBT-CHB} = \frac{k_2 K_{DBT,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT,\tau}\right)^3}$$

con los parámetros

$$k_1 = 7.84 \times 10^8 e^{\left(\frac{-158000}{RT}\right)}$$

$$k_2 = 4.17 \times 10^3 e^{\left(\frac{-99100}{RT}\right)}$$

$$K_{DBT,\tau} = 397 \times 10 e^{\left(\frac{-14100}{RT}\right)}$$

donde: k_1 .- constante de rapidez de reacción [$kmol/kg_{catalizador} \cdot s$].

k_2 .- constante de rapidez de reacción [$m^3/kg_{catalizador} \cdot s$].

C_i - concentración de componente i [mol/m^3].

⁴¹ Froment, G. F. et al. *Ind Eng Chem. Res.* **33**, (1984), 2975-2988

$K_{i,\sigma}$ - constante de equilibrio de adsorción del componente i en el sitio σ
[m³_{líquido}/kmol].

$$K_{H_2S,\sigma} = 1.72$$

$$K_{H_2,\sigma} = 4.02$$

$K_{i,\tau}$ - constante de equilibrio de adsorción del componente i en el sitio τ
[m³_{líquido}/kmol].

Éstos son algunos de los trabajos que se han hecho sobre la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, el cual ha desplazado al tiofeno como molécula patrón.

4.3.3 Equipo de Reacción

Para probar los catalizadores preparados con el soporte Zr-MCM-41, se eligió la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Ésta se realizó en un reactor Batch de acero inoxidable marca Parr serie 4561. La mezcla de reacción consistió en una solución de n-hexadecano [Sigma, C₁₆H₃₄, 99% mínimo de pureza] y dibenzotiofeno [Aldrich, DBT, 98% mínimo de pureza]. El contenido de azufre de ésta fue del 0.26%p.

Antes de cargar el catalizador en el reactor, éste es pretratado durante una hora a 150°C en atmósfera de nitrógeno. Después se expone a una mezcla H₂S/H₂ [Praxair, 15% de balance, 100ppm H₂S], desde los 150°C hasta 350°C, donde se deja durante 4 horas más. Es importante señalar que el incremento de temperatura del proceso de sulfuración del catalizador se debe de realizar lentamente (1°C/min), para evitar cambios en la estructura del catalizador.

Una vez cargado el catalizador en el reactor en atmósfera de hidrógeno, se inició la reacción con las siguientes condiciones:

Temperatura de Reacción: 300°C

Presión de Reacción: 1100psi

Agitación: 1000rpm

Tiempo de Reacción: 6h

La toma de muestra se llevó a cabo a cada hora de reacción. Éstas se analizaron en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Serie II.

Los resultados de las pruebas de actividad catalítica se presentarán más adelante.

4.4 Definición de Conversión y Rendimiento

Los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre Zr-MCM-41, se reportaron según las definiciones propuestas por Carberry⁴²:

La conversión se expresa como la fracción del reactivo limitante que es consumida para generar todos los productos de reacción. Para un reactor Batch, tenemos que:

$$\%Conversion_{DBT} = \frac{C_{DBT}^0 - C_{DBT}^t}{C_{DBT}^0} * 100$$

donde: C_{DBT}^0 .- Concentración inicial de DBT [mol/ml].

C_{DBT}^t .- Concentración de DBT al tiempo de reacción t [mol/ml].

Por otra parte, el rendimiento integral de un producto se define simplemente como el resultado de la integración del rendimiento puntual.

$$Y_p = \frac{N_p}{N_{DBT}^0} * 100$$

donde: N_p - Moles de producto.

N_{DBT}^0 .- Moles iniciales de DBT.

Éstas son las definiciones que se utilizarán para evaluar la actividad catalítica.

⁴² Carberry, J. J. 1989 *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*. USA: McGraw-Hill.

4.5 Métodos de Caracterización

La necesidad de tener un mejor control en el catalizador para obtener los requerimientos de optimización de procesos, la aparición de nuevos tipos de sólidos con propiedades catalíticas peculiares (zeolitas, óxidos con porosidad controlada, superácidos, etc.), y en general, el desarrollo tecnológico y computacional, han contribuido al desarrollo de las técnicas de caracterización ⁴³. Las propiedades de los catalizadores que se pueden estudiar a través de las diferentes técnicas de caracterización son: (a) propiedades físicas y morfología, (b) propiedades superficiales, (c) propiedades de bulto, y, (d) distribución de tamaño de partícula y propiedades mecánicas.

4.5.1 Propiedades Físicas y Morfología

Un catalizador típico contiene uno o más grupos de poros cuyo tamaño y volumen dependen del método de preparación. Los poros se clasifican según su tamaño en:

Microporos ($\phi < 2\text{nm}$)

Mesoporos ($2 < \phi < 50\text{nm}$)

Macroporos ($\phi > 50\text{nm}$)

El conocimiento de los parámetros morfológicos es importante para entender la evolución del catalizador durante el procedimiento de preparación. Las características morfológicas de interés son el área superficial específica, el volumen de poro específico, la distribución del área y el tamaño de poro.

En nuestro caso particular, para conocer las propiedades texturales de nuestros soportes y catalizadores, usaremos la adsorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición (77K). Ésta técnica determina la superficie total del sólido (método BET), la

⁴³ Leofant, G. *Catal Today* 34, (1997), 307-327

distribución superficial mesoporosa vs. su tamaño (método BJH), el volumen mesoporoso y la distribución del volumen vs. su tamaño (métodos Gurvitsch y BJH)

Para ello, usaremos un equipo ASAP 2000 Micromeritics (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*). Las condiciones de medición de las muestras por fisisorción de N_2 son:

Presión de Desgasificación: $500\mu\text{mHg}$

Temperatura de Desgasificación: 270°C

Tiempo de Desgasificación: 8h como mínimo

Además de las técnicas de adsorción de vapor a baja temperatura, la microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy, SEM*) y la microscopía electrónica de transmisión (*transmission electron microscopy, TEM*) son técnicas substancialmente cualitativas en el estudio de propiedades físicas y morfológicas. Su ventaja es la visión directa del sólido bajo estudio. La microscopía electrónica se usa frecuentemente para estudiar catalizadores, particularmente para obtener datos acerca de la forma, tamaño, hábito cristalino, homogeneidad, presencia de compuestos amorfos y cristalinos, y su distribución en las fases

Debido a que los materiales mesoporosos ordenados se descomponen rápidamente con la acción del haz incidente, las muestras se embeben en una resina polimérica tipo EMBED 812, para posteriormente cortarse con un espesor de 900\AA en un ultramicrotomo MT6000-XL.

Las muestras preparadas se estudiaron en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200kV , una resolución de 1.9nm y sin apertura de lente objetiva.

4.5.2 Propiedades Superficiales

Para entender cómo trabaja un catalizador, por qué una muestra da un mejor rendimiento que otras o por qué la actividad catalítica decae con el tiempo, es indispensable conocer la naturaleza de los sitios activos. Para ello, empleamos la espectroscopia de infrarrojo, que es una de las técnicas de caracterización de catalizadores más difundida. La adsorción de moléculas sonda (CO, NO, NH₃, C₂H₄, CH₃OH, H₂O y piridina, entre otras) en la superficie del material permite estudiar las interacciones entre las moléculas y el material, para obtener así, piezas más directas de información de la reactividad superficial y del mecanismo de reacción. Se eligen dichas moléculas sonda debido a que interactúan de manera selectiva, a que sus espectros son fáciles de interpretar y porque tienen vibraciones que se afectan significativamente por la adsorción ubicada en el rango espectral del MIR (4000-1200cm⁻¹), donde las vibraciones esqueléticas del sólido no interfieren. Por lo tanto, a partir de ésta técnica se obtienen datos sobre los grupos funcionales superficiales y de los adsorbatos. Ésta espectroscopia tiene como limitaciones que en las regiones de baja frecuencia no se puede emplear debido a las vibraciones esqueléticas, y a que la mayoría de los materiales transparentes al IR (NaCl, KBr, CaCl₂, etc.) son hidrofílicos.

Además, es la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) una de las técnicas que nos ayudará a identificar si el zirconio se ha incorporado exitosamente en la red de la sílica. Para ello, usaremos un equipo MAGNA IR 760 Nicolet, siguiendo la técnica de la pastilla con KBr con una dilución de 3:1 y midiendo a temperatura ambiente, después de un secado previo de las muestras durante 12h.

Por otro lado, sabemos que un sólido ácido de Brønsted tiende a donar un protón y uno tipo Lewis a aceptar un par electrónico. Las principales características de un sólido ácido son el número por unidad de superficie (densidad) de sitios ácidos, la fuerza del sitio y el tipo de sitio (Brønsted o Lewis). Los estudios espectroscópicos de adsorción de amoníaco y piridina en superficies sólidas ha hecho posible distinguir

entre ácidos de Brønsted y Lewis y estimar la cantidad aproximada de estos independientemente. El hecho de que el espectro de piridina unida coordinadamente a la superficie sea muy diferente al del ion piridinio permite ésta diferenciación. En el caso particular de los soportes Si-MCM-41 y Zr-MCM-41, la espectroscopía de infrarrojo con piridina adsorbida (FTIR-Py) dará información sobre el tipo y fuerza de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis.

Las condiciones de medición de las muestras con adsorción de piridina usando el mismo equipo son:

Temperaturas de Desorción de Py: 150°C, 200°C, 300°C y 400°C

Presión de Evacuación: 4×10^{-5} torr

Presión de Alimentación de Py: 10mmHg

Tiempo de Exposición de Py: 2min (25°C)

Por otro lado, la espectroscopía de reflectancia difusa (DRS UV-VIS) es una técnica capaz de caracterizar la superficie y el seno de un catalizador. Proporciona información de los enlaces químicos, la coordinación y el grado de oxidación de sólidos con iones de metales de transición; así como el ambiente local de los grupos superficiales perturbados por la adsorción de moléculas patrón en un análisis cuantitativo. Con ella es posible estudiar transiciones *d-d*, las cuales son características de los elementos de transición; y otras transiciones características de la transferencia de carga del ligante al metal, o viceversa (Ti, Zn, Ce, Zr, Mo, Sn, tierras raras, óxidos metálicos de tierras alcalinas y varios óxidos metálicos de transición). Además, se puede obtener información directa de la estructura electrónica y primera esfera de coordinación de los iones examinados. En un estado de oxidación particular, se pueden estudiar también el tipo, número y coordinación de los ligantes. La mayor parte de los problemas en ésta espectroscopía se deben a la interpretación de los espectros, particularmente por las transiciones de transferencia de carga, las cuales se caracterizan por bandas que cubren gran parte de la región del espectro.

En los espectros obtenidos, la reflectancia difusa medida (R_S) en las muestras se relaciona con la reflectancia de la referencia (R_R) como ⁴⁴

$$R'_{\infty} = R_S / R_R$$

Los valores de Kubelka-Munk se calcularon de acuerdo con la función

$$F(R'_{\infty}) \equiv \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2(R'_{\infty})} = \frac{K}{S} \approx c$$

donde: K.- coeficiente de absorción efectiva.

S.- coeficiente de difracción.

El coeficiente de absorción efectiva K es proporcional, pero no igual, al coeficiente de absorción determinado en experimentos de transmisión. La Teoría de Kubelka-Munk predice que F(R) es proporcional a la concentración de especies absorbidas, siempre y cuando F(R)<1.5. Por lo tanto, las muestras que tengan una absorbancia mayor que F(R)>1.5, se diluirán en zeolita sin tratar o BaSO₄.

El borde de absorción de una muestra se determinó como el punto de intersección de la energía por una línea recta ajustada en gráficas $[F(R_{\infty}) \cdot hv]^2$ vs. E, donde hv es la energía del fotón incidente ⁴⁵.

En nuestro caso, las mediciones de los espectros UV-VIS se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un equipo Cary 5E Varian en los intervalos de UV-VIS-NIR. Dichos análisis fueron en absorbancia y usando sulfato de bario como referencia.

4.5.3 Propiedades de Bulto

Existen diferentes técnicas que frecuentemente se utilizan para estudiar catalizadores, como son las de análisis elemental, las espectroscópicas y de

⁴⁴ Klaas, J. et. al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, (1994), 2261-2268

⁴⁵ Weber, R. S. *J. Catal.* **151**, (1995), 470-474.

difracción, y las de análisis térmico. Las técnicas espectroscópicas se emplean ampliamente en la caracterización del seno del material. Éstas permiten determinar características locales (estado de oxidación, naturaleza y número de los ligantes, simetría, etc.) y estructurales (red, grado cristalino, tamaño de cristal). Las técnicas espectroscópicas se pueden subdividir en espectroscopías moleculares, de rayos X y de resonancia. Dentro de las espectroscopías moleculares encontramos nuevamente a la de infrarrojo, la láser Raman y la de reflectancia difusa.

En cuanto a las técnicas espectroscópicas por rayos X, se empleó la difracción de rayos X (DRX) en polvos para obtener información de las especies cristalinas, el grado de cristalinidad, el tamaño de cristal y la dispersión de los metales cristalinos soportados. Ésta es una de las primeras técnicas de caracterización usadas para demostrar que un material mesoporoso ordenado ha sido sintetizado satisfactoriamente. El equipo empleado para dicha caracterización es un Difractómetro Siemens D5000. Las condiciones de medición de las muestras a temperatura ambiente fueron:

Radiación: $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$)

Voltaje e Intensidad: 35kV y 30mA

Rejillas de Divergencia: 1mm

Rejillas de Convergencia: 1mm

Rejillas del Dector: 0.1mm

Tamaño de Paso: 0.01°/seg

Otra de las técnicas de caracterización del seno de los materiales empleada fue la resonancia magnética nuclear de ^{29}Si (^{29}Si NMR MAS). Ésta espectroscopía se basa en que las transiciones electrónicas pueden ser inducidas entre los niveles energéticos del espín magnético para un núcleo atómico dado en un campo magnético⁴⁶. Con ésta se puede obtener información única de la estructura, orden local, conformación y dinámica de un sistema. Su aplicación en sólidos es posible gracias al mejoramiento de la instrumentación y a la introducción de nuevas técnicas

⁴⁶ Engelhardt, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58**, (1991), 285-315.

como MAS (*magic angle spinning*). Además, ésta técnica es útil en el estudio de la distribución de aluminio (^{29}Si , ^{27}Al), del número de silanos (^{29}Si), la acidez (^1H) y la porosidad (^{129}Xe) de las zeolitas y materiales mesoporosos ordenados.

Nuestras muestras fueron analizadas en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker ASX300. Las condiciones de caracterización de las muestras a temperatura ambiente fueron:

Probe CP-MAS: 4mm

Velocidad de Rotación: 3.5kHz

Referencia del Corrimiento Químico: Tetrametilsilano (TMS)

Éstas son algunas de las características generales de las técnicas de caracterización empleadas en éste trabajo de investigación. No está por demás recalcar, que ninguna de éstas técnicas es absoluta, por lo que la información obtenida a partir de cada una de ellas se complementará entre sí. Más adelante, en el capítulo siguiente, se retomaran algunos de estos conceptos básicos para llevar a cabo la discusión de los resultados obtenidos.

5. Presentación y Discusión de Resultados

En este capítulo se presentarán y discutirán los resultados de todas las técnicas de caracterización empleadas para el soporte y los catalizadores, así como de las pruebas de actividad catalítica realizadas.

5.1 Soporte Zr-MCM-41

A continuación se muestran y discuten los resultados de los materiales mesoporosos sintetizados Zr-MCM-41, Al-MCM-41 y Si-MCM-41.

5.1.1 Área Superficial

En la Tabla 5.1 y Figura 5.1 se presentan los resultados de las mediciones de área superficial BET, volumen de poro y diámetro de poro BJH con N_2 a 77K de los materiales mesoporoso ordenados sintetizados.

Muestra	Área Superficial BET [m ² /g]	Volumen de Poro [cm ³ /g]	Diámetro de Poro BJH [Å]
Zr-MCM-41	874.2282	0.6634	25.3734
Si-MCM-41	850.5782	0.7960	26.4260
Al-MCM-41	807.5676	0.8249	30.0749

Tabla 5.1: Resultados de la Caracterización por S_{BET} de los Soportes Calcinados

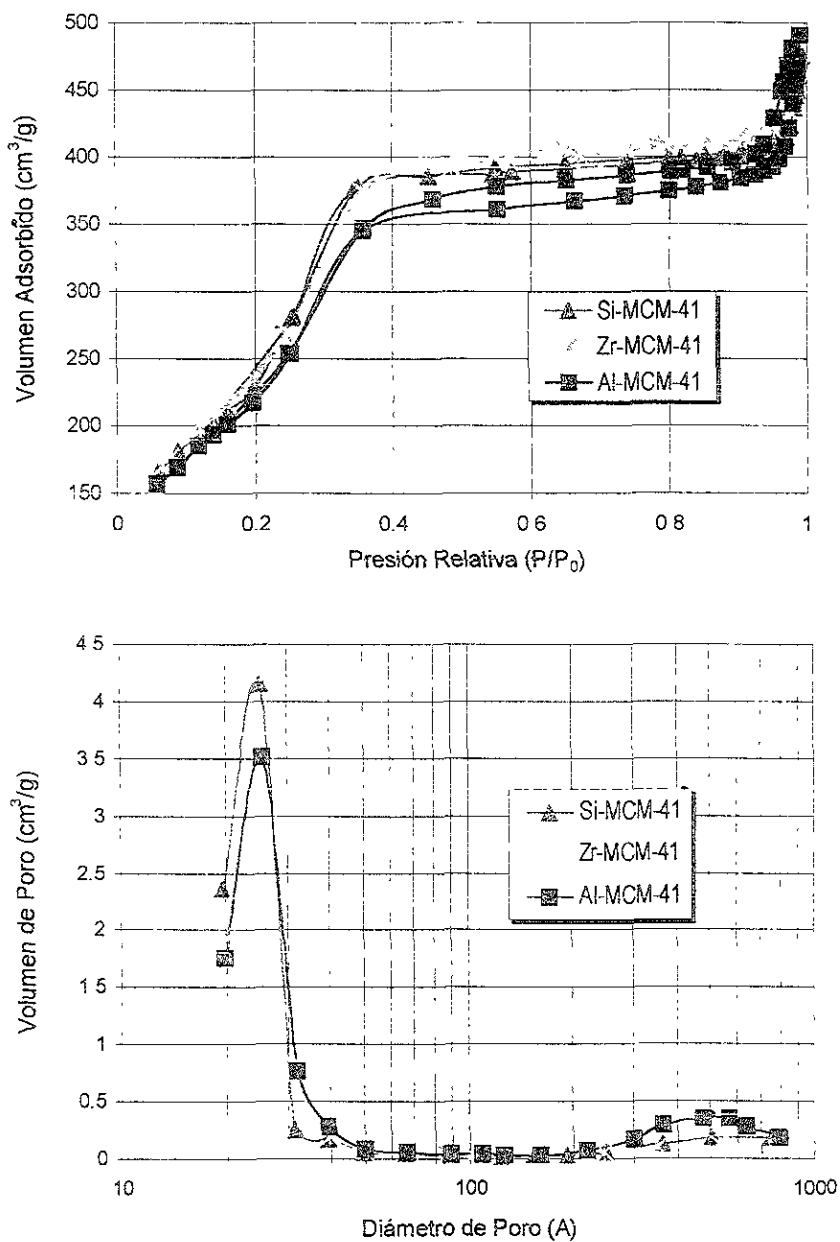


Figura 5 1: Lazos de Histéresis y Distribución de Volumen de Poro de los Soportes Preparados Calcinados.

La inflexión de las isothermas de adsorción física de N_2 de los soportes preparados a $P/P_0=0.2-0.3$ indica el llenado de mesoporos ⁷. La forma de dicha isoterma para el material Zr-MCM-41 corresponde al tipo IV, descrito por la IUPAC, la cual es característica de los sólidos mesoporosos (20-500Å) y representa las interacciones entre la capa adsorbida y el adsorbato en los mesoporos ⁴⁷.

Debido a que la adsorción de los gases capa por capa provoca que la desorción ocurra desde un menisco esférico, se generan lazos de histéresis en los materiales. La forma de estos (Figura 5.1) sugiere poros tubulares abiertos por ambos extremos, con diferentes secciones transversales, y prácticamente, partes ensanchadas nulas. El ensanchamiento de los lazos de histéresis también puede ser consecuencia de una falta de uniformidad en el diámetro de poro a lo largo de los poros cilíndricos y/o de una conectividad de los mismos ⁴⁸.

La distribución de tamaño de poro es prácticamente unimodal, por lo que podemos suponer que en los tres materiales mesoporosos preparados hay un tamaño de poro razonablemente uniforme. La muestra Al-MCM-41 presenta una ligera cantidad de macroporos, como también se puede observar en la Figura 5.1.

5.1.2 Difracción de Rayos X en Polvo

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización no superficial de catalizadores. Mediante su aplicación se puede obtener información de las especies cristalinas, el grado de cristalinidad y el tamaño de cristal, lo que da una idea de la dispersión de los metales cristalinos soportados ⁴³. Ésta es una de las técnicas de caracterización usadas para demostrar que un material mesoporoso ordenado ha sido sintetizado satisfactoriamente.

⁷ Beck, J. S. et al. *Nature*, **359**, (1992), 710-712

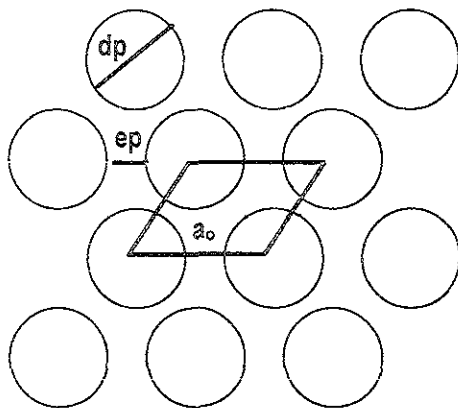
⁴⁷ Llanos Serrano, M. E. 1997. *Óxidos Mixtos, Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica del Sistema MgO-SiO₂ Sol Gel*. Tesis de posgrado inédita. UAM-I.

⁴⁸ Jaroniec, M. et al. *Langmuir* **13**, (1997), 6267-6273.

⁴³ Leofanti, G. et al. *Catal. Today*, **34**, (1997), 307-327.

El espaciamiento interplanar d de un patrón de difracción de rayos X a bajo ángulo es una medida de la distancia centro a centro de los canales hexagonales ordenados de un material mesoporoso tipo MCM-41. De los resultados de los patrones de difracción de electrones obtenidos por microscopía de transmisión de alta resolución (HTREM) de éste tipo de materiales, los espaciamientos interplanares se indexan como una red hexagonal $hk0$ (100, 110, 200, 210, etc.). El componente en el eje c se aproxima a cero porque la intensidad de la difracción a lo largo del cilindro es muy pequeña, como consecuencia de un ordenamiento bajo en ésta dirección.

Por lo anterior, consideraremos que el primer pico de difracción de RX (d_{100}) da la distancia de repetición de los poros. A su vez, el parámetro de red a_0 para una celda unitaria hexagonal se calcula como $a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$. La diferencia entre este parámetro a_0 y el diámetro de poro obtenido por la adsorción de N_2 , nos da un espesor aproximado de la pared del material mesoporoso ordenado ⁴⁹.



En la primera síntesis de los materiales mesoporosos ordenados tipo MCM-41 ⁷ se observaron de 2 a 4 picos de difracción en el intervalo a bajo ángulo de $2 < 2\theta < 5$, los

⁴⁹ Lee, J. S. & Rhee, C. H. *Catal. Today* **38**, (1997), 213-219.

⁷ id

cuales se indexaron, como se mencionó anteriormente, como una celda unitaria hexagonal. En la Figura 5.2 y Tabla 5.2, se demuestra que los tres materiales sintetizados cumplen con las características de un material mesoporoso ordenado; es decir, presentan difracción de RX sólo a bajo ángulo.

Muestra	Distancia Interplanar d_{100} [Å]	Parámetro de Red a_0 [Å]	Diámetro de Poro BJH [Å]	Espesor de Pared [Å]
Zr-MCM-41	37.01	42.73	25.3734	17.3566
Al-MCM-41	37.38	43.16	30.0749	13.0851
Si-MCM-41	36.22	41.82	26.4260	15.3940

Tabla 5.2. Resultados de Difracción de RX en Polvos de las Síntesis de Mesoporosos Calcinadas.

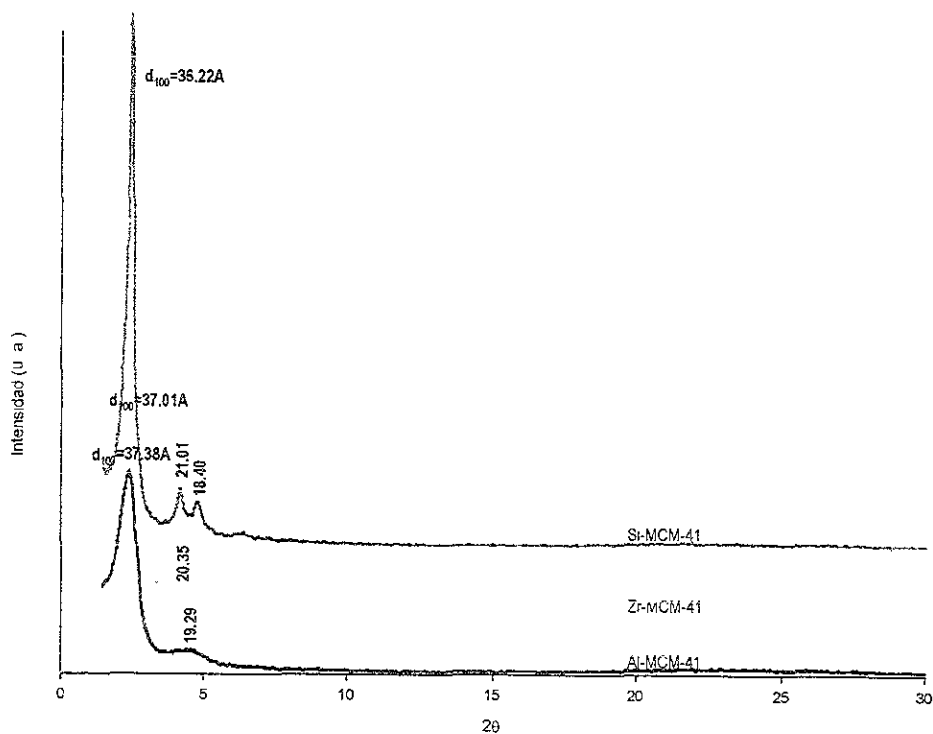


Figura 5.2: Difractogramas de las Muestras Mesoporosas Sintetizadas Calcinadas.

El difractograma de la muestra Si-MCM-41 hace suponer que éste material posee un ordenamiento más claro que en los casos Zr-MCM-41 y Al-MCM-41, ya que los picos son más intensos y están mejor definidos. Los resultados presentados en la Tabla 5.2, nos dan una idea más clara sobre la morfología de los materiales mesoporosos ordenados. En el Al-MCM-41, los poros y el parámetro de red a_0 son grandes por lo que el espesor de la pared del material es muy angosto. Para el Zr-MCM-41, los poros son más pequeños y se encuentran más separados por lo que el espesor de la pared es mayor al del caso anterior.

Por lo tanto, podemos decir que los materiales Si-MCM-41, Al-MCM-41 y Zr-MCM-41 se consideran mesoporosos ordenados, porque tienen un área superficial alta y difracciones de RX únicamente a bajo ángulo, ya que no se observan fases de los óxidos metálicos. Además, en el material Si-MCM-41 se aprecia un arreglo mejor definido y más ordenado, que en el resto de ellos.

5.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

Como se mencionó anteriormente, la principal ventaja de esta técnica es la visión directa del sólido bajo estudio. En el caso de los materiales mesoporosos ordenados, ésta es una técnica de caracterización valiosa que confirma el éxito de una síntesis. También es necesario hacer notar que no es fácil obtener micrografías de buena calidad, ya que los materiales tipo M41S se descomponen rápidamente con el haz de electrones.

En la Figura 5.3 se muestran las micrografías del material Zr-MCM-41 tomadas a 500,000 aumentos. En ellas se observan los microdominios mesoporosos con arreglo hexagonal uniforme.

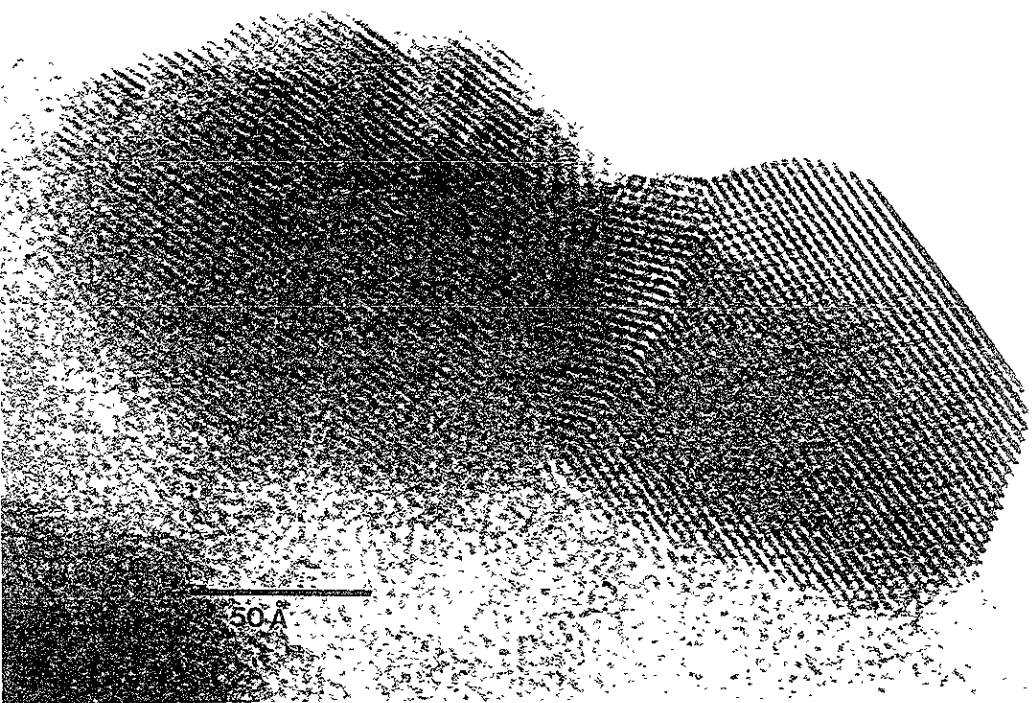


Figura 5.3: Micrografías del Material Zr-MCM-41 Calcinado.



Figura 5.3: Micrografías del Material Zr-MCM-41 Calcinado (Continuación...)

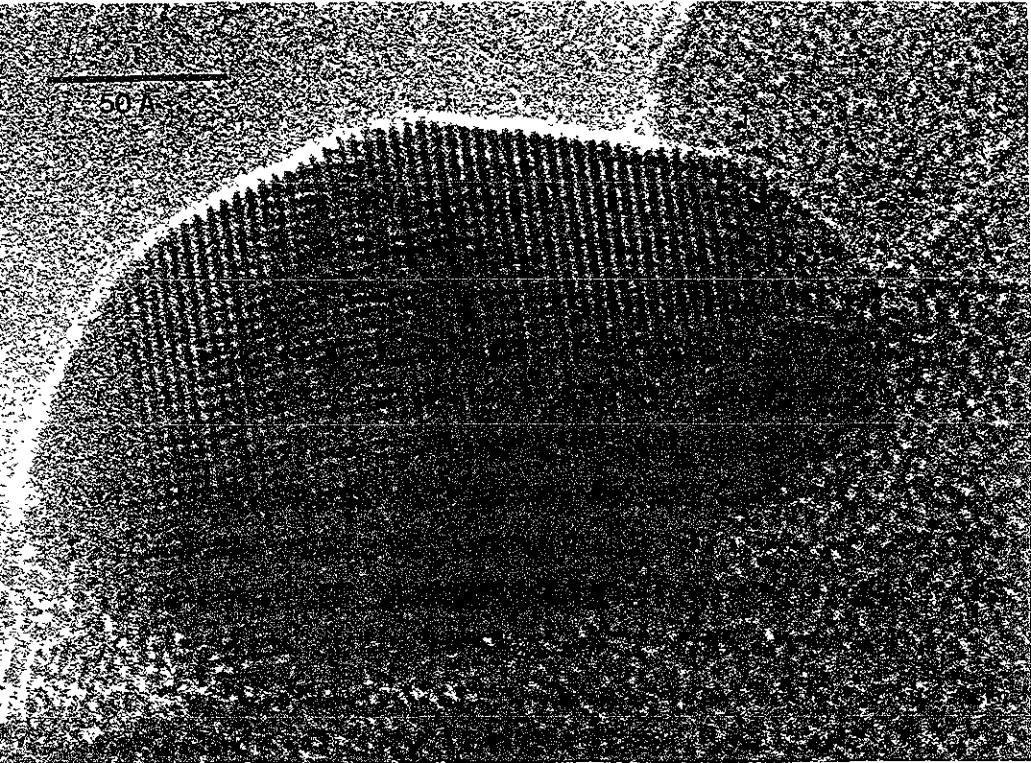


Figura 5.3: Micrografías del Material Zr-MCM-41 Calcinado (Continuación...).

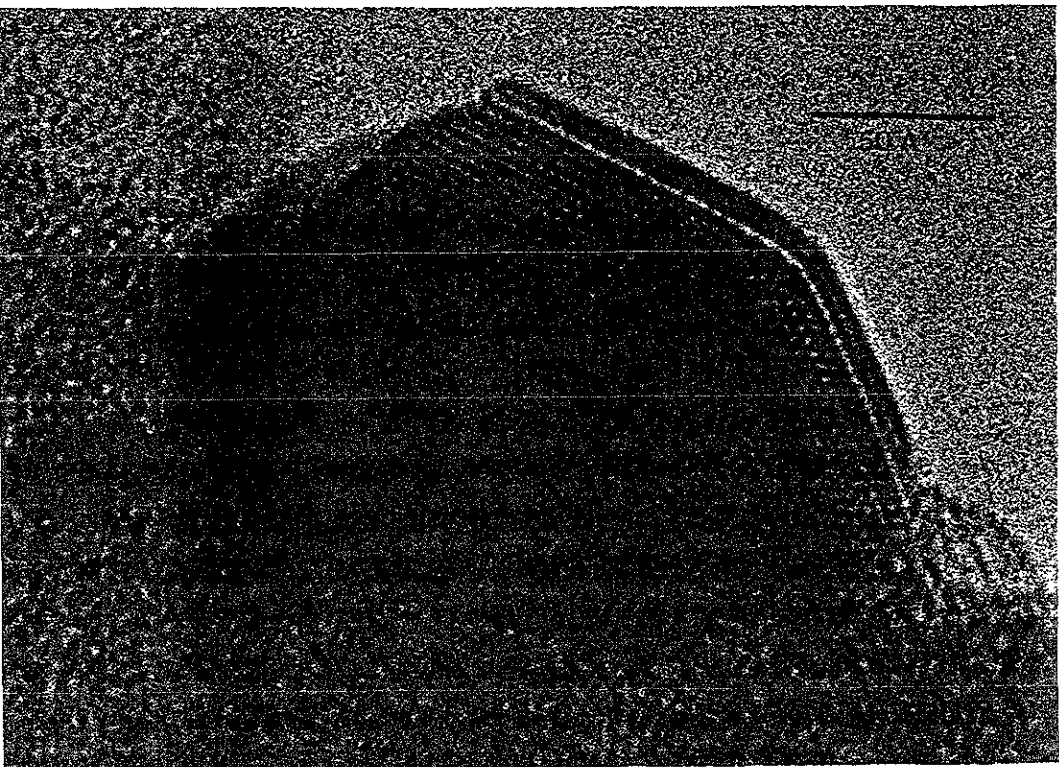


Figura 5.3: Micrografías del Material Zr-MCM-41 Calcinado (Continuación...).

5.1.4 ^{29}Si NMR CP-MAS

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) se basa en que las transiciones electrónicas pueden ser inducidas entre los niveles energéticos del espín magnético para un núcleo atómico dado en un campo magnético ⁴⁶.

La ^{29}Si NMR da información más directa del número de sitios Si inequivalentes estructuralmente presentes en una muestra. Más aún, a partir de las intensidades de los picos normalizados se pueden determinar proporciones relativas de átomos de silicio en varios sitios. Los corrimientos químicos ^{29}Si NMR de silicatos y de materiales mesoporosos ordenados sustituidos dependen del número y tipo de átomos T (T=Si, Al, Zr o átomos de red tetraédrica) conectados a un tetraedro de $[\text{SiO}_4]$ dado. Los corrimientos de campo alto se observan con el aumento de puentes SiOT formados para un tetraedro $[\text{SiO}_4]$ dado (grado de polimerización de SiO_2). Un corrimiento de campo bajo sigue el remplazamiento de silicio por algún otro elemento en la segunda esfera de coordinación del átomo Si central con un número de puentes SiOT dados (grado de sustitución tetraédrica). En un material tipo M41S, los átomos de silicio se conectan con puentes de oxígeno a cuatro átomos T. Por lo anterior, existen cinco modalidades estructurales: $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OT})_n$, $n=0-4$ (Figura 5.4).

Los resultados de ^{29}Si NMR CP-MAS de los materiales mesoporosos ordenados Si-MCM-41 y Zr-MCM-41 calcinados se muestran en la Tabla 5.3 y Figura 5.5. Siguiendo la notación anteriormente descrita, $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OT})_n$, $n=0-4$, T=H para el caso del material Si-MCM-41 y T=Zr para el soporte Zr-MCM-41. Indistintamente del material que se trate, los sitios tipo Q⁴ $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$ corresponden a la sílica completamente polimerizada de la pared ².

Es prácticamente imposible que la superficie de un material tipo MCM-41 esté conectada completamente con grupos siloxano (Si-O-Si), por lo que una muestra

⁴⁶ Engelhardt, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58**, (1991), 285-315.

² Beck, J. S. et al *J Am. Chem. Soc.* **114**, (1992), 10834-10843.

calcificada siempre tendrá grupos silanol presentes, así como grupos siloxano estirados y relajados⁵⁰. Es importante señalar además, que al ser el Zr^{4+} un núcleo cuadrupolar, no es posible obtener información de la coordinación local con experimentos NMR-MAS²⁵.

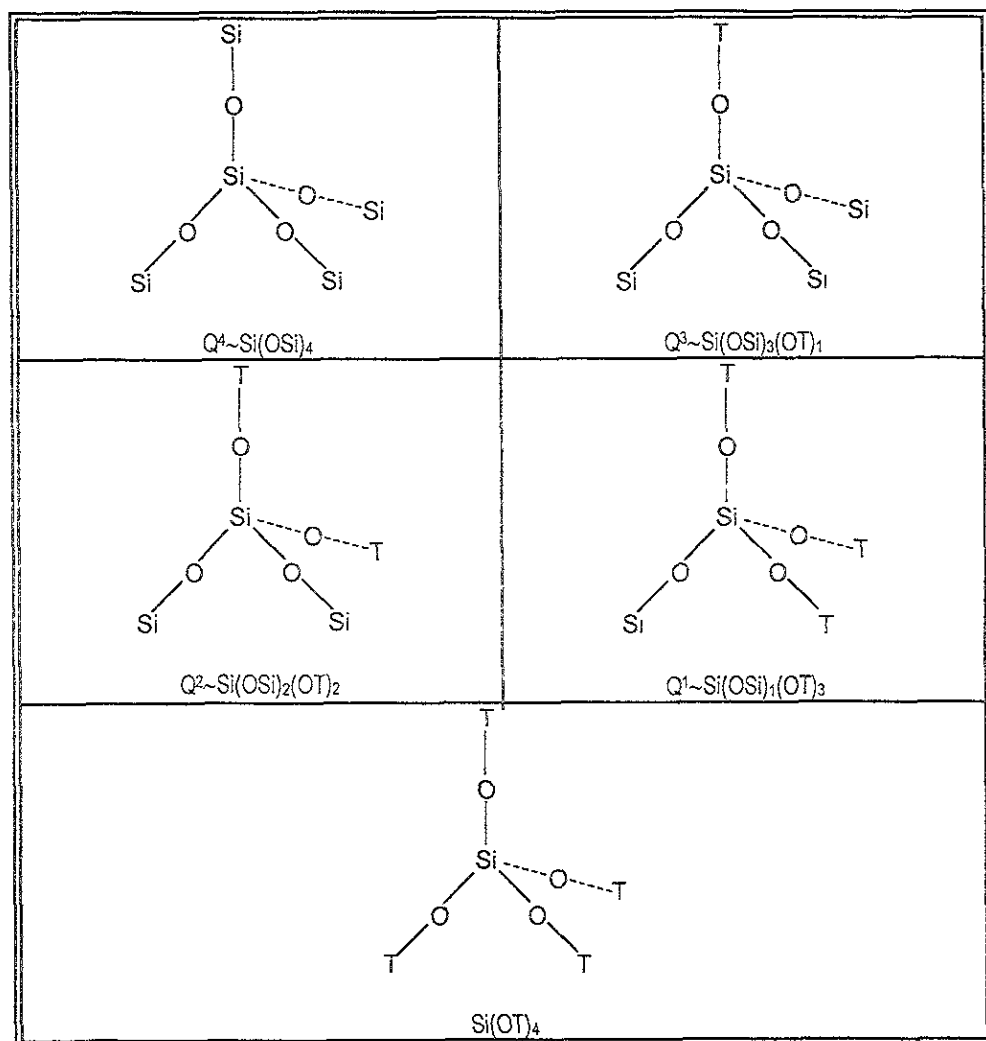


Figura 5.4: Modalidades Estructurales de los Tetraedros $[SiO_4]$ en Materiales Tipo M41S.

⁵⁰ Hitz, S. & Prins, R. *J. Catal.* **168**, (1997), 194-206.

²⁵ Rakshe, B. et al. *Catal. Lett.* **45**, (1997), 41-50.

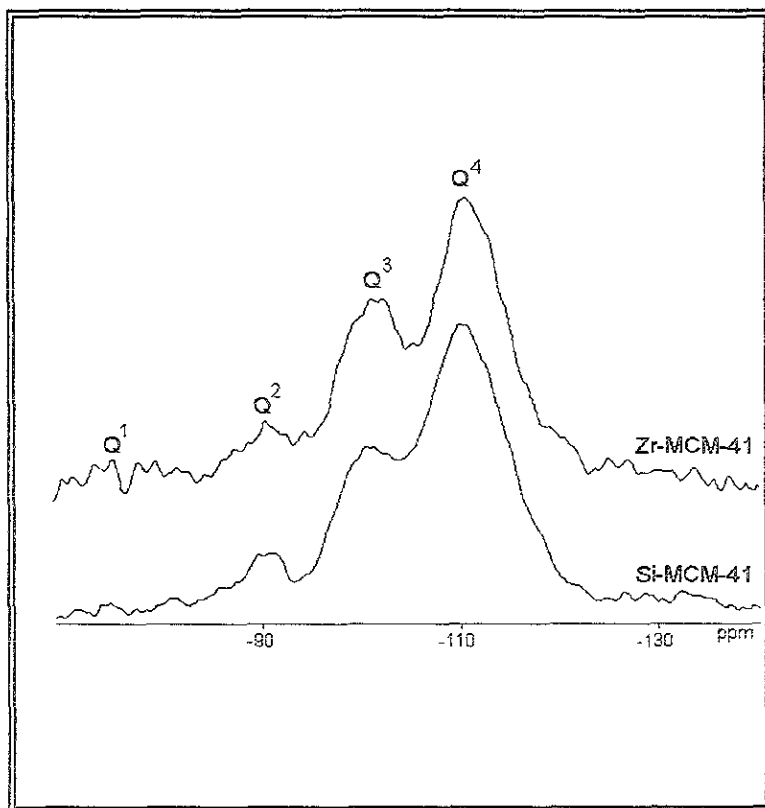


Figura 5.5: Espectros ^{29}Si NMR CP-MAS de los Soportes Calcinados.

En la Tabla 5.3 donde se presentan los resultados de ^{29}Si NMR de los soportes sintetizados, también se muestran los de una sílica amorfa. La diferencia entre el material amorfo y el mesoporoso ordenado (Si-MCM-41) es mínima, debido a que el ángulo de enlace Si-O-Si predomina en ambas.

Muestra	Q ² [ppm]	Q ³ [ppm]	Q ⁴ [ppm]	Q ² [%]	Q ³ [%]	Q ⁴ [%]	Q ⁴ /Q ³	Q ⁴ /Q ²
Si-MCM-41	-90.33	-100.65	-110.78	6.84	19.39	73.77	3.80	10.78
Zr-MCM-41	-91.80	-101.23	-111.45	18.32	24.51	57.17	2.33	3.12
SiO ₂ (Amorfa) ²	-90.60	-99.80	-109.30	-	-	-	-	-

Tabla 5.3: Resultados ^{29}Si NMR CP-MAS de los Soportes Calcinados.

² Beck, J S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992), 10834-10843.

Como se mencionó anteriormente, el pico Q^4 representa los tetraedros $[SiO_4]$ que conforman la pared del material. Podemos suponer, equivocadamente, que la pared del Si-MCM-41 se encuentra mejor arreglada ($Q^4=73.77\%$) que en el Zr-MCM-41 ($Q^4=57.17\%$), sin embargo, hay que recordar que el método no caracteriza las especies de Zr^{4+} , por lo que ésta disminución de especies Q^4 podría simplemente reflejar la sustitución del zirconio en los tetraedros $[SiO_4]$ que conforman la estructura mesoporosa ordenada.

Los grupos silanol se encuentran presentes en las sílicas amorfas en un nivel que depende de la temperatura de calcinación. En las zeolitas, estos se observan como defectos o balanceando cargas de los grupos siloxilo. Lo anterior nos hace creer que en el caso del Si-MCM-41 y del Zr-MCM-41, los grupos silanol (Q^3) también balancean las cargas de los grupos siloxilo $[Si(OSi)_4]$ presentes. Además, resulta lógico pensar, que los grupos Q^3 se encuentran en mayor cantidad en el Zr-MCM-41 debido a la posible incorporación del zirconio en la red.

La señal cercana a -90ppm se asigna a especies tipo Q^2 , las cuales se sabe que existen aún después de tratamientos a 800°C ⁵⁰. Nuevamente, éstas especies se encuentran en mayor cantidad en el Zr-MCM-41, lo cual sugiere la incorporación del zirconio en la red del material.

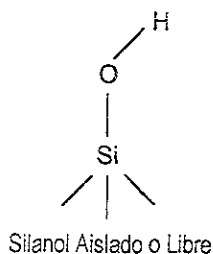
Una comparación más directa entre las especies Q^n formadas en los materiales, sería analizar los valores de Q^4/Q^3 y Q^4/Q^2 , ya que esto implica un análisis de los resultados obtenidos en el mismo espectro, sin importar la cantidad de muestra usada. En la Tabla 5.3 observamos una disminución de las relaciones Q^4/Q^3 y Q^4/Q^2 en la muestra Zr-MCM-41 con respecto a la Si-MCM-41. Éste decremento puede atribuirse a especies donde el zirconio ocupa varios sitios del tetraedro $Si(OSi)_4$.

⁵⁰ Htz, S. & Prins, R. *J Catal* **168**, (1997), 194-206.

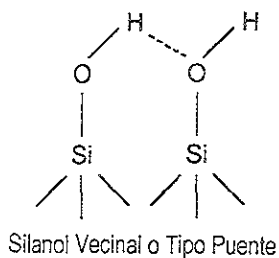
5.1.5 Espectroscopía de Infrarrojo

Otro criterio para determinar si el Zr^{4+} se ha incorporado en la red silicea es la variación de la banda en infrarrojo a 960cm^{-1} .

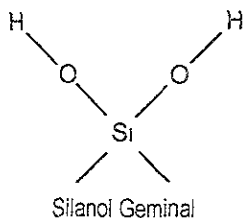
Antes de iniciar la presentación y discusión de los resultados obtenidos con ésta técnica, es necesario hacer notar que en la superficie de los materiales silíceos se observan estructuras terminales como los grupos siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) con el oxígeno superficial o los grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$)⁵¹. Estos se dividen en:



El silicio tiene tres enlaces en el seno del sólido y un cuarto unido a un grupo -OH.



Dos grupos silanol sencillos (unidos a diferente átomo de Si) se encuentran lo suficientemente cerca para formar un puente de hidrógeno entre sí.



Dos grupos hidroxilo se unen a un átomo de silicio.

⁵¹ Vansant, E. F. et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **93**, (1997), 59-126.

Casi siempre los grupos silanol se presentan en la superficie de la estructura; sin embargo, en casi todas las sílicas amorfas hay algunos grupos en el interior de la misma. Estos se conocen como grupos silanol internos o intraglobulares.

En la Figura 5.6 se muestran los espectros FTIR de la evolución de la síntesis del soporte mesoporoso ordenado Zr-MCM-41, siguiendo la técnica de la pastilla con KBr. Con base en los resultados de FTIR de Kieselgel 60 (SiO_2 amorfa)⁵¹, de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ⁵², y de algunos materiales orgánicos⁵³ podemos hacer la asignación teórica de las bandas de absorción (Tabla 5.4) observadas en la Figura 5.6.

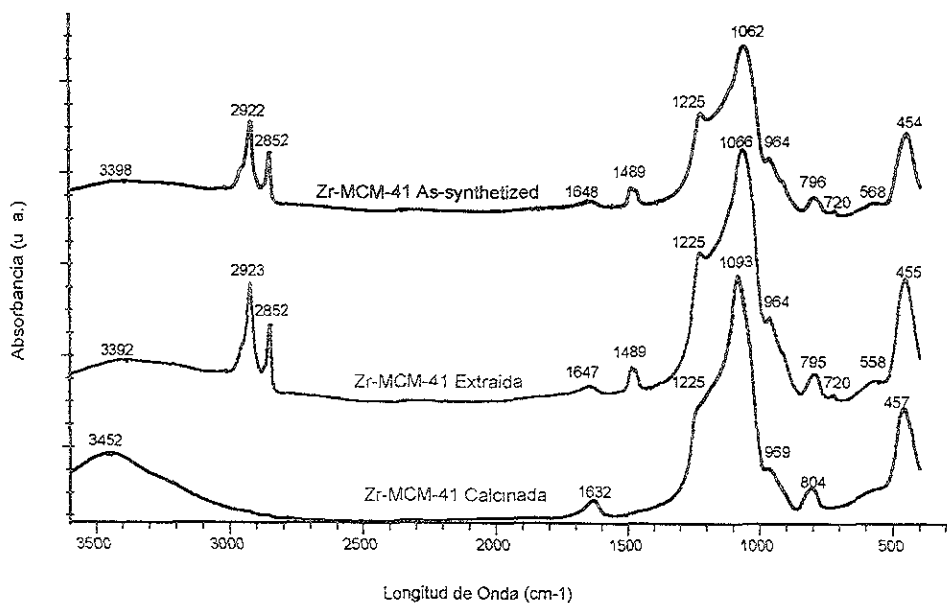


Figura 5.6: Espectro FTIR de la Evolución de la Síntesis del Soporte Zr-MCM-41.

⁵¹ id

⁵² Liu, Z & Davis, R. J *J Phys. Chem* **98**, (1994), 1253-1261

⁵³ Conley, R. T 1972 *Infrared Spectroscopy*. USA Allyn and Bacon. Inc.

Frecuencia [cm ⁻¹]	Asignación
3500-3400	H ₂ O molecular adsorbida
~3000	NH ₃ ⁺ asimétrico y NH ₃ ⁺ con un estiramiento simétrico. Banda que se traslapa con las bandas de estiramiento C-H.
~1625	Doblamiento O-H (agua molecular)
~1500	Doblamiento simétrico NH ₃ ⁺ (análogo a los de CH ₃)
1475-1430	Grupos (CH ₃) ₃ C
1250-1020	Vibraciones de estiramiento asimétrico Si-O-Si
~970	Doblamiento Si-O-(H...H ₂ O)
~800	Doblamiento en el mismo plano (geminal). Modos de estiramiento de un tetraedro [SiO ₄] aislado.
~450	Modos de flexión de un tetraedro [SiO ₄] aislado.

Tabla 5.4: Bandas de la Evolución de la Síntesis de Zr-MCM-41.

Como se aprecia en la Figura 5.6, los grupos orgánicos van desapareciendo después de los diferentes tratamientos que sigue el producto. Después de lavar el soporte en el Soxhlet, la intensidad de las bandas originadas por el surfactante y demás materiales orgánicos disminuye (bandas a 2922, 2852 y 720cm⁻¹).

En la Figura 5.7 se presentan los espectros FTIR de los soportes calcinados obtenidos siguiendo la técnica de la pastilla con KBr, así como la asignación de bandas (Tabla 5.5) basados en resultados de FTIR de Kieselgel 60⁵¹ y de óxidos mixtos TiO₂-SiO₂⁵².

Frecuencia [cm ⁻¹]	Asignación
~1625	Doblamiento O-H (agua molecular)
1250-1020	Vibraciones de estiramiento asimétrico Si-O-Si
~970	Doblamiento Si-O-(H...H ₂ O)
~800	Doblamiento en el mismo plano (geminal). Modos de estiramiento de un tetraedro [SiO ₄] aislado.
~600	Doblamiento en el mismo plano (geminal)
~450	Modos de flexión de un tetraedro [SiO ₄] aislado.

Tabla 5.5: Asignación de Bandas de la Región de Estiramiento de la Red de un Material Tipo MCM-41.

⁵¹ Vansant, E. F. et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **93**, (1997), 59-126

⁵² id.

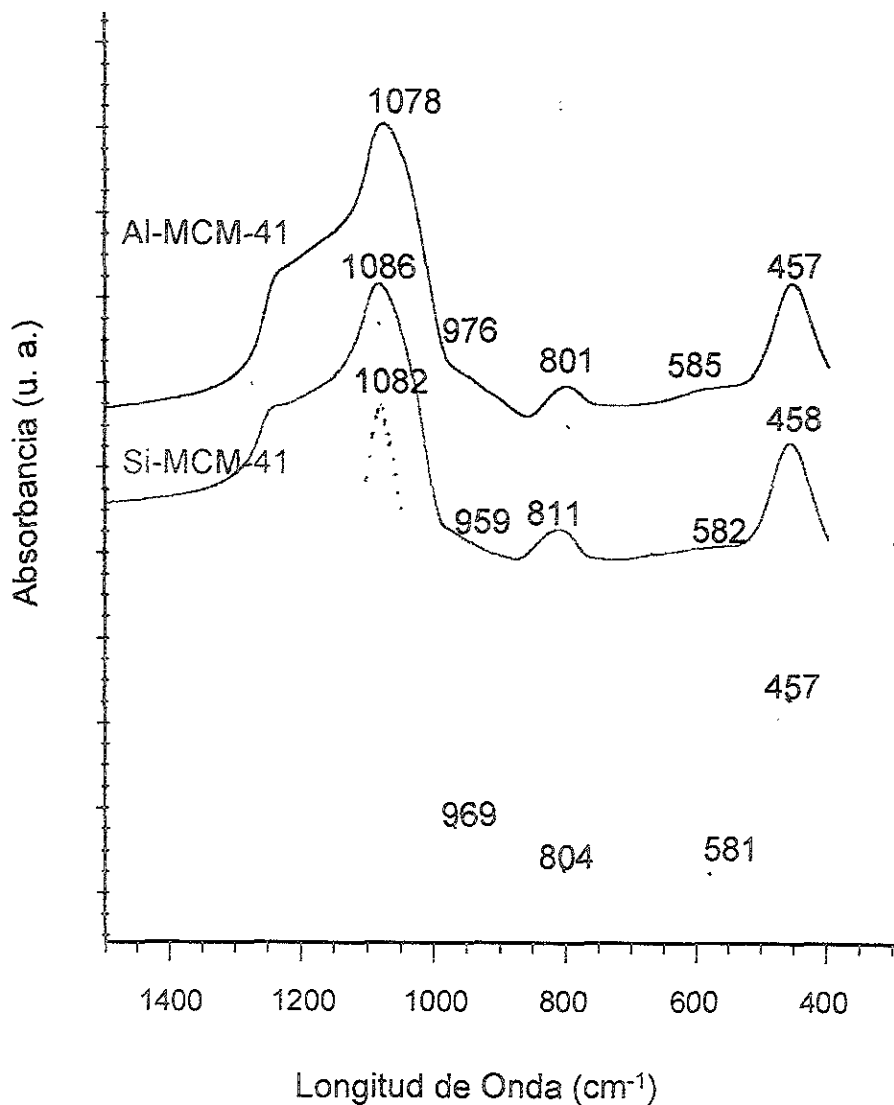


Figura 5.7: Espectros FTIR de los Soportes Mesoporosos Calcinados.

Como se mencionó anteriormente, uno de los criterios principales para determinar si el Zr^{4+} se ha incorporado en la red de la sílica es la aparición de la banda en infrarrojo a 960cm^{-1} . Su origen aún no está bien establecido, por lo que a continuación se presentan algunas de las diferentes asignaciones que se le han dado para la

incorporación de metales de transición en la red silícea. Para el caso del titanio, encontramos que se asigna a:

- Una vibración de estiramiento de grupos silanol libres en la superficie de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ⁵².
- Una vibración de estiramiento Si-O en el grupo Si-OR en zeolitas Ti- β , donde R es H^+ en el estado calcinado y TEA^+ en el recién sintetizado ¹.
- Enlaces $\text{SiO}^\delta\text{-...Ti}^\delta$ polarizados o un grupo titanilo (Ti=O) en TS-1 ¹⁷.
- Modos de estiramiento Si-OH de las unidades O_3SiOH presentes en una silicalita tipo MFI ortorrómbica ⁵⁴.
- Vibraciones de estiramiento Si-O de grupos $\text{Si-O}^+\text{R}$ en sílica pura y materiales aluminosilicados, donde $\text{R}^+=\text{H}^+$ en el estado calcinado. En zeolitas con titanio, la banda aumenta su intensidad con el contenido del metal, lo cual suele tomarse como una prueba de incorporación del mismo en la red.
- Modos de estiramiento de unidades $[\text{SiO}_4]$ unidas a un catión de un metal de transición o a una vibración de estiramiento Si-O del Si-O-H en Ti-MCM-41 ⁴⁹.
- Si ésta banda en sílicas es un estiramiento Si-O, la banda formada por el anclaje de titanio es, posiblemente, una combinación de estiramientos Si-O y Ti-O en Si-O-Ti en materiales Ti-MCM-41 ⁵⁵.

Para el caso de zirconio, en pruebas de FTIR siguiendo la técnica de la pastilla con KBr, se observa una banda de absorción a 945cm^{-1} en muestras de ZrO_2 soportada en SiO_2 , que podría representar la formación de enlaces Si-O-Zr ⁵⁶. Ésta banda puede variar su ubicación según los reactivos usados: 966cm^{-1} [$\text{ZrOSi}(\text{CH}_3)_3$ y hexametildisilano] y 958cm^{-1} [$\text{ZrOSi}(\text{CD}_3)_3$ y hexametildisilano]. En el caso de silicalitas tipo MFI con zirconio sustituido, la banda a 965cm^{-1} se atribuye a vibraciones de estiramiento asimétricas Si-O-Zr producidas por la posible sustitución

⁵² Liu, Z. & Davis, R. J. *J. Phys. Chem.* **98**, (1994), 1253-1261.

¹ Corma, A. *Chem. Rev.* **97**, (1997), 2373-2419

¹⁷ Corma, A. et al. *J. Catal.* **156**, (1995), 65-74.

⁵⁴ Marra, G. L. et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, (1994), 559-566.

⁴⁹ Lee, J. S. & Rhee, C. H. *Catal. Today.* **38**, (1997), 213-219.

⁵⁵ Schwarz, S. et al. *Mic. Mac. Mat.* **431**, (1996), 137-145

⁵⁶ Dang, Z. et al. *J. Phys. Chem.* **99**, (1995), 14437-14443

del Zr^{4+} en los enlaces Si-O-Si²⁵. Cuando se tienen altos contenidos del ZrO_2 , se presenta una banda a $877cm^{-1}$, la cual es característica de las vibraciones de estiramiento de especies Zr=O.

De acuerdo con lo anterior, puede decirse que en el material mesoporoso Zr-MCM-41 preparado, el Zr^{4+} se encuentra incorporado en la red de sílica formando enlaces Si-O-Zr (banda en $969cm^{-1}$), y no aglomerado en cúmulos de ZrO_2 (banda en $877cm^{-1}$). La banda del ZrO_2 a $877cm^{-1}$ es muy sensible, ya que a pequeñas cantidades de óxido se manifiesta fuertemente en el espectro.

Si además hacemos la relación de intensidades de las bandas $\sim 960cm^{-1}/\sim 1081cm^{-1}$ (basándonos para ello en el hecho de que las pastillas fueron preparadas con la misma cantidad de muestra y dilución en KBr), observamos la siguiente secuencia: Zr-MCM-41 > Al-MCM-41 > Si-MCM-41. Esto podría tomarse en un momento dado como un parámetro más para determinar la incorporación de un elemento en una red silícea.

En la Figura 5.8 se presenta el espectro de infrarrojo de los soportes sintetizados en la región de estiramiento de los grupos hidroxilo siguiendo la técnica de la pastilla con KBr.

Para el caso de una silicalita pura tipo MFI, las bandas de absorción se pueden dividir en dos grupos principales⁵⁴:

- a) Aquellas comprendidas entre $3800-3650cm^{-1}$, que se asignan a grupos -OH aislados y terminales.
- b) Las bandas comprendidas en el intervalo $3650-3200cm^{-1}$ se atribuyen a grupos -OH que interactúan con enlaces de hidrógeno de fuerza media. Una silicalita ortorrómbica presenta una banda fuerte y ancha con un máximo centrado en $3450cm^{-1}$

²⁵ Raksh, B et al. *Catal Lett.* **45**, (1997), 41-50.

⁵⁴ Marra, G. L. et al. *Stud Surf Sci Catal* **84**, (1994), 559-566.

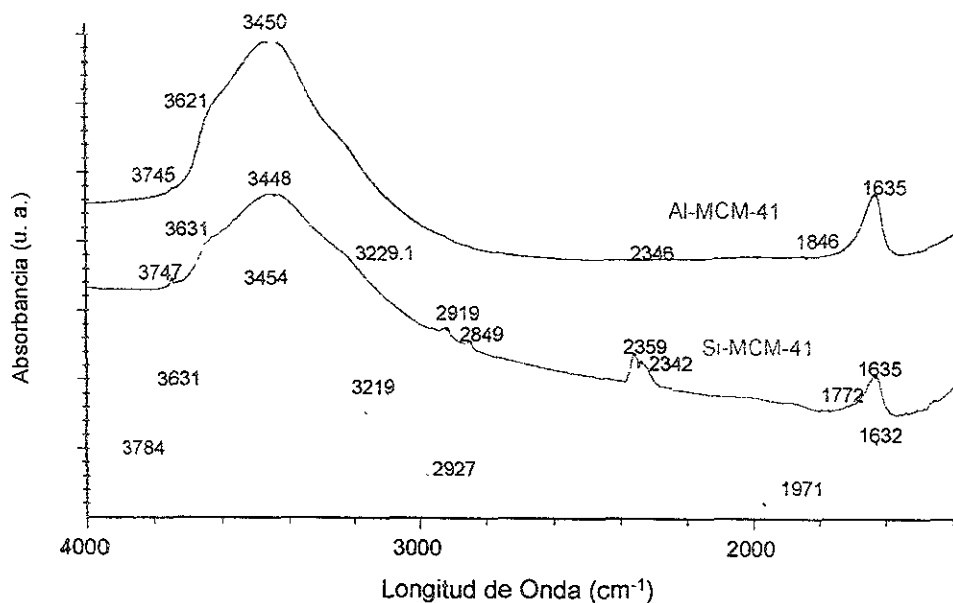


Figura 5.8: Espectros FTIR de los Grupos Hidroxilo de los Soportes Mesoporosos Calcinados.

Con base a los resultados de FTIR de Kieselgel 60⁵¹ podemos hacer la asignación de las bandas de absorción observadas en la región de estiramiento de los grupos hidroxilo de la Figura 5.8 en la Tabla 5.6.

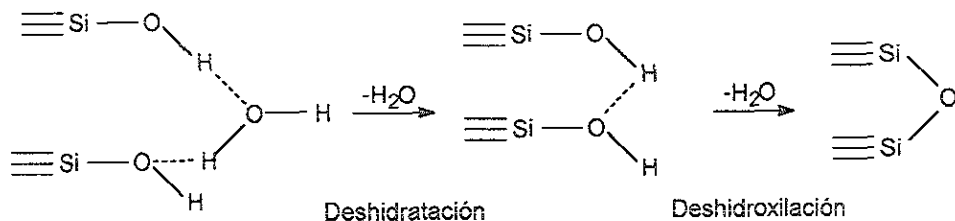
Frecuencia [cm ⁻¹]	Asignación
~3746	OH libre (silanol libre)
~3742	OH geminal (silanol geminal)
3730-3720	OH con hidrógeno perturbado
~3650	OH intraglobular
~3520	OH con oxígeno perturbado
3500-3400	H ₂ O molecular adsorbida
2000-1870	Vibraciones esqueletales (sobretono)
~1625	Doblamiento O-H (agua molecular)

Tabla 5.6: Asignación de Bandas en la Región de los Hidroxilos de Materiales Mesoporosos.

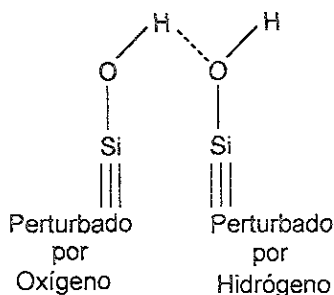
⁵¹ Vansant, E. F. et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 93, (1997), 59-126.

Antes de continuar, es necesario señalar dos cosas:

- a) El fenómeno de deshidratación consiste en la pérdida de agua fisisorbida como función del aumento de temperatura. La deshidroxilación, por otra parte, es la condensación de grupos $-OH$ para formar enlaces siloxano:



- b) Las vibraciones a $3730-3720\text{cm}^{-1}$ y 3520cm^{-1} se han asignado recientemente a la interacción del oxígeno del grupo hidroxilo con el hidrógeno del grupo hidroxilo vecino (grupos $-OH$ perturbados):



Por otro lado, los espectros FTIR de muestras de ZrO_2 soportada sobre SiO_2 presentan bandas a 3775cm^{-1} y 3670cm^{-1} (ZrO_2 monoclinica) y 3680cm^{-1} (ZrO_2 tetragonal) ⁵⁶. Además, una silicalita tipo MFI con zirconio sustituido, tiene una banda a 3683cm^{-1} , que corresponde a Zr-OH ²⁵. En nuestro espectro de Zr-MCM-41 notamos la ausencia de dichas bandas, por lo cual, podemos suponer que en nuestras muestras no existe óxido de zirconio como tal, y que el zirconio que se encuentra en la red no contribuye a la formación de grupos Zr-OH .

⁵⁶ Dang, Z. et al. *J. Phys. Chem.* **99**, (1995), 14437-14443

²⁵ Raksh, B. et al. *Catal Lett* **45**, (1997), 41-50

5.1.6 Espectroscopía de Infrarrojo con Adsorción de Piridina

Ya habíamos definido que un ácido de Brønsted tiende a donar un protón y que uno tipo Lewis a aceptar un par electrónico. Los estudios espectroscópicos de adsorción de amoníaco y piridina en superficies sólidas ha hecho posible distinguir entre ácidos de Brønsted y Lewis y estimar la cantidad aproximada de estos independientemente. El hecho de que el espectro de piridina unida coordinadamente a la superficie sea muy diferente al del ion piridinio permite ésta diferenciación. La asignación de éstas bandas se presenta en la Tabla 5.7⁵⁷.

Py unida a H ⁺ [cm ⁻¹]	Py unida Coordinadamente [cm ⁻¹] (Sitios Lewis)	Ion Piridinio [cm ⁻¹] (Sitios Brønsted)
1440-1447 (<i>m. f.</i>)	1447-1460 (<i>m. f.</i>)	1485-1500 (<i>m. f.</i>)
1485-1490 (<i>d</i>)	1488-1503 (<i>v</i>)	~1540 (<i>f</i>)
1580-1600 (<i>f</i>)	~1580 (<i>v</i>)	~1620 (<i>f</i>)
	1600-1633 (<i>f</i>)	~1640 (<i>f</i>)

Tabla 5.7: Ubicación Común y Asignación de Bandas de Adsorción de Piridina.

NOTA: *m. f.* muy fuerte, *f.* fuerte, *v* variable y *d* débil.

En las Figuras 5.9 y 5.10 se presentan dos regiones diferentes de los espectros obtenidos con piridina adsorbida para el soporte Si-MCM-41 calcinado. En éstos se marcan las diferentes temperaturas de desorción, después de haberse restado a cada uno de ellos el espectro del material sin piridina adsorbida. Además en las Figuras 5.11 y 5.12 se muestran las restas de los espectros obtenidos análogos para el soporte Zr-MCM-41 calcinado con el fin de realizar las comparaciones pertinentes

En las Figuras 5.9 y 5.11 predominan las bandas a $\sim 1596\text{cm}^{-1}$ y $\sim 1446\text{cm}^{-1}$ asignadas a enlaces de hidrógeno de la piridina con los grupos ácidos débiles SiOH aún después de la desorción a 400°C.

⁵⁷ Tanabe, K. 1970. *Solid Acids and Bases*. Japón: Academic Press.

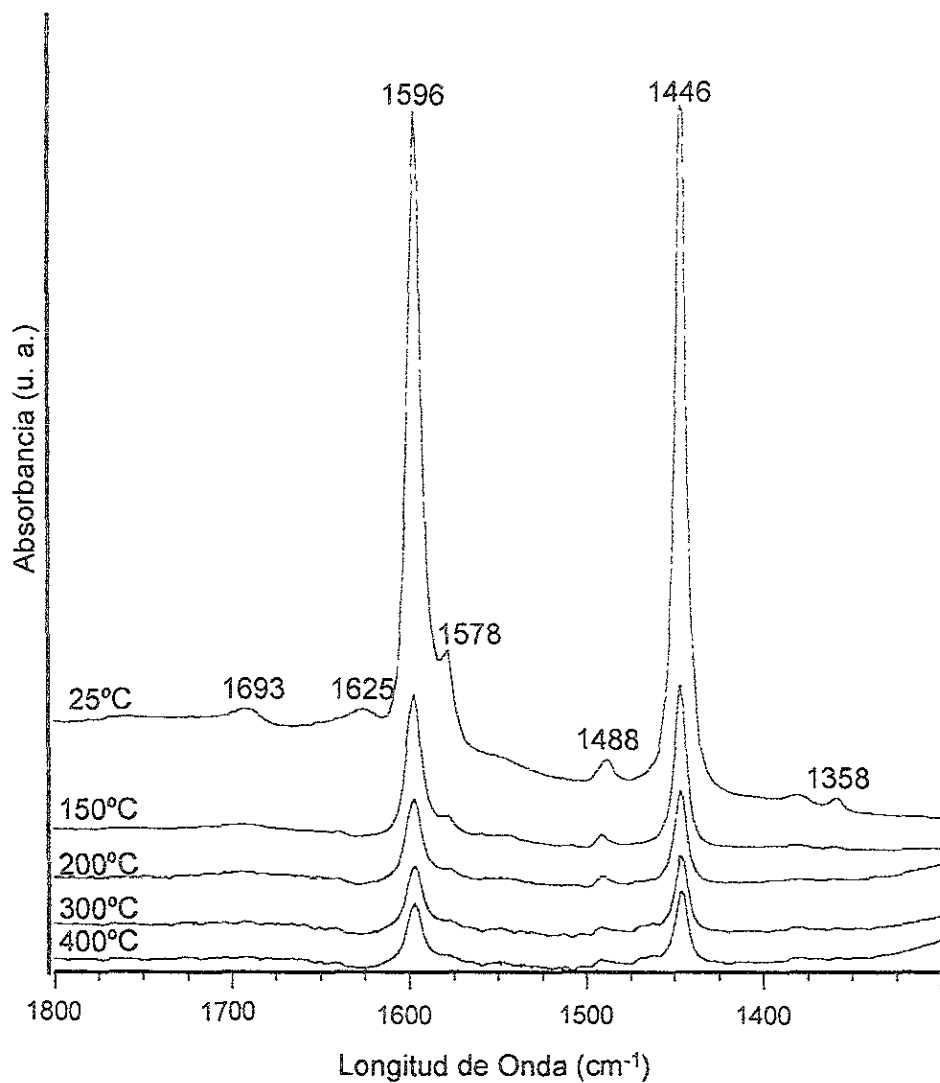


Figura 5.9: Espectros Diferencia FTIR con Adsorción de Piridina en el Soporte Mesoporoso Si-MCM-41 Calcinado.

Por otra parte, en las Figuras 5.10 y 5.12 predomina la banda a $\sim 3745\text{cm}^{-1}$ asignada a grupos silanol aislados aún después del tratamiento a 400°C .

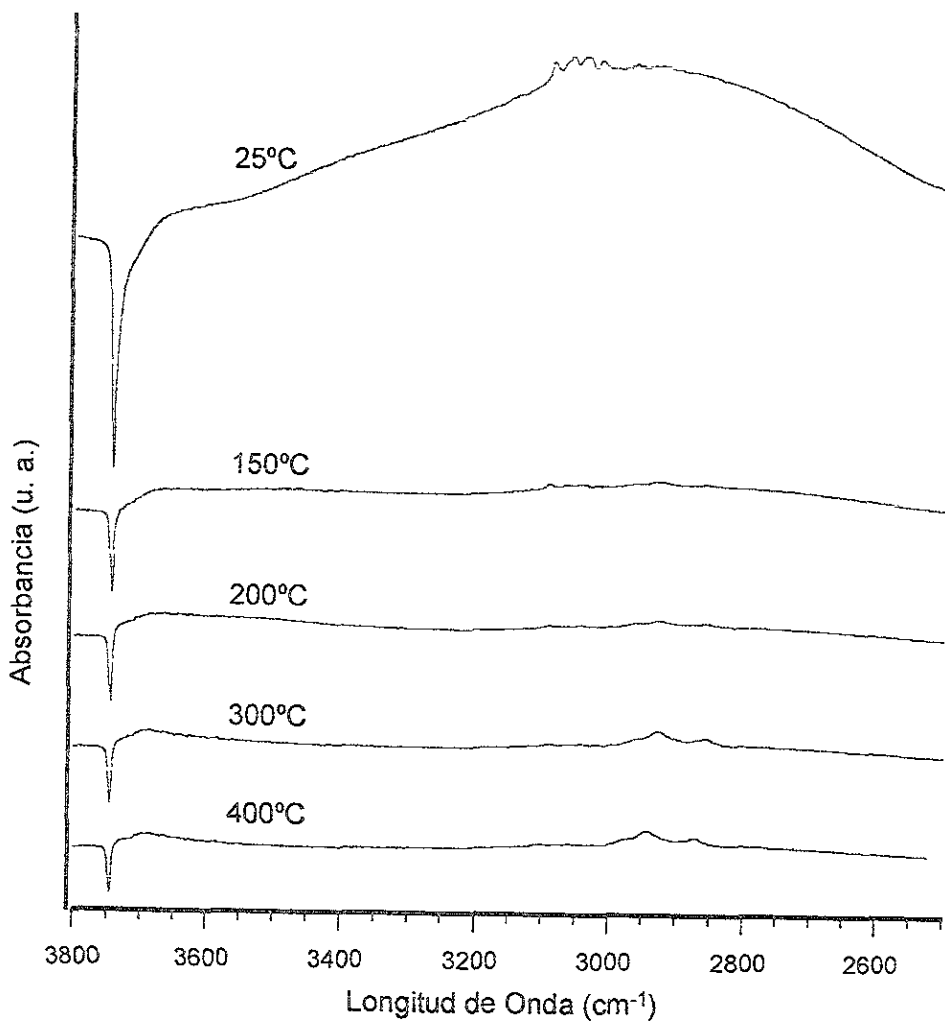


Figura 5.10: Espectros Diferencia FTIR con Adsorción de Piridina en la Región de los Grupos Hidroxilo de Si-MCM-41 Calcinado.

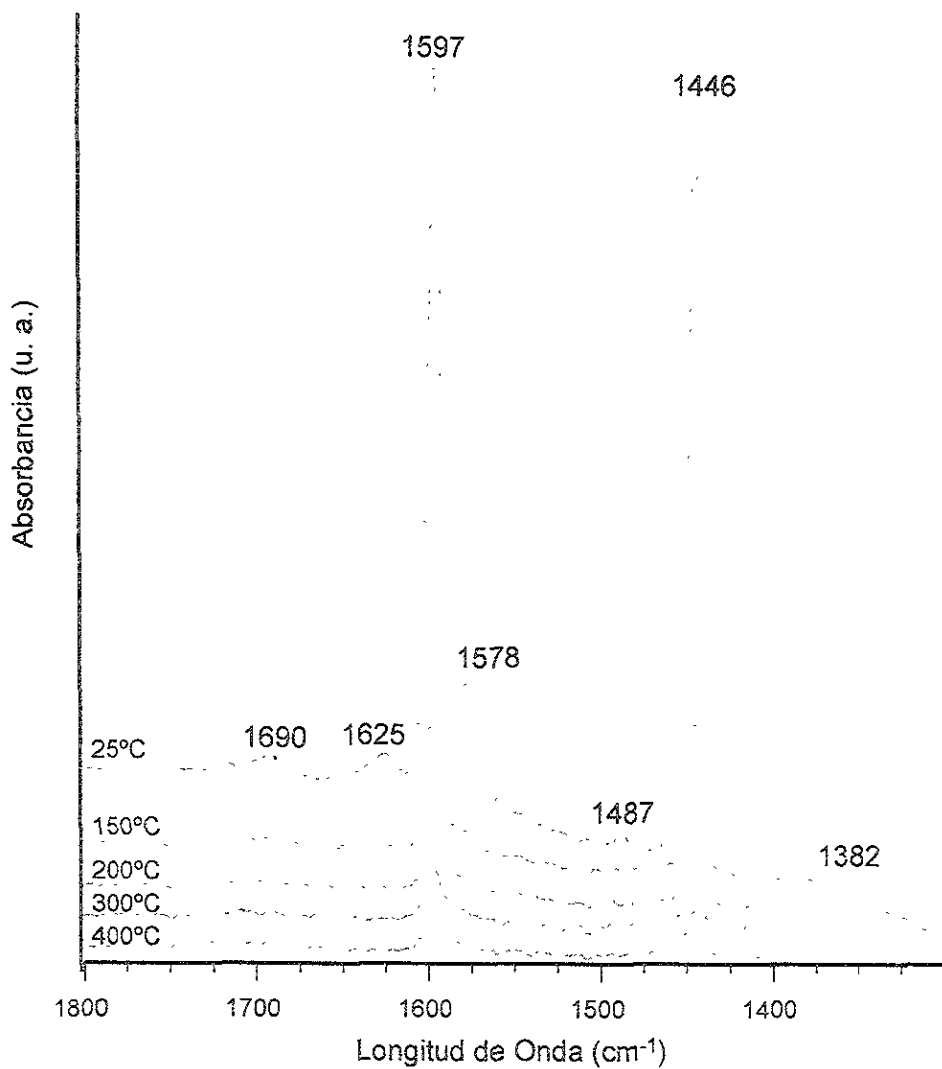


Figura 5.11: Espectros Diferencia FTIR con Adsorción de Piridina en el Soporte Mesoporoso Zr-MCM-41 Calcinado.

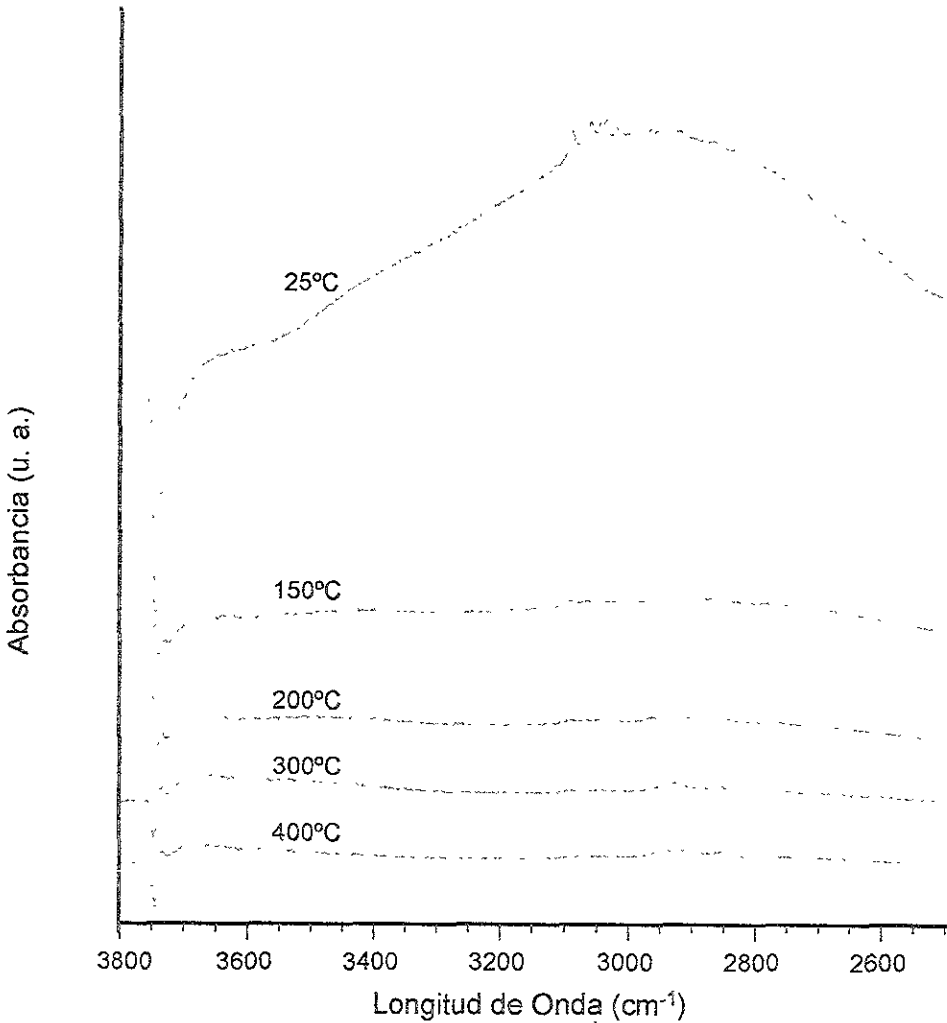


Figura 5.12: Espectros Diferencia FTIR con Adsorción de Piridina en la Región de los Grupos Hidroxilo de Zr-MCM-41 Calcinado.

Según resultados de FTIR-Py¹, los silicoaluminatos mesoporosos (Al-MCM-41) calcinados tienen acidez Brønsted y Lewis, siendo ambas función del contenido de

¹ Corma, A. *Chem. Rev.* 97, (1997), 2373-2419.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

aluminio en la muestra, ya que los sitios Lewis fuertes solo se observan en muestras con aluminio ⁵⁸.

La idea anterior se refuerza con la definición de Tanabe ⁵⁷, quien visualiza un sitio ácido de Lewis como un átomo de aluminio coordinado incompleto formado por deshidratación. La fuerza ácida de un material tipo Al-MCM-41 es semejante al de una sílica amorfa, con la diferencia de que ésta se encuentra distribuida en poros regulares.

En la Tabla 5.8, se presenta la asignación de bandas de FTIR-Py que Jentys et. al. ⁵⁸ dieron a muestras de Al-MCM-41. Estos autores concuerdan con la idea de que la formación de sitios ácidos Brønsted y Lewis se relacionan con la cantidad de aluminio, mientras que la concentración de grupos ácidos débiles SiOH no es función de la concentración de aluminio.

Frecuencia [cm ⁻¹]	Asignación
~3745	Grupos SiOH aislados.
~3715	Grupos -OH localizados dentro de los canales de la malla molecular, los cuales están asociados a imperfecciones estructurales o por desaluminización. Sitios ácidos Brønsted.
~3530	Grupos -OH unidos a H ⁺ en el interior de los canales. Se forman en defectos debido a imperfecciones estructurales o por desaluminización.
3650-3550	Grupos SiOHAl.
~3660	Aluminio coordinado octaédricamente, probablemente extrared.
~1625, ~1546, ~1493	iones piridinio (sitios ácidos Brønsted).
~1600, ~1449	Enlace de hidrógeno de la piridina a grupos ácidos débiles SiOH.
~1455	Piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis fuertes (especies con aluminio octaédrico).

Tabla 5.8: Asignación de Bandas FTIR-Py de Al-MCM-41.

⁵⁸ Jentys, A. et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans 92*(17), (1996), 3287-3291.

⁵⁷ Tanabe, K. 1970. *Solid Acids and Bases*. Japón: Academic Press.

Por su parte, Corma et. al.¹⁷ sugieren que la pequeña banda a $\sim 1550\text{cm}^{-1}$, que se observa durante la caracterización del material Ti-MCM-41 por FTIR-Py, está asociada a iones piridinio (sitios Brønsted débiles).

Finalmente, Dang y sus colaboradores⁵⁶ atribuyen las bandas a ~ 1595 , ~ 1576 , ~ 1480 y $\sim 1447\text{cm}^{-1}$ a piridina unida a H^+ en muestras de ZrO_2 soportada en SiO_2 . Además, la banda a $\sim 1540\text{cm}^{-1}$ la asignan a piridina protonada.

De acuerdo con lo anterior, podemos ver que los espectros de FTIR-Py de Si-MCM-41 y Zr-MCM-41 son muy parecidos entre sí, debido a la baja cantidad de zirconio incluido en la muestra. En las Figuras 5.9 y 5.11 se observan sitios ácidos Brønsted débiles (banda a $\sim 1625\text{cm}^{-1}$), enlaces de hidrógeno de la piridina con los grupos ácidos débiles SiOH (bandas a $\sim 1596\text{cm}^{-1}$ y $\sim 1446\text{cm}^{-1}$), piridina adsorbida en sitios Lewis débiles superficiales (banda a $\sim 1578\text{cm}^{-1}$) y piridina unida a H^+ (banda a $\sim 1488\text{cm}^{-1}$). Podemos relacionar la débil acidez Brønsted y Lewis con el hecho de que la red del Zr-MCM-41 es neutra, es decir, que ésta cuenta con un equilibrio de cargas ($\text{Si}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$).

Por otra parte, después de analizar la zona de los grupos hidroxilo en las muestras de Si-MCM-41 y Zr-MCM-41, vemos que el grupo hidroxilo a $\sim 3745\text{cm}^{-1}$ se origina por los grupos silanol aislados. Estos grupos se han observado previamente en sílica amorfa y en zeolitas microporosas, y revelan un carácter ácido muy débil⁵⁸. La aparición de una banda ancha adicional cerca de 3000cm^{-1} implica una interacción débil con hidrógeno (ácidos Lewis débiles).

¹⁷ Corma, A. et al. *J. Catal.* **156**, (1995), 65-74.

⁵⁶ Dang, Z. et al. *J. Phys. Chem.* **99**, (1995), 14437-14443.

⁵⁸ Id

5.1.7 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-VIS

En las Figuras 5.13 y 5.14, se presentan los espectros UV-VIS-NIR de las diferentes muestras sintetizadas y sus bordes de absorción, respectivamente.

Rakshé et. al.²⁵ sabían que la sustitución isomórfica de Si^{4+} con iones metálicos tetravalentes en estructuras MFI y MEL había dado catalizadores para oxidación muy selectivos; por lo que decidieron sintetizar silicatos de zirconio cristalinos libres de aluminio, microporosos y con estructura MFI. Para esto, usaron ZrCl_4 como precursor y variaron el pH del medio de síntesis. El espectro DRS UV-VIS de una muestra con una relación $\text{Si/Zr}=100$ presentó una absorción característica a 212nm, la cual se atribuyó a transiciones de transferencia de carga que involucran sitios Zr(IV) de configuración tetraédrica. Una muestra con la misma relación Si/Zr , pero preparada en medio $\text{HF/CH}_3\text{NH}_2$, presentó además una absorción a 230nm, la cual se pudo originar por Zr(IV) en otras condiciones. Esta absorción no se presentó en el espectro de una silicalita impregnada con zirconio. Las transiciones electrónicas se distinguieron bastante bien de las de zirconia pura (monoclínica), que tiene absorciones en 240 y 310nm. La absorción característica a 212nm en el espectro UV-VIS justificó la presencia de zirconio en coordinación tetraédrica.

Por su parte, Gontier y Tuel²⁶ sintetizaron óxido de zirconio mesoporoso con TEOS, hexadecilamina e isopróxido de zirconio. La dispersión de los cationes de zirconio de las diferentes muestras preparadas se estimó usando la espectroscopía UV-VIS. El espectro de los materiales con zirconio contiene una banda de absorción a 205nm, la cual es muy diferente a la obtenida para ZrO_2 (240nm). La ausencia de datos confiables de espectros UV-VIS de mallas moleculares con zirconio impidió concluir la coordinación real del zirconio en las muestras.

²⁵ Rakshé, B. et al. *Catal. Letters*, **45**, (1997), 41-50.

²⁶ Gontier, S. & Tuel, A. *Appl. Catal.* **143**, (1996), 125-135.

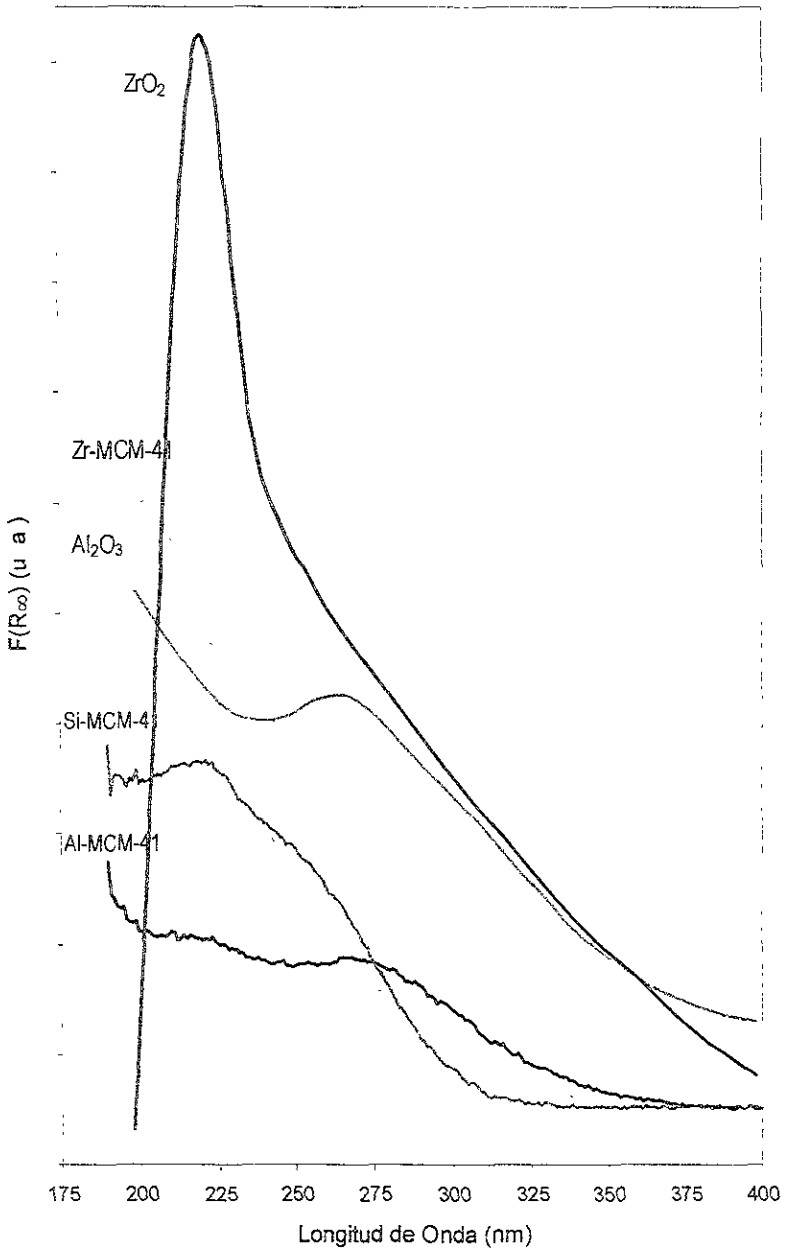


Figura 5.13 Espectros de DRS UV-VIS de los Materiales Mesoporosos Ordenados Calcinados.

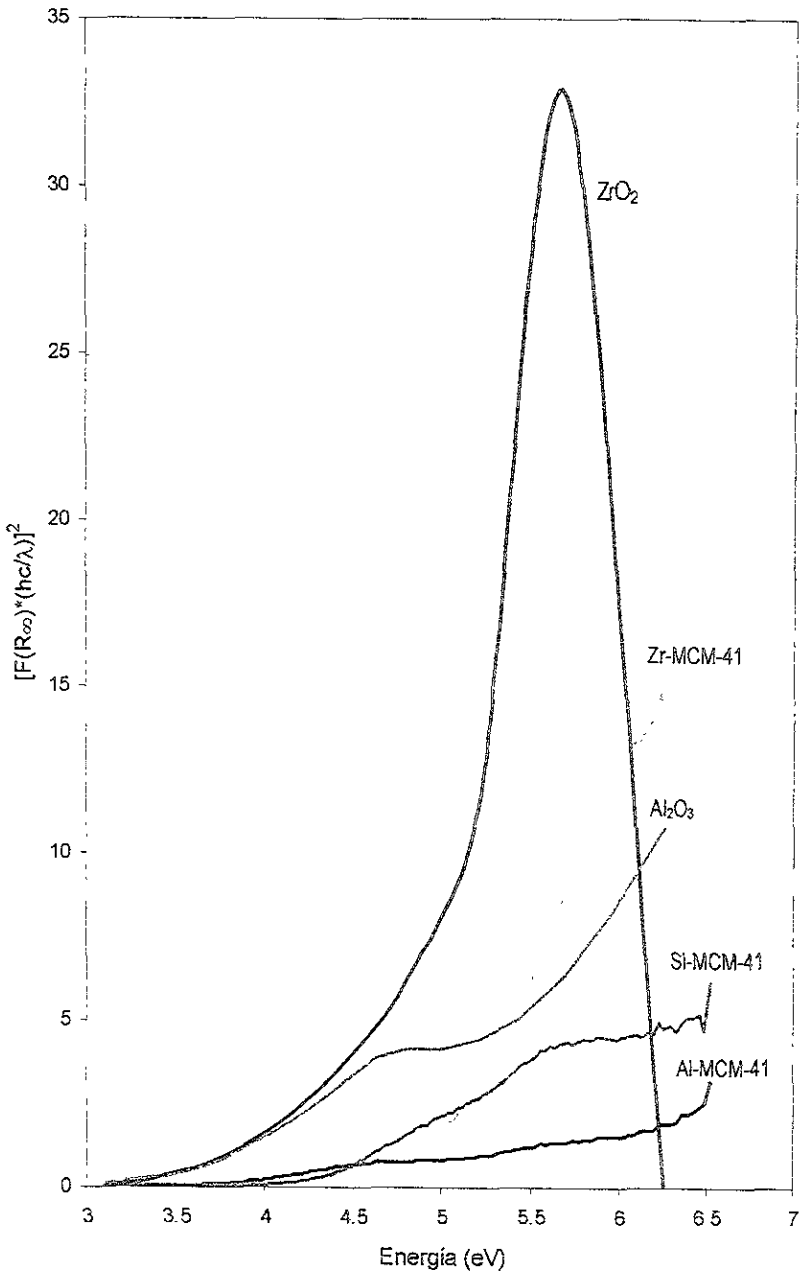


Figura 5.14: Bordos de Absorción de los Materiales Mesoporosos Ordenados Calcinados.

Finalmente, Scheithauer, M. et. al.⁵⁹ durante sus estudios de WO_x/ZrO_2 observaron en el espectro de UV-VIS de ZrO_2 tetragonal (calcinada a 650°C) dos bandas: (a) una cercana a 240nm, la cual atribuyeron a ZrO_2 tetragonal; y, (b) una aproximadamente en 325nm, que es la zona donde empieza la transición por transferencia de carga ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$) del O^{2-} en sitios de baja coordinación.

El espectro UV-VIS del óxido de zirconio (ZrO_2) preparado para compararlo con los materiales mesoporosos ordenados sintetizados presenta una banda pronunciada en 221nm. A esta longitud de onda se aprecia la ausencia de absorción por parte de la muestra Zr-MCM-41, por lo que podemos asumir de manera reservada que no existe ZrO_2 agregado.

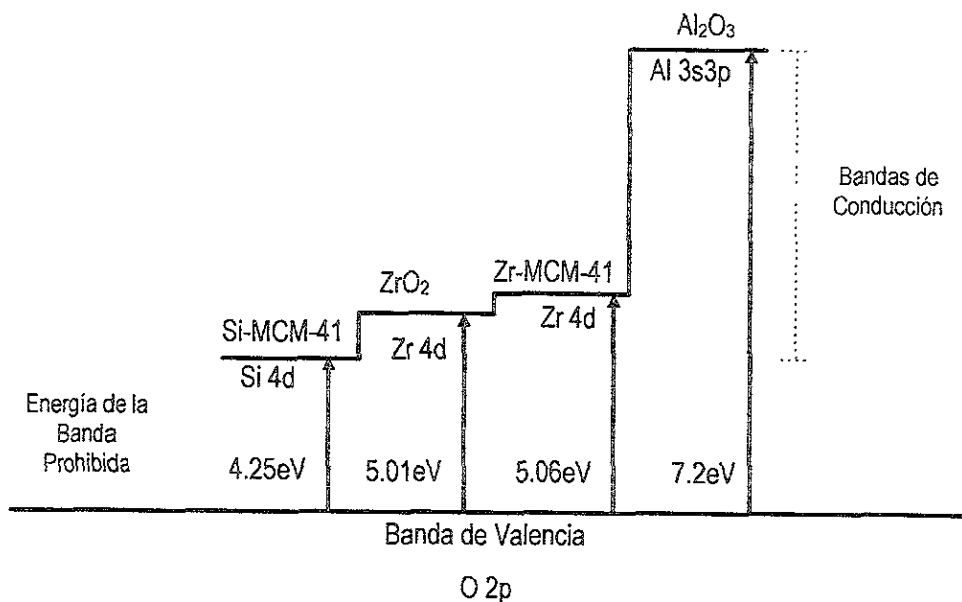
El material Zr-MCM-41 tiene un pico cercano a 200nm. Algunos de los lotes sintetizados de este material presentan un ligero hombro cerca de los 260nm. Este podría ser atribuido a algunas especies de ZrO_2 (monoclínicas o tetragonales) presentes de manera mínima. Por lo anterior, podemos creer que en la estructura del Zr-MCM-41, el zirconio se ubica en sitios de coordinación tetraédrica.

También en la Figura 5.13 observamos que el espectro de Al_2O_3 presenta una absorción cerca de 265nm. Ésta se asocia transferencias de carga *d-d* de impurezas en el material.

En la Figura 5.14 se presentan los bordes de absorción de los materiales mesoporosos ordenados sintetizados. Estos se obtuvieron a partir del artículo de Weber⁴⁵. Según los resultados obtenidos de los bordes de absorción, podemos plantear un esquema energético aproximado de las bandas observadas. En este caso, se tomó el valor teórico de la energía de la banda prohibida (*energy band gap*) de la alúmina de 7.5eV debido a la impureza detectada en nuestra muestra.

⁵⁹ Scheithauer, M. et. al. *Langmuir*. Por publicar.

⁴⁵ Weber, R. S. *J. Catal.* **151**, (1995), 470-474



Estos esquemas energéticos son de amplia utilidad en la interpretación de actividades electrónicas teóricas de materiales. Para que una reacción tipo Redox se lleve a cabo, se necesitan materiales con una energía de la banda prohibida (*energy band gap*) baja, es decir, que la distancia energética entre la banda de valencia y la de conducción sea corta. La alúmina posee una energía de banda prohibida de 7.2eV por lo que se considera como un material aislante. Las muestras de ZrO₂, Si-MCM-41 y Zr-MCM-41 se podrían englobar dentro del intervalo de los materiales semiconductores. Esto implica que es más fácil que los electrones emigren en la superficie de estos, que en la de la alúmina.

Estos fueron los resultados de caracterización de los materiales mesoporosos sintetizados.

5.2 Catalizadores Preparados

Ahora se presentan los resultados de la caracterización de los diferentes catalizadores preparados por las vías anteriormente descritas. Antes de continuar, es necesario mencionar que los catalizadores se soportaron en diferentes lotes de Zr-MCM-41, por lo que para cada caso se presenta la caracterización del soporte empleado.

5.2.1 Área Superficial

En la Tabla 5.9 y Figura 5.15 se presentan las características de los catalizadores con níquel soportados sobre Zr-MCM-41 (3%p NiO), por impregnación de volumen de poro utilizando soluciones ácidas y básicas.

Catalizador	Área Superficial BET [m ² /g]	Volumen de Poro [cm ³ /g]	Diámetro de Poro BJH [Å]
Zr-MCM-41	844.3284	0.622413	28.8722
Ni/Zr-MCM-41 (Ácido)	727.3517	0.511940	28.5687
Ni/Zr-MCM-41 (Básico)	748.8657	0.562929	30.2366

Tabla 5.9: Caracterización por S_{BET} de los Catalizadores Calcinados Ni/Zr-MCM-41

La inflexión de las isotermas de adsorción de N₂ a $P/P_0=0.2-0.3$ en la Figura 5.15, indica el llenado de mesoporos. Los lazos de histéresis observados son semejantes y sugieren la presencia de poros tubulares abiertos por ambos extremos con diferentes secciones transversales y prácticamente sin partes ensanchadas. El ensanchamiento de los lazos es consecuencia de una falta de uniformidad en el diámetro de poro a lo largo de los poros cilíndricos y/o de una conectividad entre los mismos, lo cual queda corroborado por la distribución de tamaño de poro bimodal de los catalizadores.

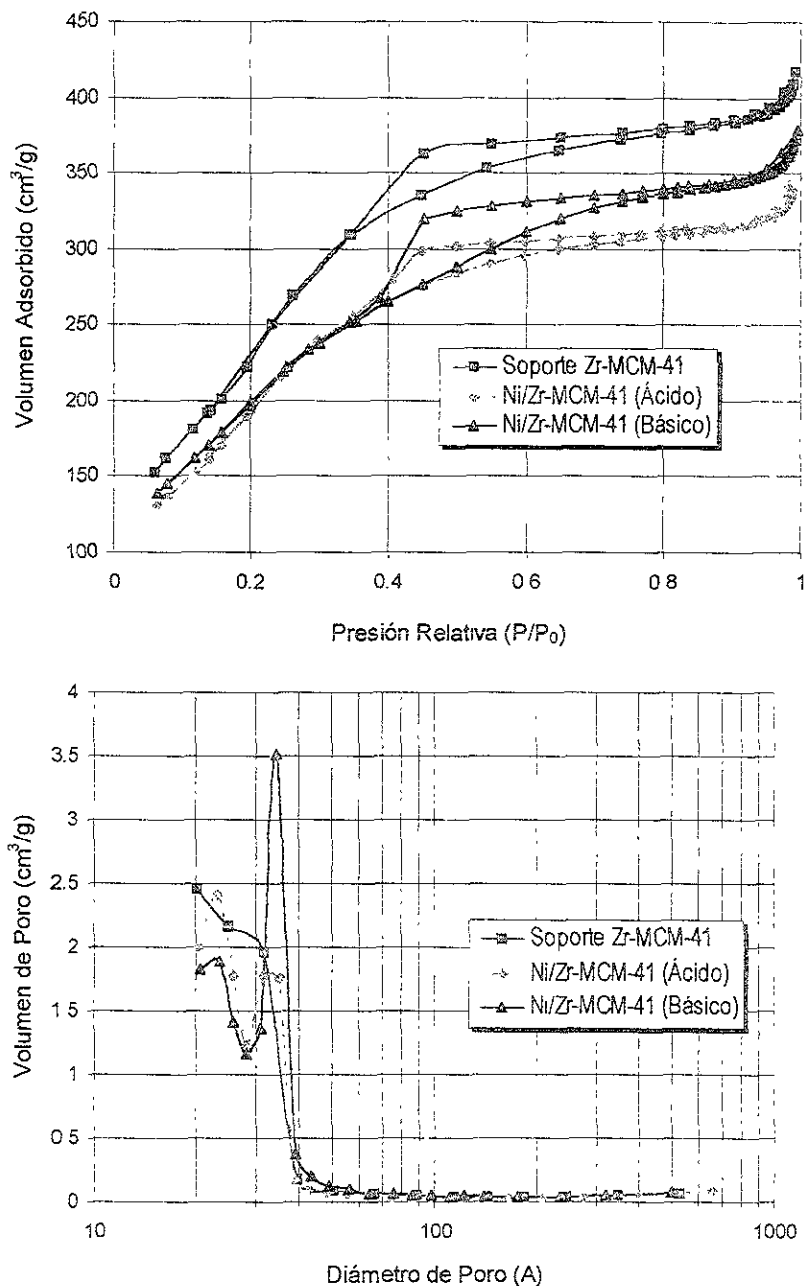


Figura 5.15. Lazo de Histéresis y Distribución de Volumen de Poro de los Catalizadores Ni/Zr-MCM-41 Calcinados.

Por la distribución de volumen de poro del soporte Zr-MCM-41, podemos suponer la existencia de zonas microporosas. Después de la impregnación de NiO sobre Zr-MCM-41 en medio ácido, observamos una distribución de tamaño de poro bimodal (diámetros de poro de $\sim 23\text{\AA}$ y $\sim 34\text{\AA}$) y una disminución del área superficial ligeramente más marcada que en la preparación por vía básica, lo cual puede indicar una ligera destrucción de la estructura del soporte. El resultado de la impregnación en medio básico es, de acuerdo con lo anterior, una distribución bimodal con una cantidad mayor de poros de $\sim 34\text{\AA}$.

Por otro lado, en la Tabla 5.10 y Figura 5.16 se muestran los resultados de la caracterización de los catalizadores Mo/Zr-MCM-41 impregnados por ambas vías y de su respectivo soporte. Se debe señalar nuevamente, que se partieron de dos lotes de soporte Zr-MCM-41 diferentes para preparar los catalizadores, por eso hay diferencias entre ellos

Catalizador	Área Superficial BET [m ² /g]	Volumen de Poro [cm ³ /g]	Diámetro de Poro BJH [Å]
Zr-MCM-41	874.2282	0.663470	25.3734
Mo/Zr-MCM-41 (Ácido)	719.2366	0.513152	31.9155
Mo/Zr-MCM-41 (Básico)	447.2712	0.463851	44.7306

Tabla 5.10: Caracterización por S_{BET} de los Catalizadores Calcinados Mo/Zr-MCM-41.

La forma del lazo de histéresis del catalizador Mo/Zr-MCM-41 después de impregnar molibdeno en medio ácido sugiere la presencia de poros como hendiduras con cuerpos anchos y bocas angostas, lo cual podemos suponer que es originado por una aglomeración del molibdeno en algunas de las bocas de los poros.

La distribución de tamaño de poro unimodal de éste catalizador es semejante a la del soporte, y predominan los poros con diámetro de $\sim 24\text{\AA}$, aunque en menor cantidad. Cuando se lleva a cabo la impregnación en medio básico, el lazo de histéresis indica la existencia de cavidades esféricas de diferente radio e igual diámetro de cuello. Hacer ésta consideración implica la aceptación de una destrucción parcial de los

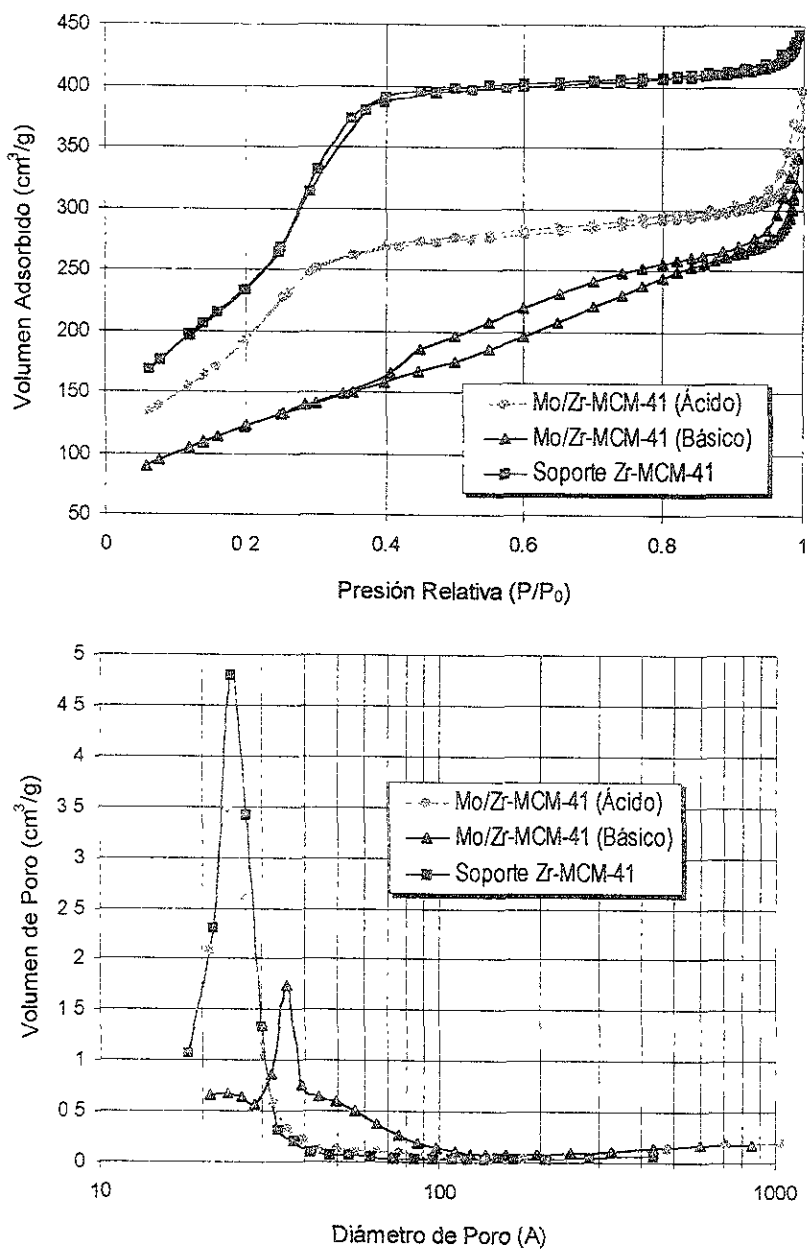


Figura 5 16: Lazo de Histéresis y Distribución de Volumen de Poro de los Catalizadores Mo/Zr-MCM-41 Calcinados.

poros del soporte. La distribución del tamaño de poro impregnado por vía básica confirma que el tipo de poro original del soporte ha desaparecido casi por completo y que se han originado poros más grandes (~35Å). La modificación de la estructura del soporte al impregnar en medio alcalino puede estar asociada al hecho de que la sílica se solubiliza parcialmente a un $\text{pH} > 9$ ⁶⁰, recordemos que el pH de impregnación en este caso fue de 11. También puede suceder que durante la calcinación, la interacción del molibdeno con el soporte provoca la destrucción de la estructura del mismo.

Resumiendo, podemos decir que la disminución del área superficial por la impregnación de molibdeno en medio ácido es consecuencia de una ligera aglomeración de MoO_3 en la boca de algunos poros. Por otra parte, cuando el catalizador se prepara en medio básico existe una destrucción parcial de la estructura que origina cavidades de diferente radio. Es probable que dicha modificación sea originada por una solubilización parcial del soporte en medio alcalino o por la eliminación de algún componente de la estructura del soporte

A continuación se presentan los resultados de la caracterización por S_{BET} de los catalizadores NiMo/Zr-MCM-41 impregnados de manera simultánea y de su soporte:

Catalizador	Área Superficial BET [m ² /g]	Volumen de Poro [cm ³ /g]	Diámetro de Poro BJH [Å]
Zr-MCM-41	844.3284	0.622413	28.8722
NiMo/Zr-MCM-41 (Ácida Simultánea)	699.4120	0.510934	29.8356
NiMo/Zr-MCM-41 (Básica Simultánea)	500.2857	0.453943	41.8527

Tabla 5.11: Caracterización por S_{BET} de los Catalizadores Calcinados NiMo/Zr-MCM-41 Impregnados Simultáneamente.

Después de llevarse a cabo la impregnación en medio ácido de 3%p. NiO y 12%p. MoO_3 , de manera simultánea, podemos observar en la Figura 5.17, por el lazo de

⁶⁰ López Agudo, A et al. *Appl. Catal* 74, (1991), 125-136.

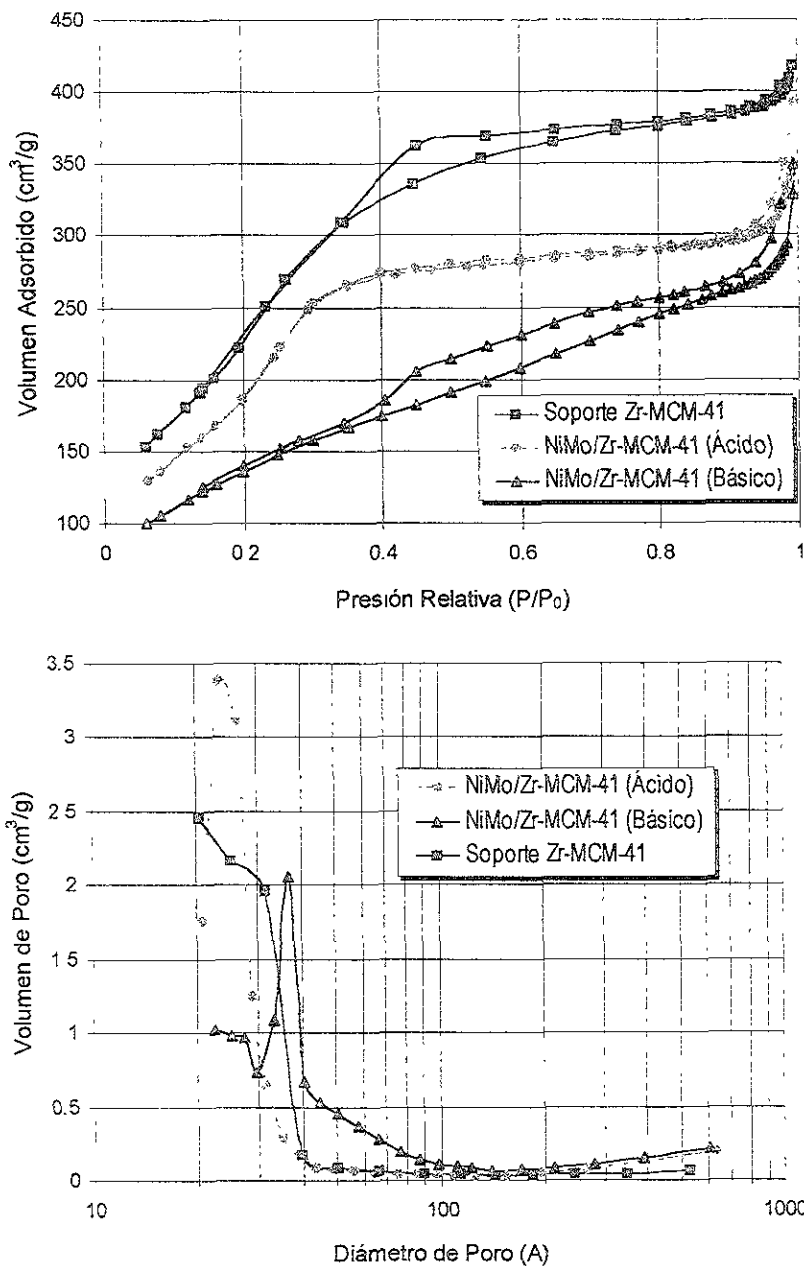


Figura 5.17 Lazo de Histéresis y Distribución de Volumen de Poro de los Catalizadores Calcinados NiMo/Zr-MCM-41 Impregnados por Vía Simultánea

histéresis obtenido, que la estructura del soporte se mantiene prácticamente igual, es decir, con poros tubulares abiertos por ambos extremos sin partes ensanchadas.

La distribución de tamaño de poro unimodal y la casi nula variación del diámetro de poro BJH del soporte y el catalizador impregnado simultáneamente de forma ácida hace creer que hubo una buena dispersión de las fases sobre el material Zr-MCM-41. La disminución del área superficial es una consecuencia lógica de la deposición de las fases activas.

Por otro lado, el catalizador NiMo/Zr-MCM-41 impregnado simultáneamente por vía básica presenta una disminución del área superficial más dramática que en el caso ácido. Ésta la podemos atribuir a la deformación de la estructura a poros con cavidades esféricas de diferente radio e igual diámetro de cuello. La distribución de tamaño de poro confirma que el tipo de poro original del soporte prácticamente ha desaparecido para dar lugar a poros más grandes. Nuevamente, es válido suponer que dicha deformación es consecuencia de una solubilización parcial de los tetraedros de sílica del soporte y/o de la interacción del molibdeno con el soporte mismo.

Los resultados de ésta caracterización para los catalizadores Ni-Mo/Zr-MCM-41, donde se impregnó primero del NiO y después el MoO₃, y su soporte son:

Catalizador	Área Superficial BET [m ² /g]	Volumen de Poro [cm ³ /g]	Diámetro de Poro BJH [Å]
Zr-MCM-41	874.2282	0.663470	25.3734
Ni-Mo/Zr-MCM-41 (Ácida Sucesiva)	626.4793	0.410619	35.0527
Ni-Mo/Zr-MCM-41 (Básica Sucesiva)	254.2780	0.297810	56.4132

Tabla 5.12: Caracterización por S_{BET} de los Catalizadores Calcinados Ni-Mo/Zr-MCM-41 Impregnados Sucesivamente.

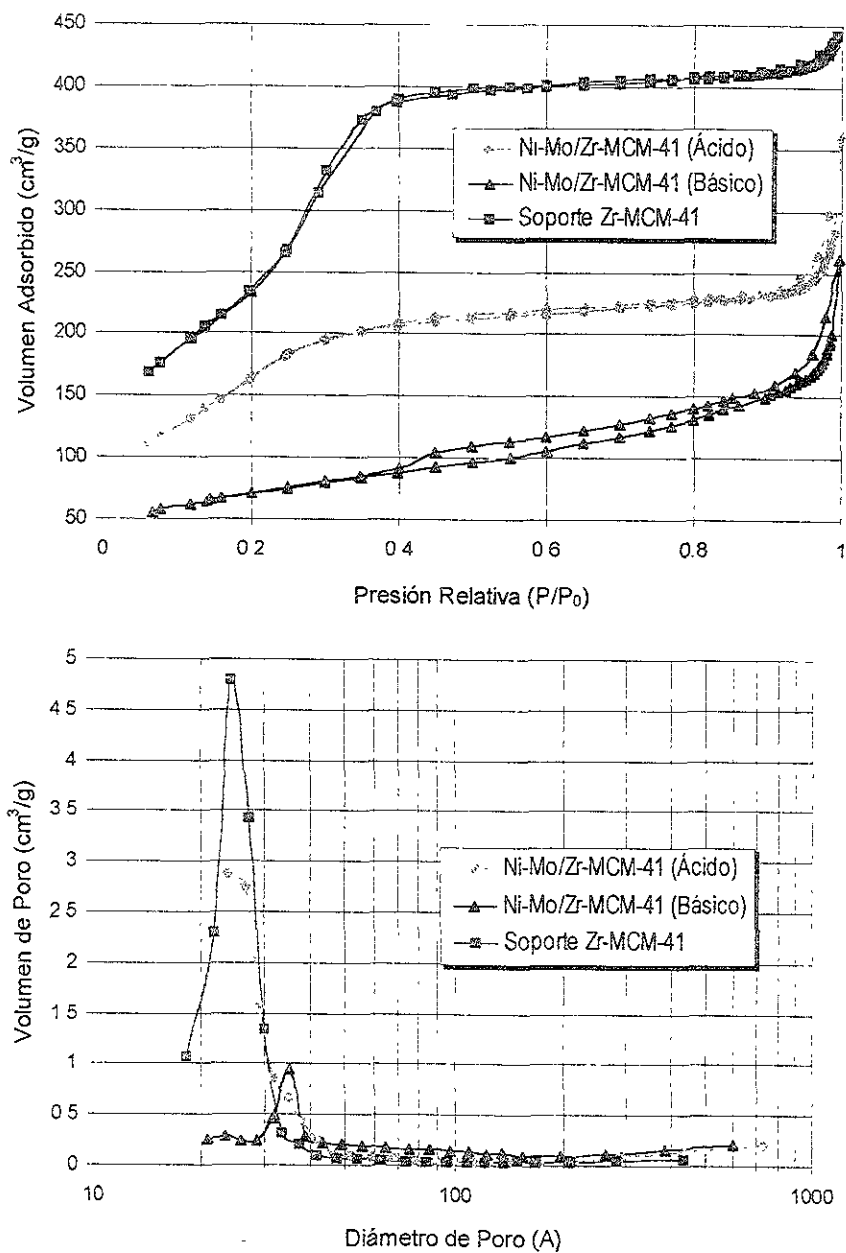


Figura 5.18 Lazo de Histéresis y Distribución de Volumen de Poro de los Catalizadores Calcinados Ni-Mo/Zr-MCM-41 Impregnados de Manera Sucesiva.

El caso de la impregnación sucesiva de NiO y MoO₃ sobre Zr-MCM-41 es muy semejante al de la impregnación simultánea. En medio ácido, la morfología del soporte se mantiene prácticamente igual. La disminución del área superficial y del tamaño de poro son consecuencia de la deposición de las fases activas (Figura 5.18). La impregnación de las fases en medio básico generó, de nueva cuenta, una destrucción parcial de la estructura que resultó en la formación de cavidades esféricas de diferente radio e igual diámetro de cuello. Dicha deformación disminuyó el área superficial mucho más que en el caso de impregnación simultánea y produjo diámetros de poro mayores.

Comparando con los resultados previamente presentados, vemos que existe una mayor destrucción de la estructura al impregnar el molibdeno en medio básico. Esto puede ser consecuencia de una solubilización parcial de los tetraedros de SiO₂ del soporte en medio alcalino o por una aglomeración del MoO₃ en la boca de los poros. Lo último debe ser verificado por otras técnicas de caracterización.

Finalmente, los resultados para los catalizadores Mo-Ni/Zr-MCM-41 impregnados sucesivamente (primero MoO₃ y después NiO) son:

Catalizador	Área Superficial BET [m ² /g]	Volumen de Poro [cm ³ /g]	Diámetro de Poro BJH [Å]
Zr-MCM-41	844.3284	0.622413	28.8722
Mo-Ni/Zr-MCM-41 (Ácida Sucesiva)	720.1231	0.578519	34.1921
Mo-Ni/Zr-MCM-41 (Básica Sucesiva)	378.5568	0.376919	48.2804

Tabla 5.13: Caracterización por S_{BET} de los Catalizadores Calcinados Mo-Ni/Zr-MCM-41 Impregnados de Forma Sucesiva.

Al observar el lazo de histéresis del catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 después de impregnar en medio ácido (Figura 5.19), podemos creer que se generan cavidades esféricas dentro de los poros, sin embargo, la distribución de tamaño de poro bimodal nos da la idea de que en realidad se trata de una posible aglomeración del MoO₃ ó NiO, ya que además, no existe una caída brusca del área superficial.

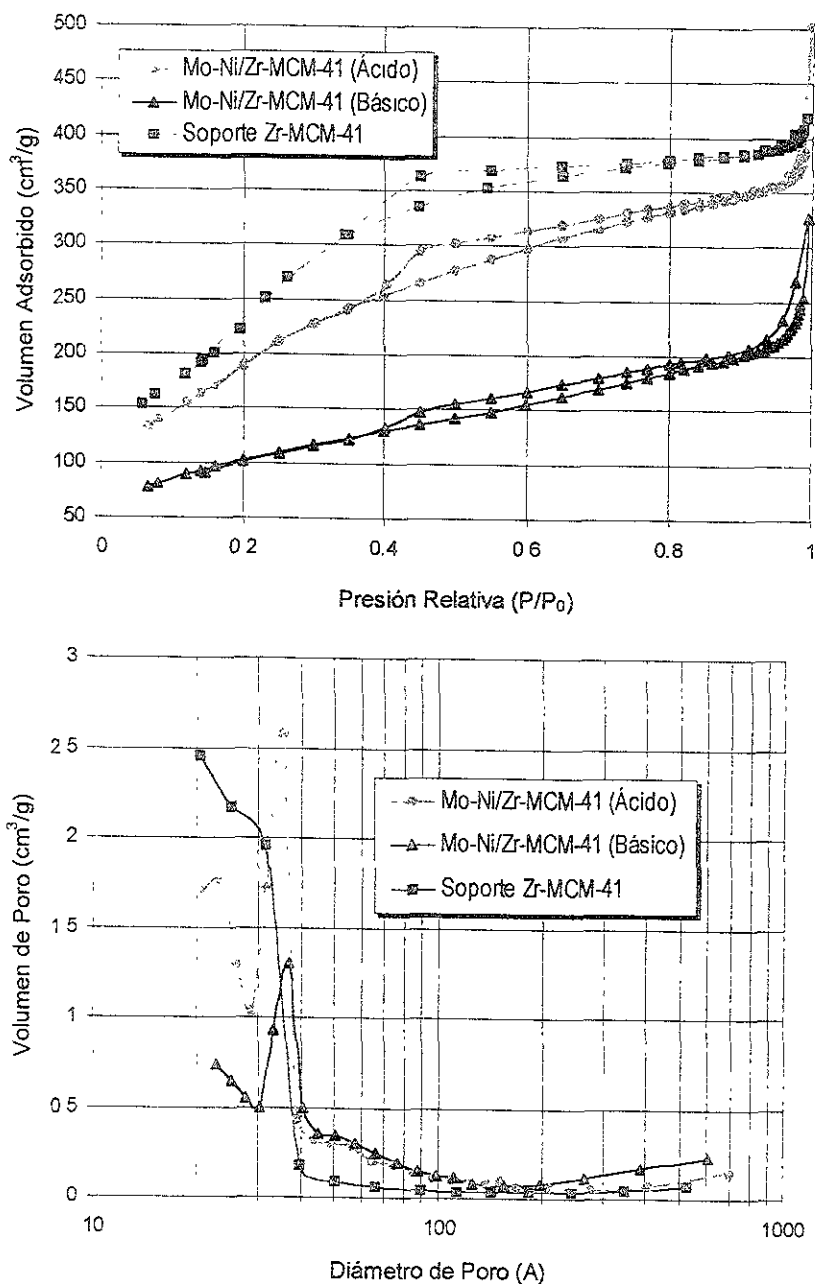
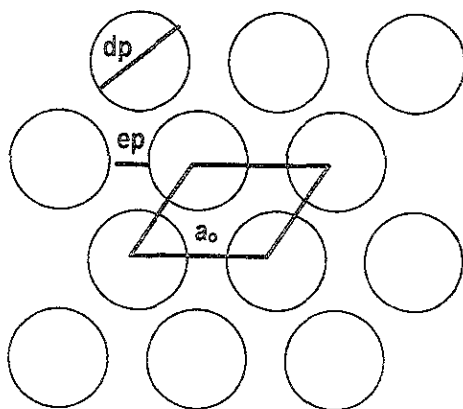


Figura 5 19: Lazo de Histéresis y Distribución de Volumen de Poro de los Catalizadores Calcinados Mo-Ni/Zr-MCM-41 Impregnados de Manera Sucesiva.

Los resultados de S_{BET} por fisisorción de N_2 del catalizador impregnado en medio básico (Figura 5.19) nos hacen pensar que la estructura del soporte se modificó al grado de que se formaron cavidades dentro de los poros. Lo anterior puede ser corroborado por la caída del área superficial y por el aumento del diámetro de poro BJH.

5.2.2 Difracción de Rayos X en Polvo

Antes de iniciar la presentación y discusión de estos resultados, es necesario recordar que, consideramos que el primer pico de difracción de RX (d_{100}) da la distancia de repetición de los poros. A su vez, el parámetro de red a_0 para una celda unitaria hexagonal se calcula como $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$. La diferencia entre este parámetro a_0 y el diámetro de poro obtenido por la adsorción de N_2 , nos da un espesor aproximado de la pared del material mesoporoso ordenado⁴⁹



En la Figura 5.20 y Tabla 5.14 se muestran los resultados de la caracterización de DRX de los catalizadores Ni/Zr-MCM-41 impregnados en medio ácido y básico, así como de su soporte.

⁴⁹ Lee, J. S. & Rhee, C. H. *Catal Today* 38, (1997), 213-219.

Muestra	Distancia Interplanar d_{100} [Å]	Parámetro de Red a_0 [Å]	Diámetro de Poro BJH [Å]	Espesor de Pared [Å]
Zr-MCM-41	36.01	41.58	28.8722	12.7078
Ni/Zr-MCM-41 (Ácido)	36.11	41.69	28.5687	13.1213
Ni/Zr-MCM-41 (Básico)	35.50	40.99	30.2366	10.7534

Tabla 5.14: Resultados de DRX en Polvo de los Catalizadores Ni/Zr-MCM-41 Calcinados.

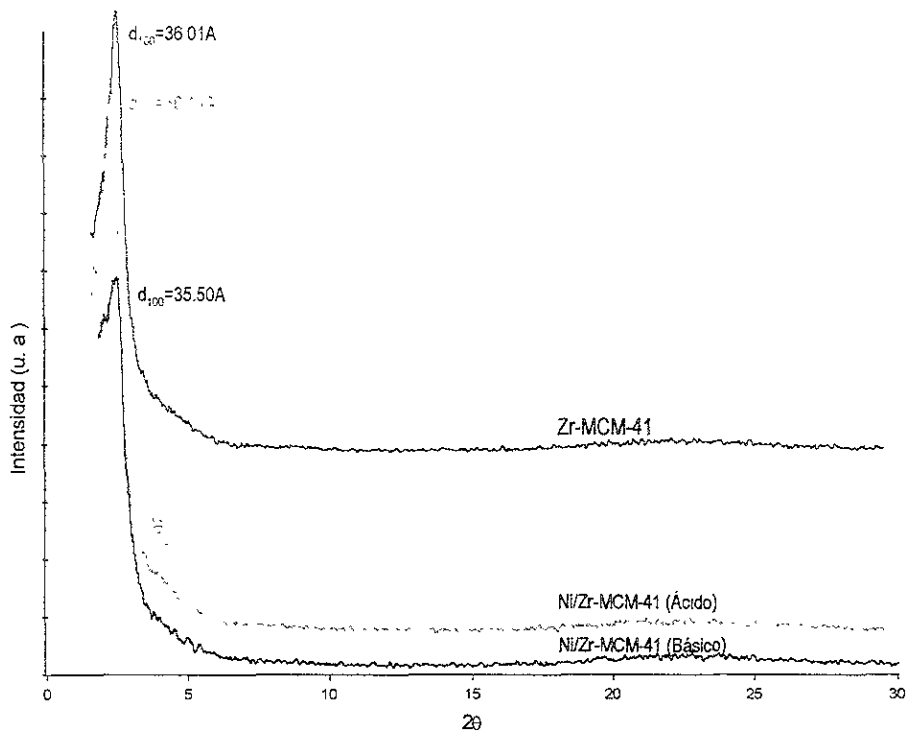


Figura 5.20: Espectros de DRX en Polvo de los Catalizadores Ni/Zr-MCM-41 Calcinados.

De ellos es evidente apreciar que no se detecta la formación de fases cristalinas de óxido de níquel, por lo que en primera instancia podríamos suponer que la impregnación en ambos medios se logró con una buena dispersión. Por otro lado, la estructura hexagonal del soporte se mantiene ya que sólo hay difracción a bajo ángulo 2θ .

En la Figura 5.20 y Tabla 5.15 se presentan los resultados de DRX de los catalizadores impregnados con MoO_3 en medio ácido y básico.

Muestra	Distancia Interplanar d_{100} [Å]	Parámetro de Red a_0 [Å]	Diámetro de Poro BJH [Å]	Espesor de Pared [Å]
Zr-MCM-41	36.61	42.27	25.3734	16.8966
Mo/Zr-MCM-41 (Ácido)	36.05	41.62	31.9155	9.7045
Mo/Zr-MCM-41 (Básico)	36.75	42.43	44.7306	-

Tabla 5.15: Resultados de DRX en Polvo de los Catalizadores Mo/Zr-MCM-41 Calcinados.

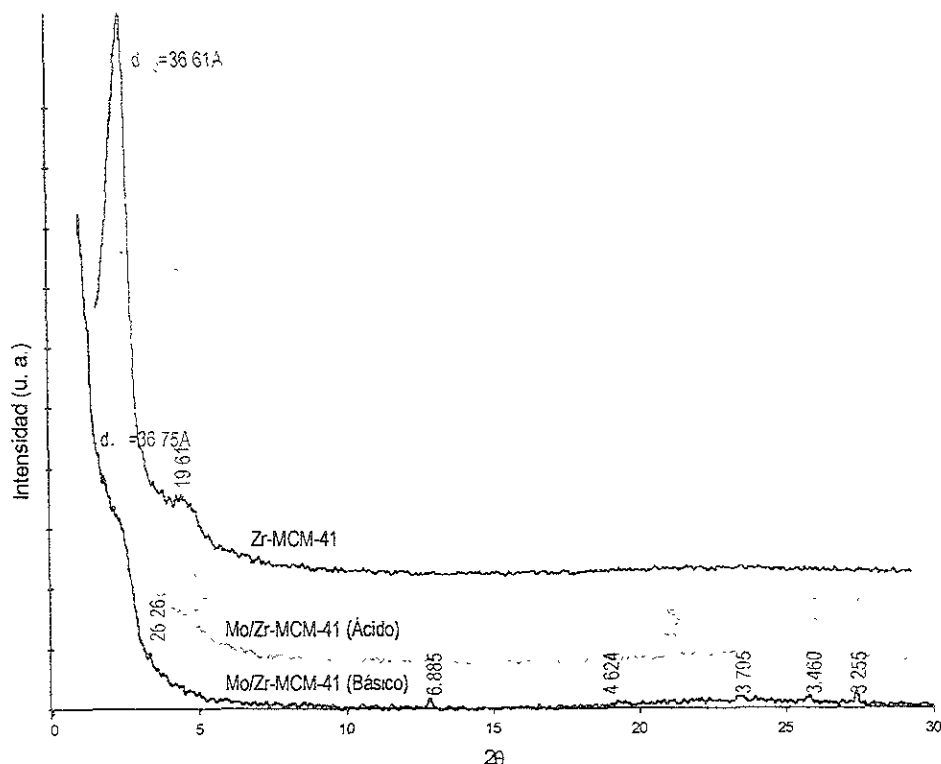


Figura 5.21: Espectros de DRX en Polvo de los Catalizadores Mo/Zr-MCM-41 Calcinados.

En este caso, se observaron evidencias posibles de fases de MoO_3 (molibdita) y SiO_2 (cristobalita), después de impregnar en medio ácido, aún cuando la estructura del soporte se mantiene. Esto se basa en la aparición de líneas de difracción en

$d=3.795\text{\AA}$, 3.460\AA , 3.255\AA para el caso de la molibdita; y, $d=4.043\text{\AA}$ para el caso de la cristobalita (fichas JCPDS-ICDD 35-609 y 39-1425). Además, la disminución del espesor de pared lleva a suponer que efectivamente se está depositando la fase activa dentro de los poros, pero que también se está aglomerando en la boca de los mismos (identificación de MoO_3 y resultados S_{BET}), como consecuencia de una mala dispersión. La cristobalita presente puede asociarse a una destrucción parcial de la estructura del soporte, pues según los resultados de S_{BET} y DRX, el área superficial disminuye muy poco y se mantiene la estructura mesoporosa ordenada del Zr-MCM-41.

Para el caso de impregnación en medio básico, observamos una destrucción mayor de la estructura del soporte que en el caso anterior. Además, se identificó la presencia de las fases MoO_3 (molibdita) y $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por la aparición de líneas de difracción en $d=3.795\text{\AA}$, 3.460\AA , 3.255\AA , para la molibdita, y, $d=6.885\text{\AA}$ para el óxido hidratado (fichas JCPDS-ICDD 35-609 y 16-497). El hecho de que el diámetro de poro BJH sea mayor al parámetro de red a_0 nos ayuda a asumir una destrucción de la estructura por una posible solubilización parcial del soporte debido al medio de impregnación⁶⁰. La identificación de las fases de molibdeno apoya el hecho de que su origen se debe a una mala dispersión sobre el material mesoporoso.

Los resultados de DRX de los catalizadores NiMo/Zr-MCM-41 impregnados de manera simultánea en medio ácido y básico, así como de su respectivo soporte, se muestran en la Figura 5.22 y Tabla 5.16. De ésta Figura podemos observar que no existe la aparición de ninguna fase de molibdeno o níquel que haga suponer que hubo una mala dispersión en alguna de las vías de impregnación.

Para el caso ácido constatamos que las variaciones del espesor de la pared con respecto al soporte son mínimas.

⁶⁰ López Agudo, A. et al. *Appl. Catal.* **74**, (1991), 125-136.

Muestra	Distancia Interplanar d_{100} [Å]	Parámetro de Red a_0 [Å]	Diámetro de Poro BJH [Å]	Espesor de Pared [Å]
Zr-MCM-41	36.01	41.58	28.8722	12.7078
NiMo/Zr-MCM-41 (Simultánea Ácida)	35.88	41.43	29.8356	11.5944
NiMo/Zr-MCM-41 (Simultánea Básica)	35.96	41.52	41.8527	-

Tabla 5.16: Resultados de DRX en Polvo de los Catalizadores Calcinados NiMo/Zr-MCM-41 por Impregnación Simultánea.

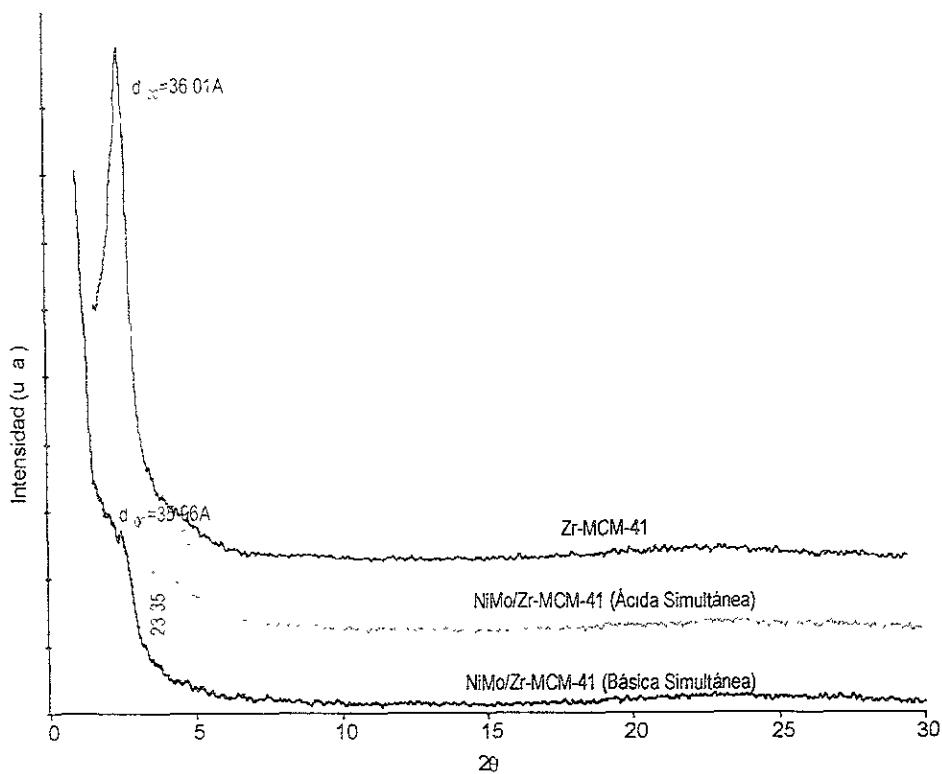


Figura 5.22 Espectros de DRX en Polvo de los Catalizadores Calcinados NiMo/Zr-MCM-41 por Impregnación Simultánea.

Al impregnar el níquel y molibdeno simultáneamente en medio alcalino, observamos que no es posible calcular el espesor de pared, debido a que el diámetro de poro BJH es mayor que el parámetro de red a_0 . Esto sugiere que los cambios en la estructura

del soporte se deben probablemente al pH de impregnación, más que a problemas con la dispersión de las fases.

En la Tabla 5.17 y Figura 5.23 se presentan los resultados de DRX de los catalizadores Ni-Mo/Zr-MCM-41.

Muestra	Distancia Interplanar d_{100} [Å]	Parámetro de Red a_0 [Å]	Diámetro de Poro BJH [Å]	Espesor de Pared [Å]
Zr-MCM-41	36.61	42.27	25.3734	16.8966
Ni-Mo/Zr-MCM-41 (Sucesiva Ácida)	35.54	41.03	35.0527	5.9773
Ni-Mo/Zr-MCM-41 (Sucesiva Básica)	35.96	41.52	56.4132	-

Tabla 5.17: Resultados de DRX en Polvo de los Catalizadores Calcinados Ni-Mo/Zr-MCM-41.

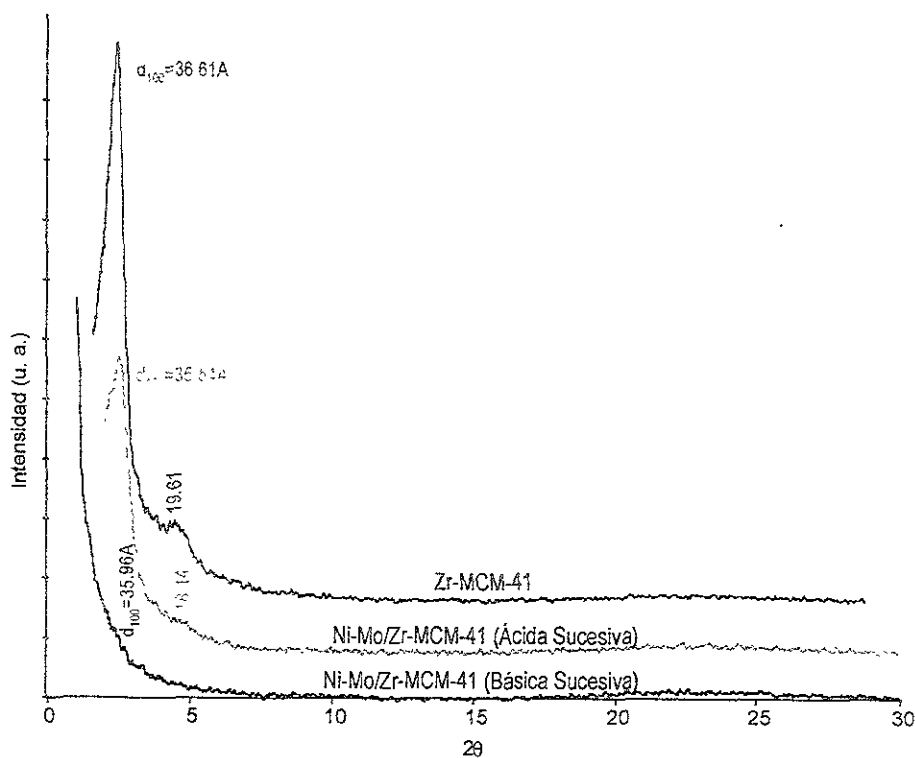


Figura 5.23: Espectros de DRX en Polvo de los Catalizadores Calcinados Ni-Mo/Zr-MCM-41.

Para el caso de la impregnación de Ni-Mo/Zr-MCM-41 en medio ácido, se presentan además los resultados de la evolución de su preparación en la Tabla 5.18 y la Figura 5.24.

Muestra	Distancia Interplanar d_{100} [Å]	Parámetro de Red a_0 [Å]
Soporte Zr-MCM-41	36.61	42.27
Impregnación de Ni (Sin Calcinar)	34.69	40.05
Impregnación de Ni (Calcinado)	35.62	41.13
Impregnación de Mo (Sin Calcinar)	35.20	40.64
Catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 (Terminado)	35.54	41.03

Tabla 5.18: Resultados de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 Preparado por Vía Ácida.

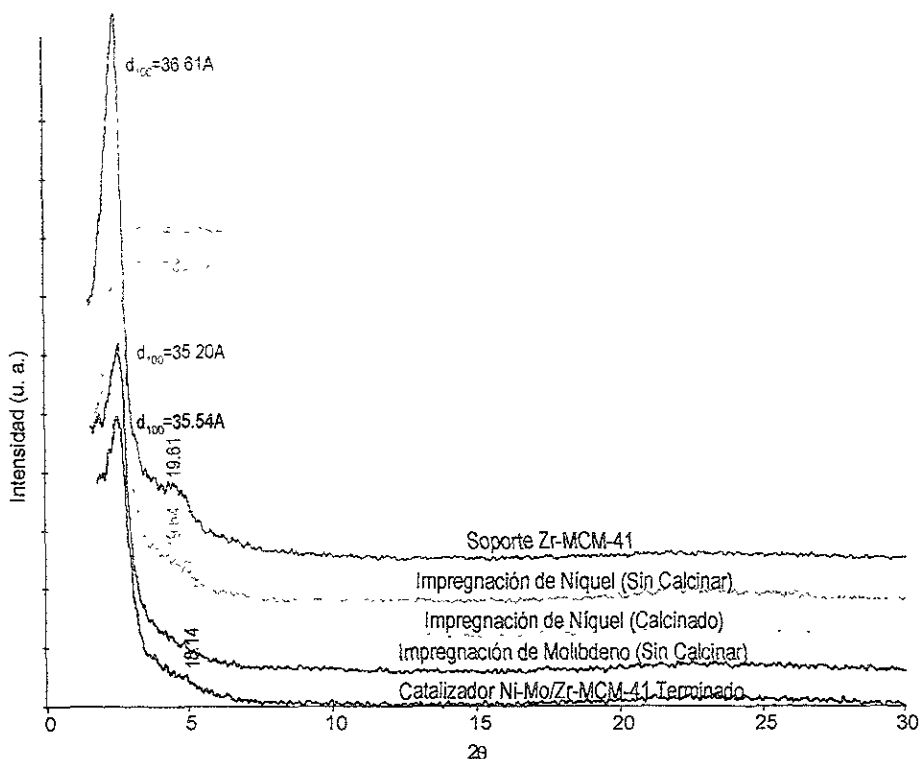


Figura 5.24: Espectros de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 Preparado por Vía Ácida.

Cuando impregnamos inicialmente el níquel y obtenemos su difractograma sin calcinar aún, observamos una disminución del parámetro de red y la ausencia de la formación de fases NiO. Esto concuerda con la idea de que inicialmente, el níquel hidratado se aloja en el interior de los poros del soporte. Después de llevar a cabo la primera calcinación para obtener el NiO depositado, a_0 aumenta con respecto al caso anterior debido a la remoción de agua. Hasta esta etapa, el arreglo del soporte permanece prácticamente igual y no hay evidencia de la formación de fases metálicas, por lo que podemos asumir que el NiO está depositado dentro de los poros. Cuando se continúa con la impregnación de molibdeno, nuevamente apreciamos los resultados de la etapa anterior. Las diferencias entre los parámetros de red no son tan marcadas pues ya se encuentra el NiO previamente depositado. En las Figuras 5.23 y 5.24 se comprueba que ni en el catalizador terminado, ni durante alguna de las etapas de preparación se forma alguna fase adicional al NiO y MoO₃.

También se estudió la evolución de la preparación del catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 impregnado en medio básico sucesivamente. Los resultados se presentan en la Figura 5.25 y Tabla 5.19.

Muestra	Distancia Interplanar d_{100} [Å]	Parámetro de Red a_0 [Å]
Soporte Zr-MCM-41	36.61	42.27
Impregnación de Ni (Sin Calcinar)	36.48	42.12
Impregnación de Ni (Calcinado)	37.01	42.73
Impregnación de Mo (Sin Calcinar)	34.73	40.10
Catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 (Terminado)	35.96	41.52

Tabla 5.19: Resultados de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 Preparado por Vía Básica.

Desde la impregnación de níquel en medio alcalino aún sin calcinar hasta la última etapa de preparación del catalizador, observamos la mayor destrucción parcial de la estructura de todas las muestras preparadas, lo cual coincide con los resultados de S_{BET} . También resulta clara la ausencia de fases activas adicionales al NiO y MoO₃.

Los resultados anteriores, nuevamente sugieren la posibilidad de que el medio alcalino solubilice las especies SiO_2 del soporte Zr-MCM-41.

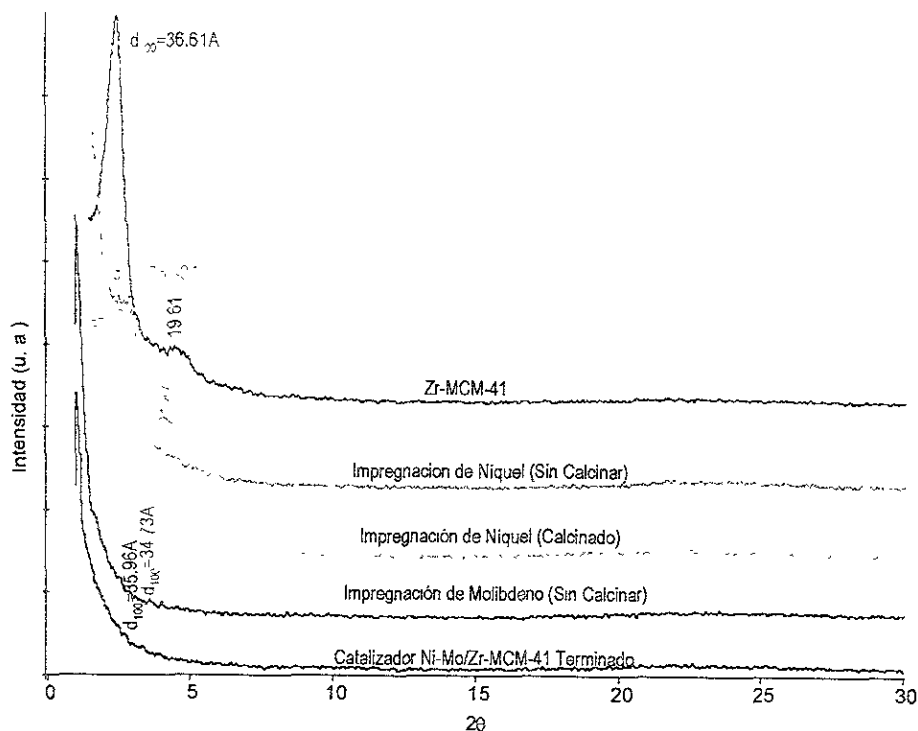


Figura 5.25: Espectros de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 Preparado por Vía Básica.

En las Figuras 5.26, 5.27 y 5.28, así como en las Tablas 5.20, 5.21 y 5.22 se presentan los resultados de DRX en polvos de los catalizadores Mo-Ni/Zr-MCM-41 impregnados por vía ácida y básica de manera sucesiva, así como la evolución de cada uno de estos durante la preparación.

Muestra	Distancia Interplanar d_{100} [Å]	Parámetro de Red a_0 [Å]	Diámetro de Poro BJH [Å]	Espesor de Pared [Å]
Zr-MCM-41	36.01	41.58	28.8722	12.7078
Mo-Ni/Zr-MCM-41 (Sucesiva Ácida)	35.93	41.48	34.1921	7.2879
Mo-Ni/Zr-MCM-41 (Sucesiva Básica)	39.94	46.12	48.2804	-

Tabla 5.20: Resultados de DRX en Polvo de los Catalizadores Calcinados Mo-Ni/Zr-MCM-41 por Impregnación Sucesiva.

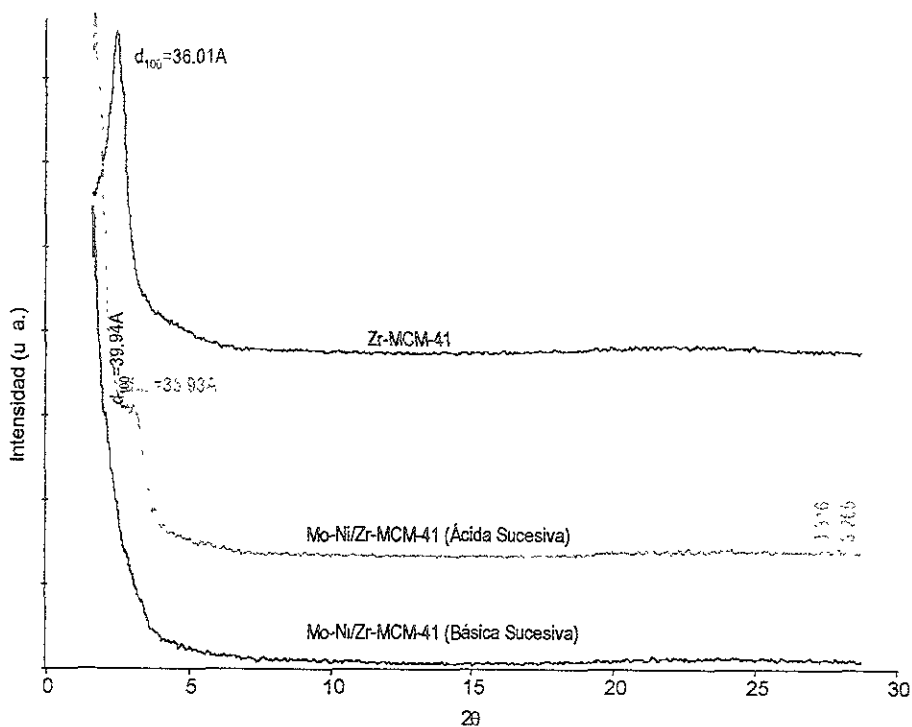


Figura 5.26: Espectros de DRX en Polvo de los Catalizadores Calcinados Mo-Ni/Zr-MCM-41 por Impregnación Sucesiva.

Muestra	Distancia Interplanar d_{100} [Å]	Parámetro de Red a_0 [Å]
Soporte Zr-MCM-41	36.01	41.58
Impregnación de Mo (Sin Calcinar)	35.21	40.65
Impregnación de Mo (Calcinado)	36.63	42.29
Impregnación de Ni (Sin Calcinar)	35.17	40.61
Catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 (Terminado)	35.93	41.48

Tabla 5.21: Resultados de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 Preparado en Medio Ácido.

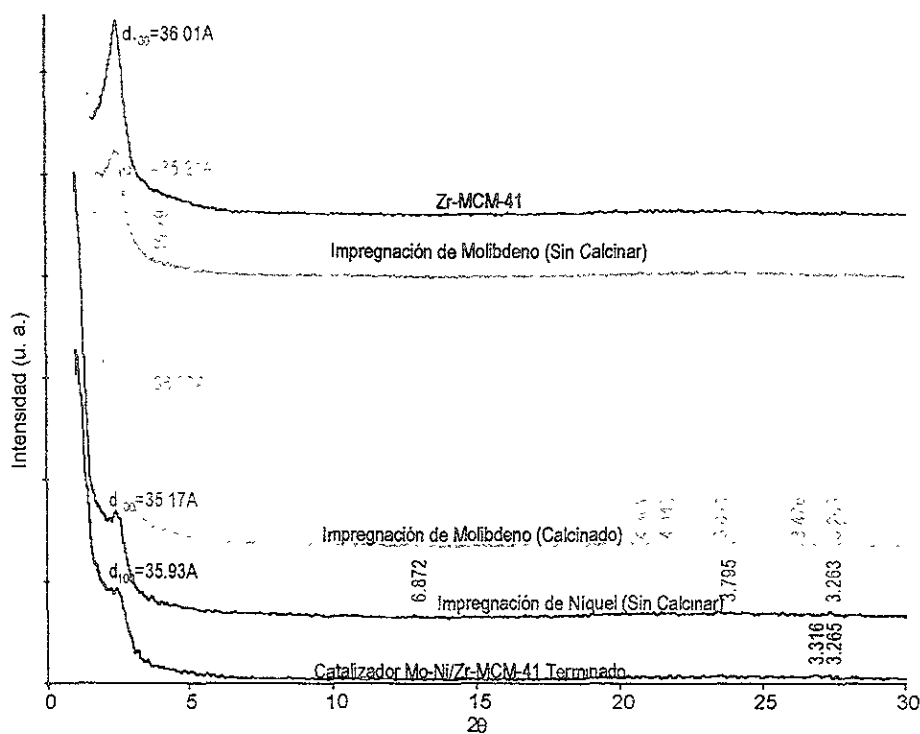


Figura 5.27: Espectros de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 Preparado en Medio Ácido.

Al calcinar después de impregnar MoO_3 , se identificaron especies de MoO_3 (molibdita) y SiO_2 (cristobalita). Las líneas de difracción observadas en esta etapa coinciden con las de la Figura 5.21. Después de impregnar el níquel, se observa la presencia de $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d=6.872\text{Å}$ y 3.795Å). Podemos apreciar que a partir de la

formación de molibdita, los difractogramas de las muestras siguientes presentan una disminución relativa del orden aparente del soporte, sin una caída dramática del área superficial.

Muestra	Distancia Interplanar d_{100} [Å]	Parámetro de Red a_0 [Å]
Soporte Zr-MCM-41	36.01	41.58
Impregnación de Mo (Sin Calcinar)	33.80	39.03
Impregnación de Mo (Calcinado)	35.96	41.52
Impregnación de Ni (Sin Calcinar)	36.48	42.12
Catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 (Terminado)	39.94	46.12

Tabla 5.22: Resultados de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 Preparado en Medio Básico.

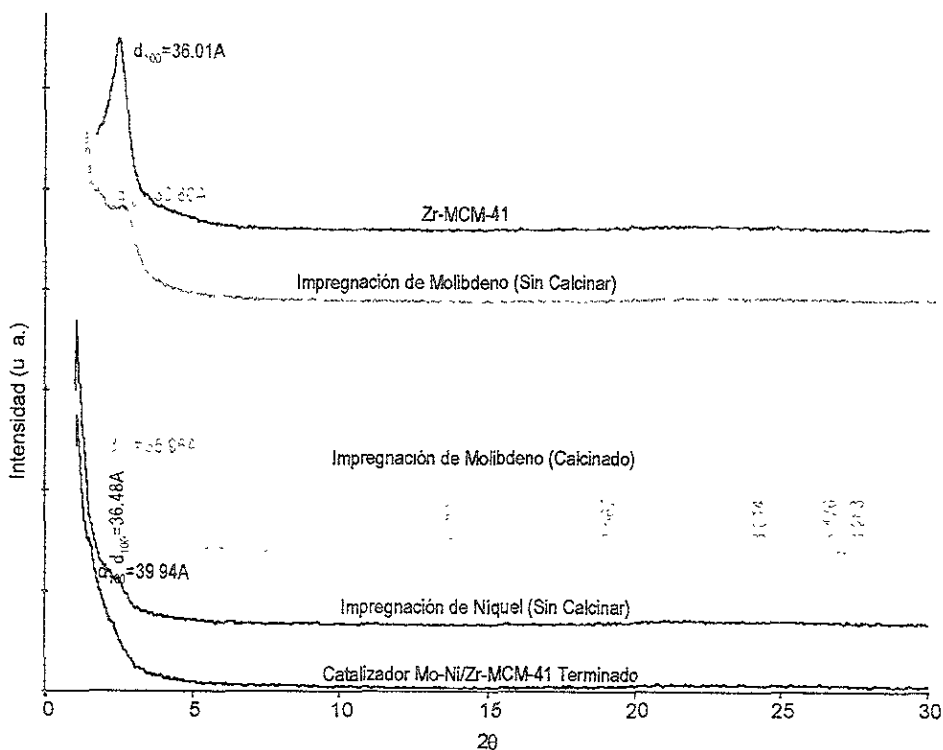


Figura 5.28: Espectros de DRX en Polvo de la Evolución del Catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 Preparado en Medio Básico.

En el medio alcalino, después impregnar el molibdeno y calcinar observamos la formación de MoO_3 (molibdita) como en la Figura 5.21. Al impregnar el níquel y concluir la preparación de éste catalizador, ya no se identifica la presencia de la molibdita y se advierte una destrucción parcial de la estructura del soporte por el aumento de a_0 y los resultados de S_{BET} .

Tratando de generalizar un poco los resultados de DRX obtenidos, se puede decir que la estructura del material mesoporoso ordenado Zr-MCM-41 se mantiene en mejores condiciones después de impregnar las fases activas en medio ácido, que en básico. La identificación de la fase MoO_3 indica, de manera contundente, problemas en la dispersión de molibdeno.

Resulta difícil decidir con las caracterizaciones realizadas si los cambios en el espesor de pared observados en las Tablas 5.14 a 5.22 son por destrucción del soporte o por incorporación de fases de níquel y/o molibdeno. Además es importante señalar que hubiese sido más indicado ampliar el intervalo de 2θ a 60° , para poder ver si aparecen fases de ZrO_2 .

5.2.3 ^{29}Si NMR CP-MAS

En la Tabla 5.23 y Figura 5.29 se presentan los resultados de la espectroscopía ^{29}Si NMR MAS de los catalizadores Mo/Zr-MCM-41 calcinados impregnados en medio ácido y básico.

Muestra	Q ² [ppm]	Q ³ [ppm]	Q ⁴ [ppm]	Q ² [%]	Q ³ [%]	Q ⁴ [%]	Q ⁴ /Q ³	Q ⁴ /Q ²
SiO ₂ (Amorfa)	-90.60	-99.80	-109.30	-	-	-	-	-
Si-MCM-41	-90.33	-100.65	-110.78	6.84	19.39	73.77	3.80	10.78
Zr-MCM-41	-91.80	-101.23	-111.45	18.32	24.51	57.17	2.33	3.12
Mo/Zr-MCM-41 (Ácida)	-90.65	-100.71	-109.99	5.83	30.79	63.88	2.07	10.95
Mo/Zr-MCM-41 (Básica)	-89.78	-101.45	-111.22	3.60	46.92	49.48	1.05	13.74

Tabla 5.23: Resultados ^{29}Si NMR CP-MAS de los Catalizadores Calcinados Mo/Zr-MCM-41.

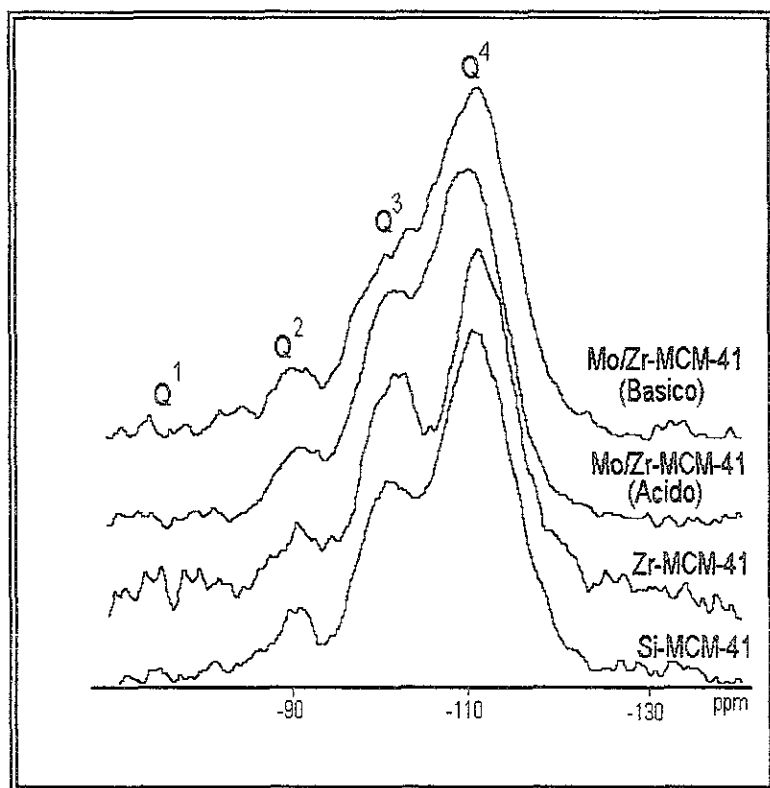


Figura 5.29: Espectros ^{29}Si NMR CP-MAS de los Catalizadores Calcinados Mo/Zr-MCM-41.

Si observamos los resultados de Q^4/Q^3 y Q^4/Q^2 de la Tabla 5.23 vemos que después de impregnar el molibdeno en medio ácido, el catalizador adopta características semejantes al Si-MCM-41. Esto sugiere una probable extracción del zirconio de la red ocasionada por el molibdeno para dejar una estructura similar a una red silícea, lo cual concuerda con los resultados de área superficial y de rayos X; aunque también es cierto que en ninguna de las técnicas empleadas se detectó ZrO_2 , probablemente debido a su bajo contenido.

Los resultados de Q^4/Q^2 del catalizador impregnado en medio básico, junto con los de área superficial y rayos X demuestran destrucción parcial de la pared debida

probablemente a la interacción del molibdeno con ésta o a una posible solubilización de la misma durante la preparación en medio básico⁶⁰.

En la Tabla 5.24 y Figura 5.30 se muestran los resultados y espectros de los catalizadores Ni-Mo/Zr-MCM-41 impregnados de manera sucesiva (primero NiO y después MoO₃) en medio ácido y básico.

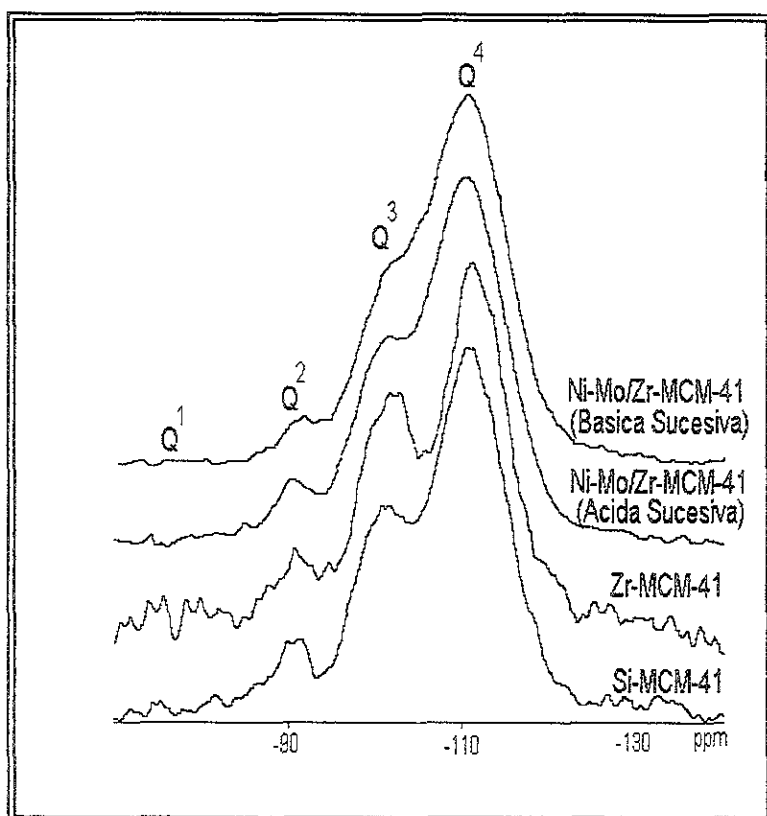


Figura 5.30 Espectros ²⁹Si NMR CP-MAS de los Catalizadores Calcinados Impregnados Sucesivamente Ni-Mo/Zr-MCM-41.

⁶⁰ López Agudo, A. et. al. *Appl. Catal.* **74**, (1991), 125-136.

Muestra	Q ² [ppm]	Q ³ [ppm]	Q ⁴ [ppm]	Q ² [%]	Q ³ [%]	Q ⁴ [%]	Q ⁴ /Q ³	Q ⁴ /Q ²
SiO ₂ (Amorfa)	-90.60	-99.80	-109.30	-	-	-	-	-
Si-MCM-41	-90.33	-100.65	-110.78	6.84	19.39	73.77	3.80	10.78
Zr-MCM-41	-91.80	-101.23	-111.45	18.32	24.51	57.17	2.33	3.12
Ni-Mo/Zr-MCM-41 (Ácida Sucesiva)	-90.34	-100.23	-110.38	5.34	21.88	72.78	3.32	13.62
Ni-Mo/Zr-MCM-41 (Básica Sucesiva)	-91.35	-100.45	-110.46	2.55	18.87	76.54	4.05	30.01

Tabla 5.24: Resultados ²⁹Si NMR CP-MAS de los Catalizadores por Impregnación Sucesiva Ni-Mo/Zr-MCM-41 Calcinados.

Como en el caso anterior, si observamos los resultados de Q^4/Q^3 y Q^4/Q^2 vemos que en los catalizadores Ni-Mo/Zr-MCM-41 se presentan los mismos probables comportamientos: segregación de ZrO₂ y destrucción parcial de la red por el medio de impregnación. Lo anterior coincide con los resultados de área superficial y rayos X, aunque la variación es mayor en los catalizadores Ni-Mo/Zr-MCM-41 que en los Mo/Zr-MCM-41.

Se sugiere hacer un estudio más detallado para poder explicar claramente la interacción de las fases activas con el soporte. Por el momento aún no es claro si el molibdeno extrae al zirconio de la red, si interactúan con el silicio vía puentes de oxígeno, o si el pH de la solución de impregnación produce la formación de SiO₂.

5.2.4 Espectroscopía de Infrarrojo

En las Figuras 5.31 y 5.32 se presentan los resultados de FTIR de los catalizadores calcinados preparados por las vías de impregnación ácida y básica.

La banda en $\sim 1086\text{cm}^{-1}$ en los espectros de todos los catalizadores preparados se asigna a una vibración de estiramiento asimétrico Si-O-Si⁵¹.

⁵¹ Vansant, E. F. et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 93, (1997), 59-126.

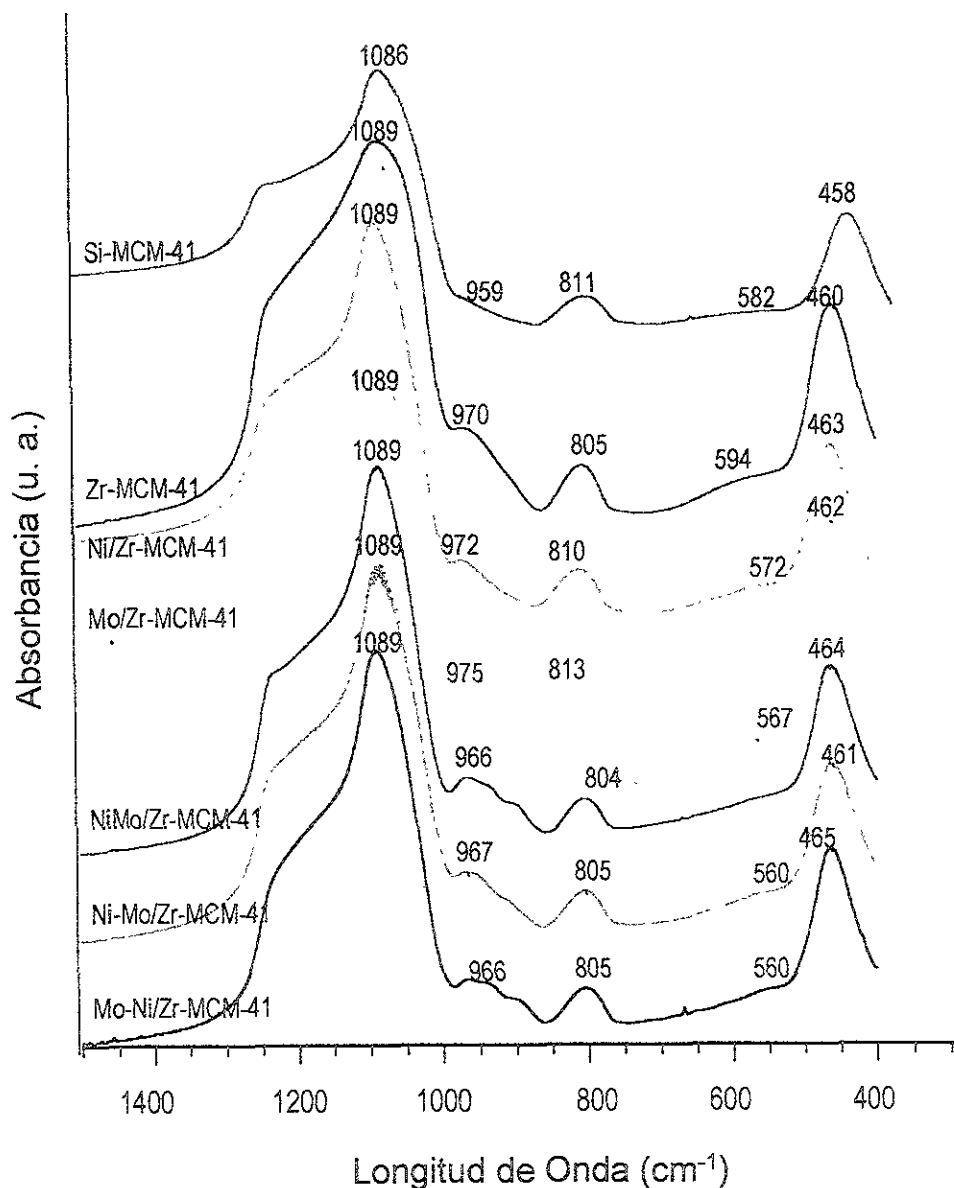


Figura 5.31: Espectros FTIR de los Catalizadores Preparados por Vía Ácida Calcinados

La banda cercana a los 800cm^{-1} corresponde a un estiramiento de los tetraedros aislados $[\text{SiO}_4]$.

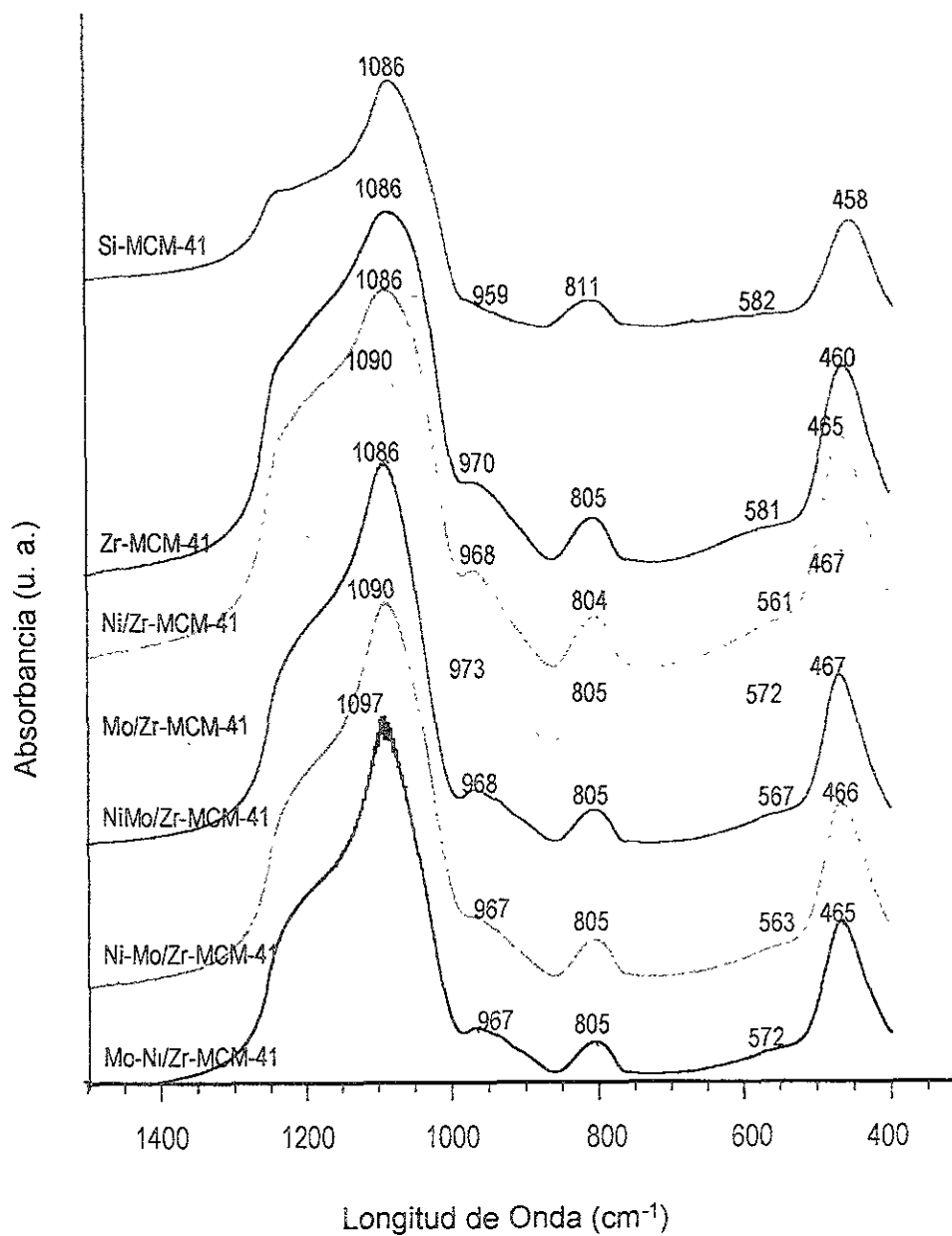


Figura 5.32: Espectros FTIR de los Catalizadores Calcinados Preparados por Ruta Básica.

Las bandas que aparece en el intervalo de $465\text{-}458\text{cm}^{-1}$ corresponden a los modos de flexión de un tetraedro $[\text{SiO}_4]$ aislado.

Anteriormente, se mencionó que el Zr^{4+} se encuentra incorporado en la red de sílica formando enlaces Si-O-Zr (banda en 965cm^{-1}), en el soporte Zr-MCM-41. Después de preparar los diferentes catalizadores, el desplazamiento más pronunciado de ésta banda se presentó en los catalizadores Ni/Zr-MCM-41 por impregnación en medio ácido y Mo/Zr-MCM-41 obtenidos por vía ácida y básica.

Coincidentemente con los resultados de $^{29}\text{SiNMR}$ CP-MAS, vemos que espectros de los catalizadores Mo/Zr-MCM-41 y Ni-Mo/Zr-MCM-41 se parecen al de la Si-MCM-41, a excepción de la formación de un hombro cerca de los 900cm^{-1} . Rives et. al.⁶¹ encontraron que en catalizadores con 2.5%p. de NiO y 10%p. de MoO_3 soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, se presentaba una banda a 908cm^{-1} , la cual atribuyeron al aumento en la distorsión del tetraedro $[\text{MoO}_4]$ por la calcinación. Estos autores, también reportan que la presencia de bandas a 990 y 860cm^{-1} se debe a especies de MoO_3 cristalino. En catalizadores soportados sobre materiales tipo MCM-41 es difícil observar éstas bandas, ya que se traslapan con las del soporte.

Nuevamente, podríamos plantearnos la posibilidad de que probablemente el molibdeno interactúe con el zirconio de la red removiéndolo y ocasionando que ésta adopte las características de una red puramente silícea.

5.2.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-VIS

En las Figuras 5.33 y 5.35 se presentan los espectros UV-VIS de los catalizadores impregnados por vía ácida y básica.

⁶¹ Rives, V et. al. *Spectrochimica Acta*. 51A, (1995), 1837-1845.

En los catalizadores impregnados por vía ácida donde se incorpora el níquel, se presentan hombros en la región cercana a los 415nm y 745nm.

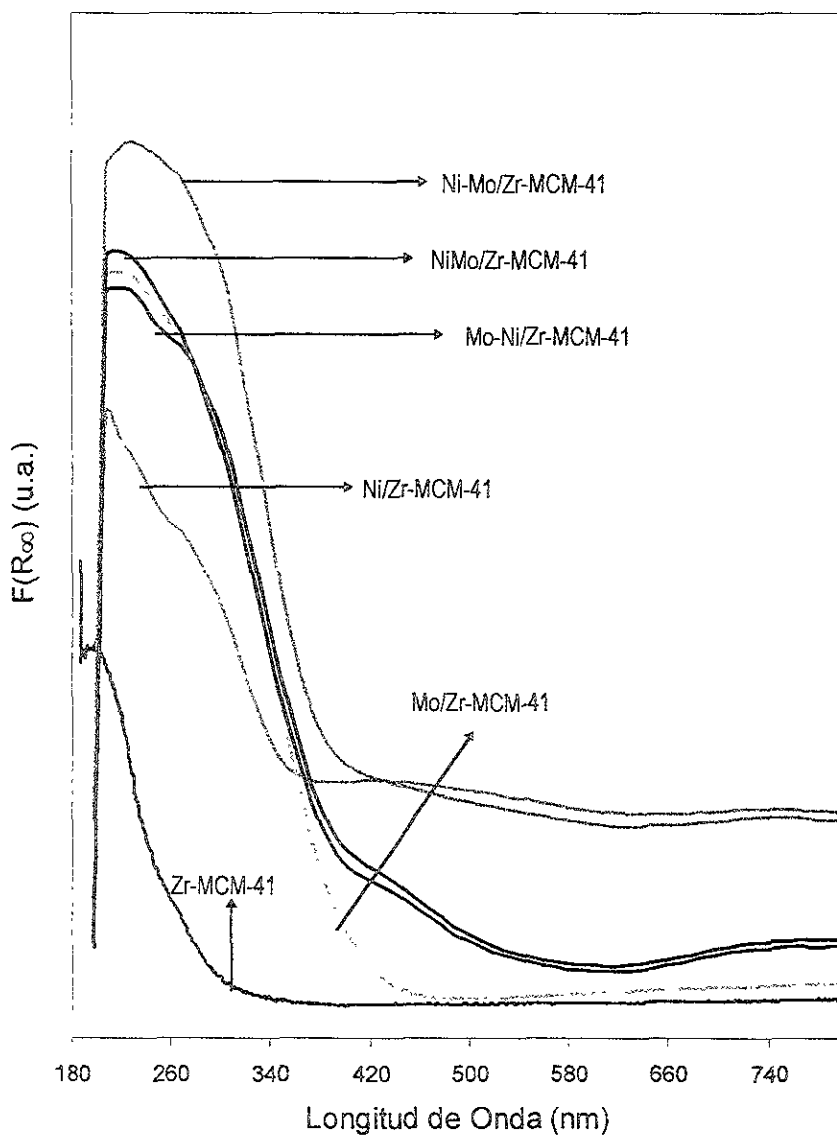


Figura 5.33: Espectros UV-VIS de los Catalizadores Preparados por Vía Ácida.

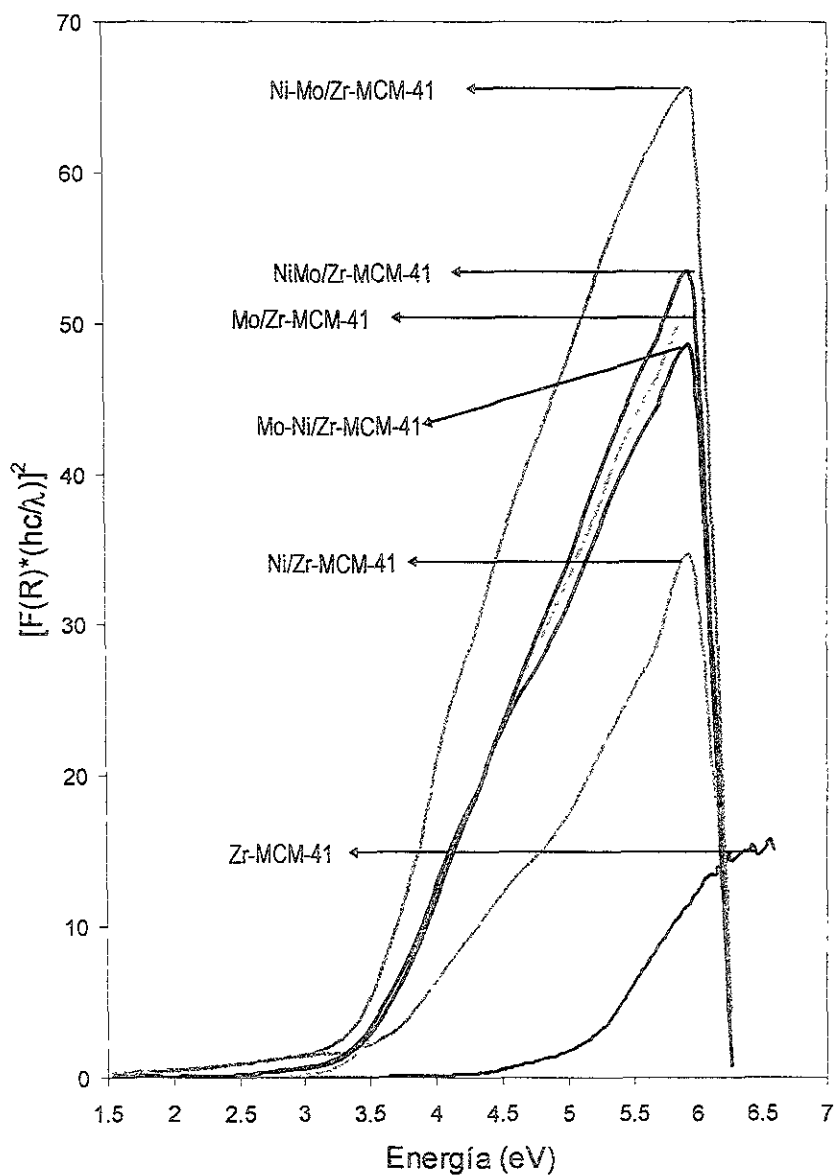


Figura 5.34: Bordes de Absorción de los Catalizadores Preparados por Vía Ácida.

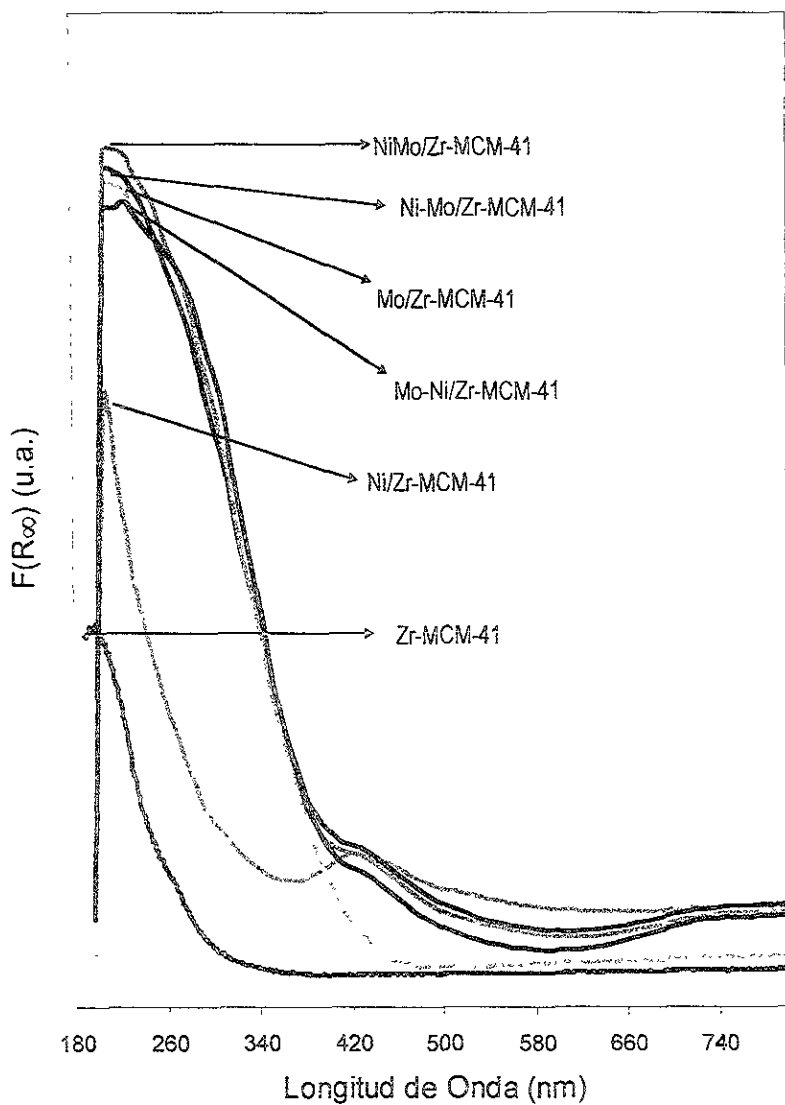


Figura 5.35: Espectros UV-VIS de los Catalizadores Preparados por Vía Básica

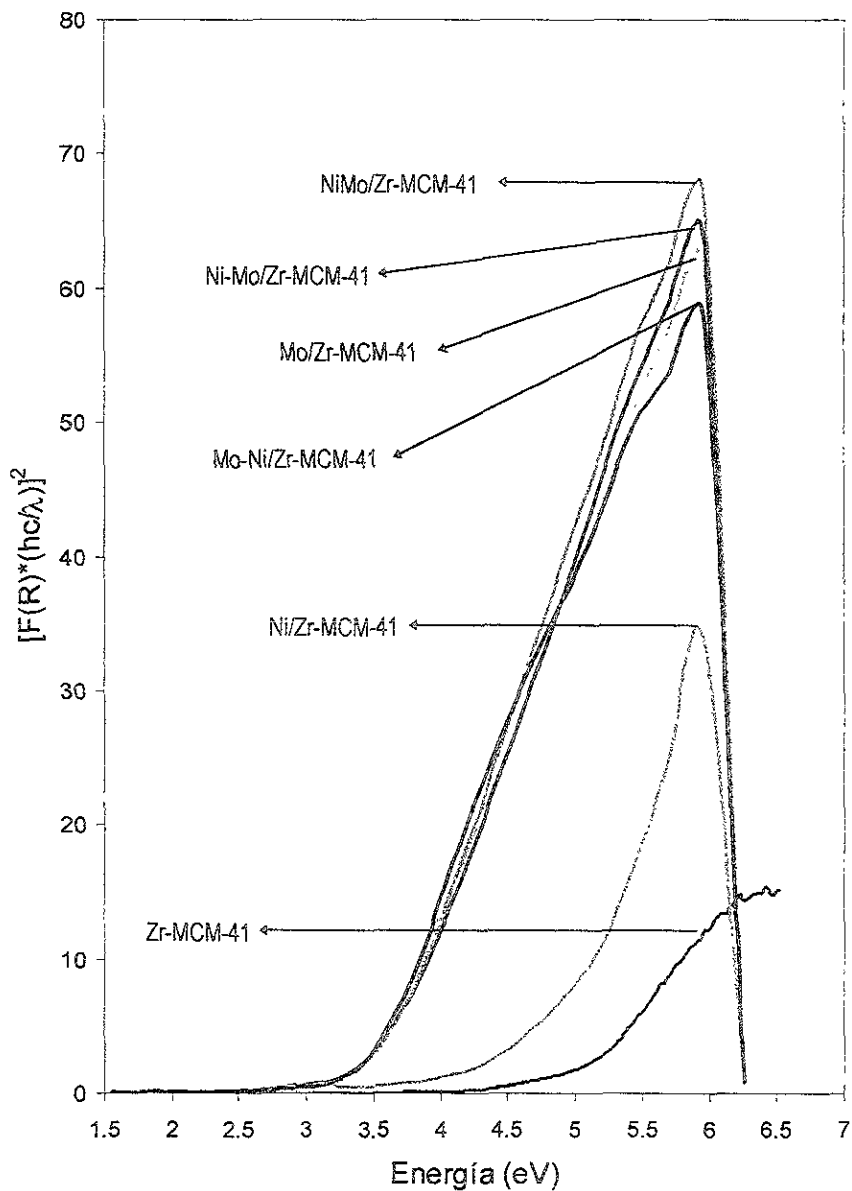


Figura 5.36: Bordes de Absorción de los Catalizadores Preparados por Vía Básica.

Se sabe que en sistemas $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, las bandas a 415nm y 745nm corresponden a $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ ⁶². Además, si el níquel se presentara en coordinación tetraédrica se observarían bandas en 595 y 630nm.

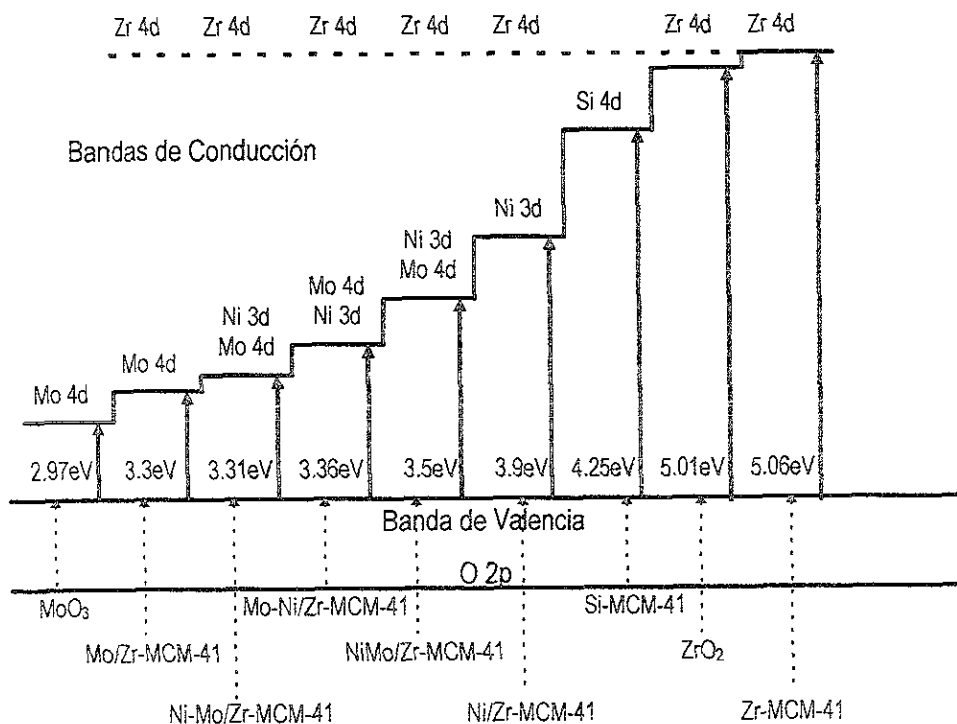
El $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ se aprecia más claramente en los catalizadores impregnados en medio básico.

Williams et al. ⁶³ estudiaron la interacción del óxido de molibdeno con la sílica usando como precursor HMA. Las muestras preparadas por impregnación y menos del 1%p. de molibdeno, presentaron acumulaciones de óxido de molibdeno polimérico fuera de los poros de la sílica. Los espectros UV-VIS de las muestras obtenidas presentaron bandas a 250-260nm de molibdeno coordinado tetraédricamente, y a 320-340nm de molibdeno octaédricamente coordinado. Cuando emplearon cargas de molibdeno sobre sílica de 0.1-10%p., observaron que la estructura superficial oxidada del molibdato es independiente del contenido de molibdeno y del precursor, y que la formación de compuestos de molibdeno cristalinos está determinada por la carga, el procedimiento de preparación y las impurezas del soporte. Con el incremento en el contenido de molibdeno, los máximos de absorción se corren a longitudes de onda mayores debido a la formación de MoO_3 y al aumento de la agregación de polimolibdato. En nuestros espectros observamos la presencia de molibdeno en coordinación tetraédrica, aunque predomina la octaédrica. Tanto en medio ácido como en medio básico apreciamos un corrimiento a mayores longitudes de onda con la incorporación del níquel al catalizador. Concretamente, en los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Zr-MCM-41}$ y $\text{Ni-Mo}/\text{Zr-MCM-41}$ impregnados en ambos medios, aparentemente el níquel genera una mayor población de molibdeno octaédrico que ocasiona dicho desplazamiento.

⁶² Benitez Patricio, A. 1992 *Estructura de los Catalizadores de Ni-WAl₂O₃ en F(X) y su Actividad en Reacciones de HDS, HDN e HC* Tesis de doctorado inédita UCM.

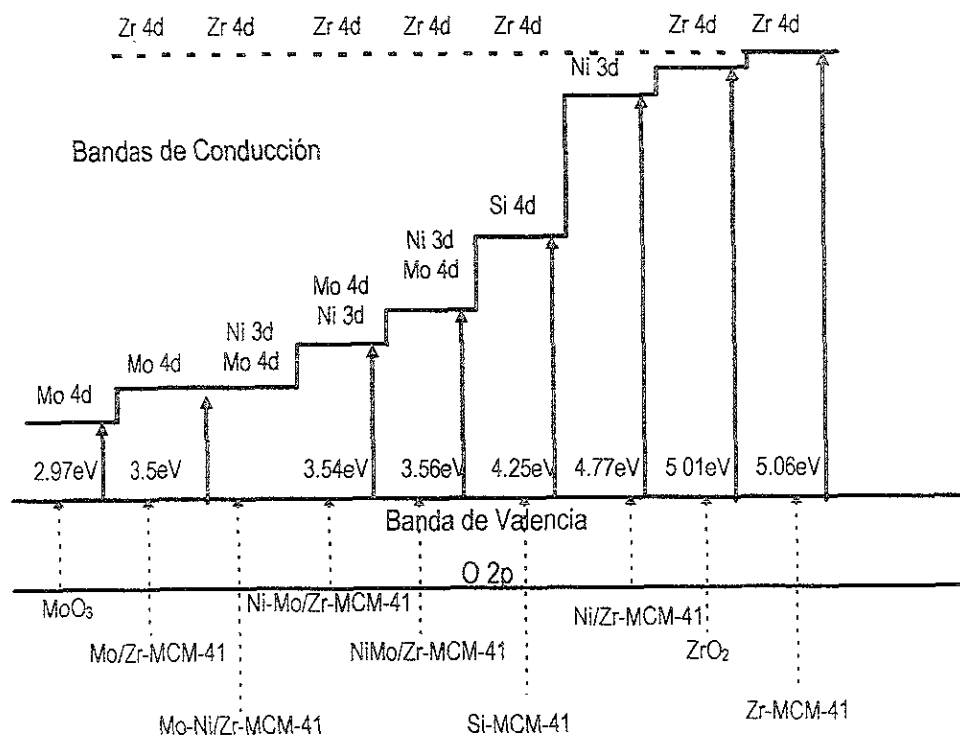
⁶³ Williams, C C et al *J Phys. Chem* 95, (1991), 8781-8791.

Como en el caso de los soportes, a continuación presentamos el esquema energético de los catalizadores impregnados por vía ácida. Se incluye además el valor del óxido de molibdeno cristalino.



El Zr-MCM-41 se considera un semiconductor que al depositarle fases activas NiO y/o MoO₃ disminuye la energía de su banda prohibida hasta un nivel cercano al del MoO₃. Los sistemas con NiO y MoO₃ depositado tienen un valor de energía de la banda prohibida ligeramente mayor al Mo/Zr-MCM-41. Lo que es apreciable es la diferencia de los anteriores con el caso Ni/Zr-MCM-41 cuya energía de banda prohibida es considerablemente mayor.

Para el caso de impregnaciones en medio básico, tenemos el siguiente esquema:



Se puede observar que el Mo/Zr-MCM-41 y Mo-Ni/Zr-MCM-41 tienen prácticamente la misma energía de banda prohibida, y ligeramente diferente a los casos Ni-Mo/Zr-MCM-41 y NiMo/Zr-MCM-41. Esto puede indicar que la promoción de la fase MoO₃ por el NiO, en el caso del sistema Mo-Ni/Zr-MCM-41, no fue adecuada (completa) y que quedaron fases de molibdeno sin promover, contrario a lo que se observa en el caso de impregnación en medio ácido.

5.3 Pruebas de Actividad Catalítica

En las Secciones 4.3 y 4.4 del capítulo anterior, se detalló el equipo de reacción, las condiciones generales a las que se llevó a cabo, y, las definiciones empleadas para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados sobre el soporte Zr-MCM-41 en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

La naturaleza y distribución superficial de las especies activas en los catalizadores soportados dependen fuertemente del procedimiento de impregnación, la carga de las fases activas, el pH de impregnación, las condiciones de secado y calcinación, la naturaleza del soporte, etc. A continuación se intenta de explicar el efecto del procedimiento de preparación y el pH de impregnación en la actividad catalítica de los catalizadores preparados sobre Zr-MCM-41.

Antes de iniciar con la presentación de los resultados de las pruebas de actividad de los catalizadores, es importante mencionar que estos se comparan con los del catalizador comercial IMP DSD3+, cuyas características son:

Forma: Trilobular

Área Superficial: 204m²/g

Volumen de Poro: 0.50cm³/g

%p. MoO₃: 14.4

%p. NiO: 3.0

%p. P: 1.58

%p. Al₂O₃: 86.42

Como se puede apreciar, el catalizador IMP DSD3+ está modificado con fósforo y soportado en γ -Al₂O₃. Aunque lo correcto para hacer las comparaciones con los catalizadores soportados sobre Zr-MCM-41 era preparar sus homólogos sobre Si-MCM-41, desgraciadamente sólo se cuenta por ahora con los datos del catalizador comercial.

5.3.1 Catalizadores Impregnados en Medio Ácido

En las Figura 5.37 se presentan los resultados de el porcentaje de conversión de dibenzotiofeno (DBT) para una mezcla de reacción *n*-hexadecano-DBT que contenía un 0.26%p. de azufre. Se usaron 0.15g de catalizador en cada reacción para un volumen de mezcla de 40ml. Las conversiones se grafican desde que se inicia la reacción a 25°C y desde el momento en que se alcanzan los 300°C En el Apéndice A se presenta un ejemplo del cálculo de los balances de materia y de la conversión de DBT

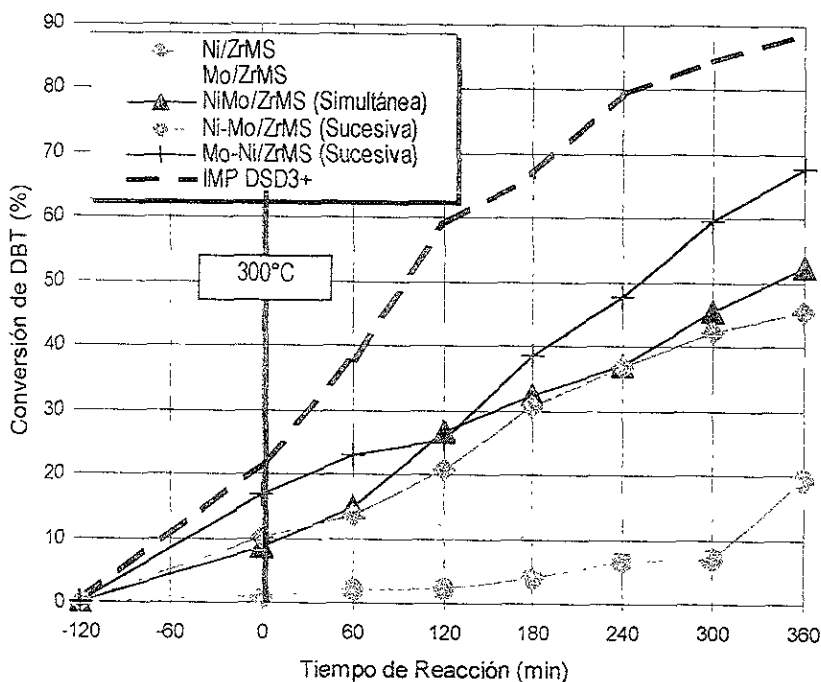


Figura 5.37: Conversión de Dibenzotiofeno en Catalizadores Impregnados en Medio Ácido.

La conversión máxima de DBT (~89%) la presentó el catalizador IMP DSD3+. Dentro de los catalizadores soportados sobre Zr-MCM-41, la máxima conversión (~68%) la

obtuvo el Mo-Ni/Zr-MCM-41 impregnado de forma sucesiva (primero MoO_3 y después NiO). Por el contrario, se puede considerar que el catalizador Ni/Zr-MCM-41 dio la menor conversión de DBT (~19%) ya que solo varió ésta en el último punto.

La HDS de DBT se cataliza mejor con sulfuros binarios de metales de transición. Se ha observado, que la presencia del sulfuro de un segundo metal soportado da actividades mayores a la suma de las actividades de cada sulfuro metálico por separado; por lo tanto, podemos decir que el NiMo, CoMo, NiW y CoW "trabajan juntos" en la hidrodesulfuración. Esto se conoce como efecto sinérgico⁶⁴. Si observamos los resultados de conversión máxima de DBT en catalizadores impregnados por vía ácida ($5 < \text{pH} < 6$), los catalizadores Ni/Zr-MCM-41 y Mo/Zr-MCM-41 poseen los valores mínimos (~19% y ~17%, respectivamente). Por otra parte, los catalizadores Ni-Mo/Zr-MCM-41, NiMo/Zr-MCM-41 y Mo-Ni/Zr-MCM-41 presentan conversiones mayores (~46%, ~52% y ~68%, respectivamente) que demuestran la existencia de un efecto sinérgico.

Al níquel se le atribuye un efecto promotor de la actividad catalítica en la hidrodesulfuración^(65,66,67). Aún no se determina con exactitud si éste aumenta el número de sitios activos de MoS_2 debido a que mejora la dispersión, o si incrementa la actividad de estos. En los resultados obtenidos se observa de forma clara que la incorporación de níquel promueve mayores conversiones de DBT. Usualmente, la dispersión del molibdeno aumenta al incorporarse níquel ya que éste se coordina en los bordes de los cristales de MoS_2 e impide su crecimiento.

Se puede suponer que la actividad catalítica del catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 se debe a que al impregnar primero el molibdeno se forma una capa que recubre al soporte y permite que el níquel promueva mejor al molibdeno e interactúe menos con el soporte. En la preparación simultánea, existe una impregnación competitiva entre el

⁶⁴ Chianelli, R. R. et al. *J. Catal.* **86**, (1984), 226-230

⁶⁵ Tanaka, K. I. & Okuhara, T. *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **15** (2), (1977), 249-292.

⁶⁶ Laine, J. et al. *J. Catal.* **91**, (1985), 64-68.

⁶⁷ De Beer, V. H. J. et al. *J. Catal.* **72**, (1981), 369-372

molibdeno y el níquel, la cual puede favorecer al molibdeno por su mayor tamaño y carga. Siguiendo ésta línea, es válido pensar que el efecto promotor del níquel en el catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 es menos efectivo. Los resultados del efecto de la secuencia de impregnación en medio ácido en la conversión de especies organosulfuradas con un catalizador Mo-Ni/Al-MCM-41 (3%p. NiO y 12%p. MoO₃), coincide con lo observado por Corma et. al.³⁰ en el hidrocraqueo de un gasóleo de vacío: la alta área superficial (519m²/g) y la estructura mesoporosa favorecen la dispersión de las especies activas y la accesibilidad de las moléculas grandes a éstas.

Los gráficos de los rendimientos de bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB), productos principales según los mecanismos de reacción previamente descritos, se presentan en las Figuras A.1 y A.2 del Apéndice A. Sin contar al catalizador IMP DSD3+, el mayor y menor rendimientos de BF (~35% y ~2%) los presentan los catalizadores Mo-Ni/Zr-MCM-41 y Ni/Zr-MCM-41, respectivamente. Por otra parte, estos mismos catalizadores también exhiben el mayor y menor rendimiento de CHB (~13% y ~0.005%, respectivamente). Otros de los productos obtenidos en muy baja cantidad con el catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 fueron el ciclohexano y el biciclohexilo.

Para analizar la selectividad, se graficó la conversión del DBT vs. el rendimiento de los productos (Figuras 5.38 y 5.39) de los catalizadores NiMo/Zr-MCM-41, Ni-Mo/Zr-MCM-41, Mo-Ni/Zr-MCM-41 e IMP DSD3+ únicamente, ya que las del Ni/Zr-MCM-41 y Mo/Zr-MCM-41 fueron muy bajas.

³⁰ Corma, A. et. al. *J. Catal.* **153**, (1995), 25-31.

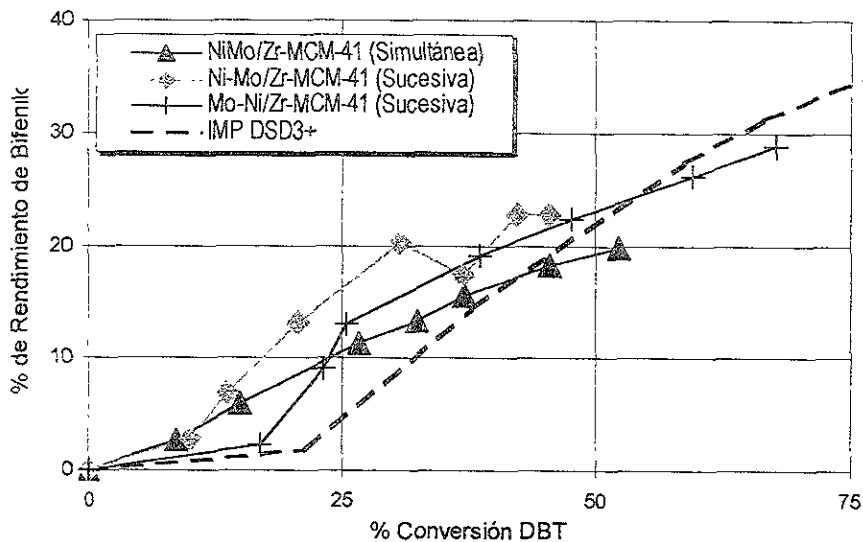


Figura 5.38: Selectividad de Bifenilo en Catalizadores Impregnados de Manera Ácida.

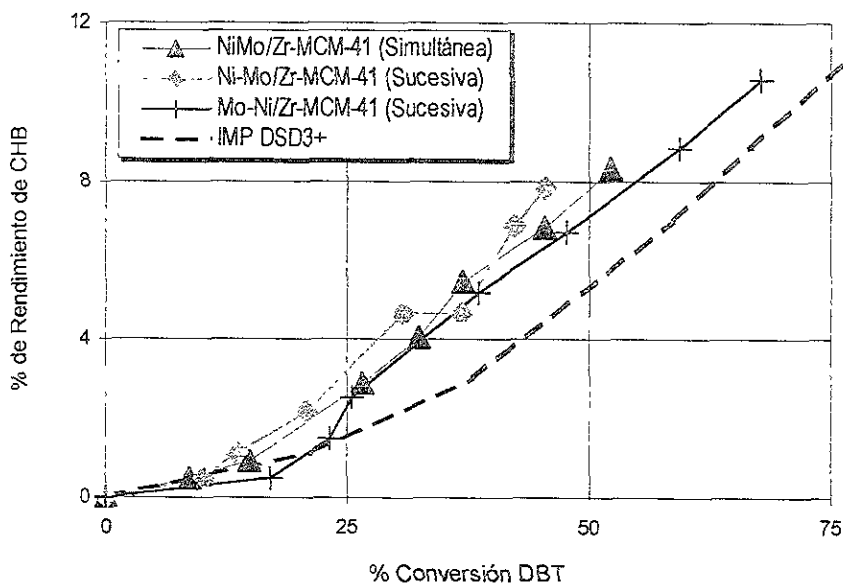


Figura 5.39: Selectividad de CHB en Catalizadores Impregnados de Manera Ácida.

El análisis de selectividad se hace a conversión constante. En las Figuras 5.38 y 5.39, la conversión de DBT se grafica a partir de los 25°C, ya que como recordaremos, durante la rampa de calentamiento hasta 300°C se inició la reacción. En la Figura 5.39 se observa que la selectividad a CHB es mayor y prácticamente constante en los catalizadores soportados sobre Zr-MCM-41 que sobre el catalizador comercial mismo. A una conversión de DBT del 25%, el catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 es el más selectivo para bifenilo y CHB.

Como en la trayectoria de hidrodesulfuración de DBT propuesta por Broderick y Gates ⁴⁰, la reacción presenta dos rutas paralelas por los productos observados: (a) la hidrogenólisis de los enlaces C-S para dar bifenilo y H₂S (hidrodesulfuración directa); y (b), la hidrogenación de un anillo aromático para después darse la hidrogenólisis del enlace C-S y dar como producto el CHB (hidrodesulfuración vía hidrogenación previa). Según los resultados de los catalizadores probados, todos siguen en mayor grado la hidrodesulfuración directa (mayor rendimiento de BF) que aquella vía hidrogenación previa (menor rendimiento de CHB). El biciclohexilo y ciclohexano obtenidos con el catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 son producto de la alta capacidad hidrogenante de este.

5.3.2 Catalizadores Impregnados en Medio Básico

En la Figura 5.40 se presentan los resultados de conversión de DBT por cada catalizador preparado por la vía básica desde el momento en que se inicia la reacción. El pH de cada solución de impregnación varió entre 11 y 13, según el caso. Las conversiones logradas de mayor a menor por cada catalizador fueron: IMP DSD3+ (~89%), NiMo/Zr-MCM-41 (Simultánea) ~59%, Ni-Mo/Zr-MCM-41 (Sucesiva) ~57%, Mo-Ni/Zr-MCM-41 (Sucesiva) ~49%, Ni/Zr-MCM-41 ~35% y Mo/Zr-MCM-41 ~26%. Nuevamente, se evidencia un efecto sinérgico en los catalizadores preparados

⁴⁰ Brodenck, D. H. & Gates, B. C. *AICHE J* 27, (1981), 663-673.

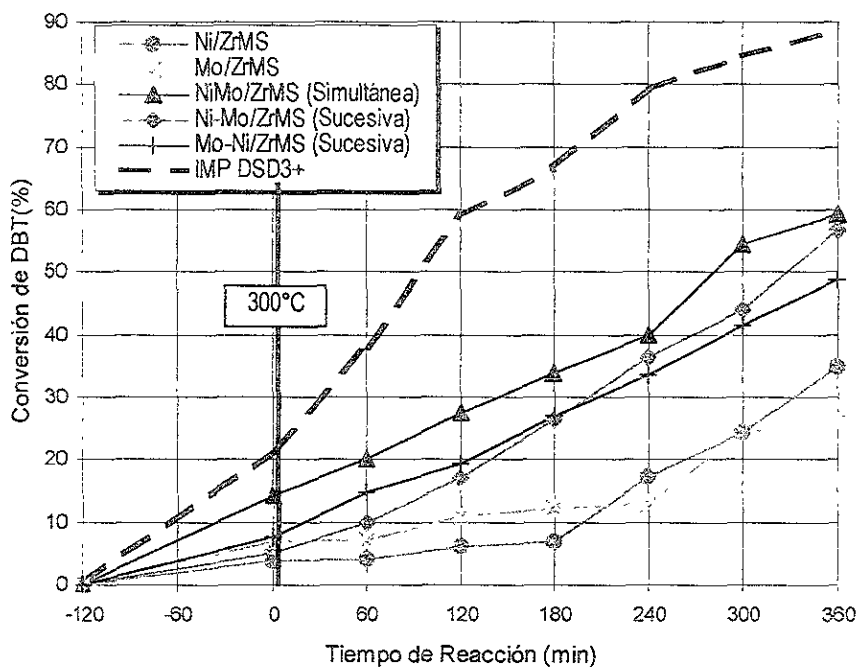


Figura 5.40: Conversión de Dibenztiofeno en Catalizadores Impregnados en Medio Básico.

Pocos estudios se han hecho sobre el efecto del pH de impregnación básico en los catalizadores. López Agudo et. al.⁶⁰ prepararon catalizadores $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, a partir de heptamolibdato de amonio, con cargas de 6-18%p. de MoO_3 y variando el pH de 2 a 11 con HNO_3 ó NH_4OH . Ellos mencionan que a un $\text{pH} > 9$, las partículas pequeñas de SiO_2 se disuelven para después redepositarse en unas más grandes cuando se alcanza la sobresaturación. Éste hecho concuerda con la disminución drástica del área superficial durante la impregnación de las fases sobre el soporte Zr-MCM-41. Dichos autores, también reportan que el punto isoelectrico (PI) de los catalizadores soportados sobre sílica no cambió significativamente con las cargas de molibdeno, con lo que supusieron que la superficie del soporte estaba libre y que se habían formado entonces cristales de MoO_3 , ya que la SiO_2 ($\text{PI} \approx 2.5$)

⁶⁰ López Agudo, A. et. al. *Appl. Catal.* 74, (1991), 125-136.

prácticamente no adsorbe aniones y su superficie está cargada principalmente de forma negativa

En las Figuras 5.41 y 5.42 se presentan las selectividades de bifenilo y ciclohexilbenceno de los catalizadores con NiO y MoO₃ depositado por vía básica. Así también, en el Apéndice A en las Figuras A.3 y A.4 se grafican los rendimientos de bifenilo y ciclohexilbenceno de estos catalizadores. Los mayores rendimientos de bifenilo y CHB (excluyendo al comercial) se obtuvieron en el catalizador donde primero se impregnó el molibdeno y después el níquel (Mo-Ni/Zr-MCM-41). De hecho, en los catalizadores Ni-Mo/Zr-MCM-41 y NiMo/Zr-MCM-41 se observa que los rendimientos de bifenilo y CHB tienden a mantenerse constantes después de 5h de reacción. Esto coincide con la aparición de otros productos como el biciclohexilo, ciclohexano y benceno. Es válido suponer que el biciclohexilo es producto del efecto hidrogenante del níquel, y que las trazas de ciclohexano y benceno son resultado de un craqueo ligero.

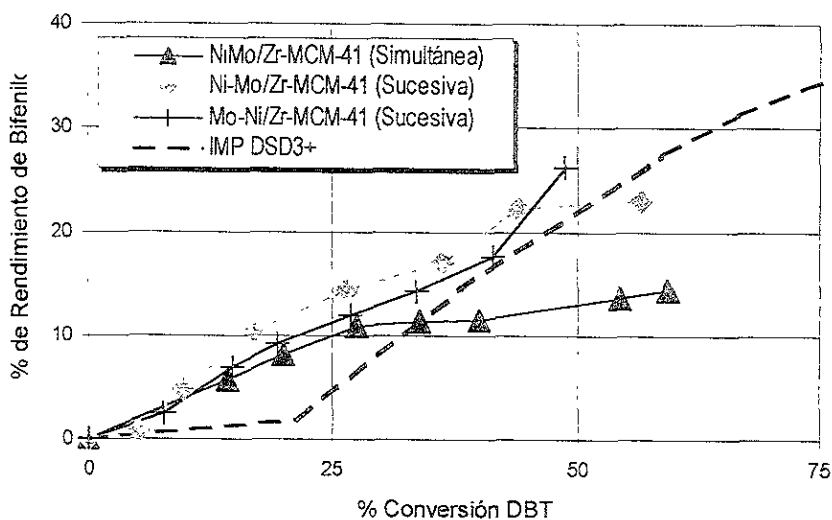


Figura 5.41 Selectividad de Bifenilo en Catalizadores Impregnados por Vía Básica.

Al igual que en la impregnación por vía ácida, observamos que la selectividad a CHB por parte de los catalizadores soportados sobre Zr-MCM-41 es mayor que en el catalizador comercial.

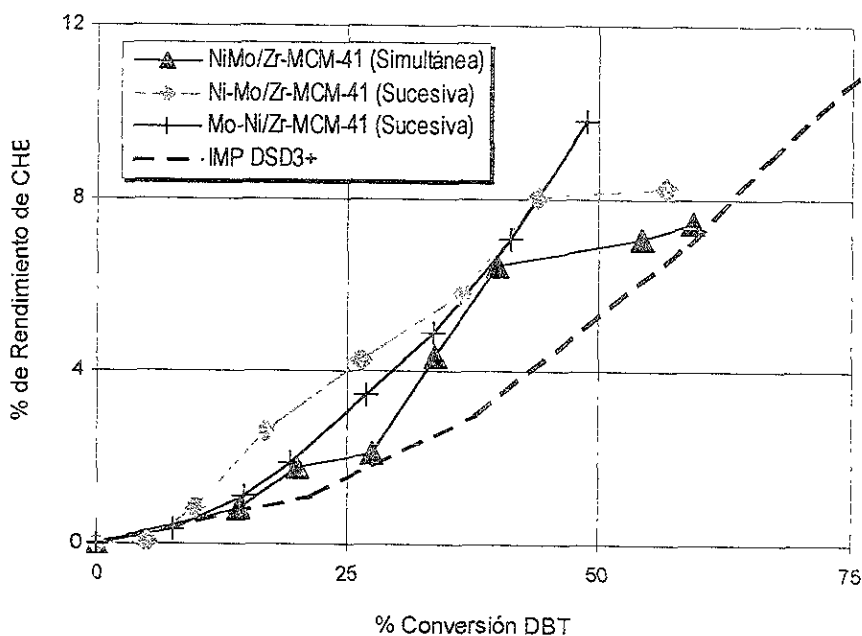


Figura 5.42: Selectividad CHB en Catalizadores Impregnados por Vía Básica

Todo esto nos lleva a la idea de que en los catalizadores impregnados en medio básico se ve favorecida la hidrodesulfuración directa sobre aquella vía hidrogenación previa. Además se evidencia que en los catalizadores Ni-Mo/Zr-MCM-41 y NiMo/Zr-MCM-41 se lleva a cabo un craqueo ligero.

Finalmente para comparar a los catalizadores preparados con NiO y MoO₃ preparados tanto de forma sucesiva y simultánea por vía ácida y básica, graficamos los rendimientos de bifenilo y ciclohexilbenceno al 40% de conversión de DBT (Figura 5.43).

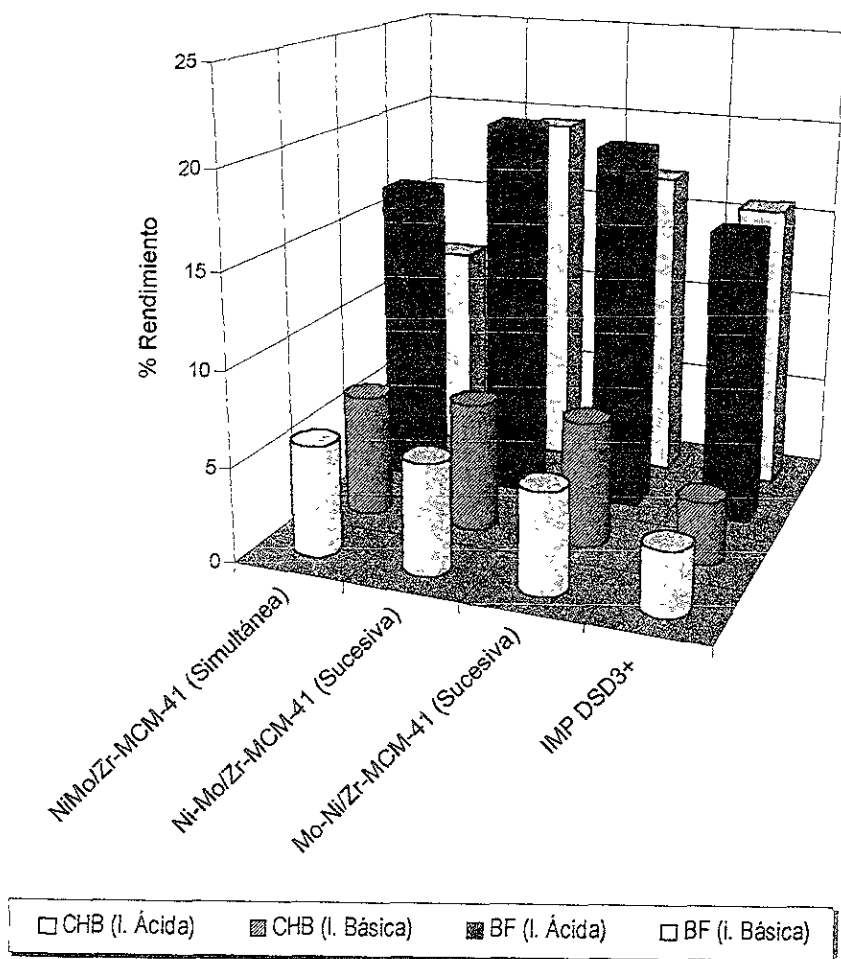


Figura 5 43: Rendimiento de Bifenilo y CHB al 40% de Conversión de DBT.

En esta Figura se observa que el rendimiento a CHB de los catalizadores soportados sobre Zr-MCM-41 es mayor en todos los casos al del catalizador comercial IMP DSD3+.

6. Conclusiones y Recomendaciones

De todo el trabajo expuesto, podemos concluir lo siguiente:

- Es posible sintetizar un material mesoporoso ordenado tipo MCM-41 con silicio y zirconio coordinados tetraédricamente en las paredes. El material Zr-MCM-41 cumplió con los requerimientos de un material M41S al tener un arreglo mesoporoso hexagonal uniforme sin la formación de ZrO_2 amorfo, como lo comprueban las técnicas de caracterización de S_{BET} , difracción de rayos X en polvos, microscopía electrónica de transmisión, ^{29}Si NMR CP-MAS, espectroscopía de infrarrojo con pastilla de KBr y reflectancia difusa UV-VIS.
- El material Zr-MCM-41 posee una acidez Brønsted y Lewis débil debida al equilibrio de cargas del mismo (Si^{4+}/Zr^{4+}).
- Según el esquema energético presentado, el material Zr-MCM-41 se acerca a un comportamiento semiconductor.
- Después de la preparación de catalizadores soportados sobre Zr-MCM-41 en medio ácido, se mantiene la distribución de volumen de poro unimodal, aunque se observan disminuciones en el área superficial, aglomeraciones de MoO_3 y una probable remoción del zirconio de la red silícea originada por la acción del molibdeno.
- En los catalizadores impregnados en medio básico, los efectos del pH de preparación son más apreciables. Se generan caídas fuertes del área superficial, provocadas por la disolución de la red silícea en medio alcalino. Los canales del material se deforman adquiriendo una forma de cuello de botella. Además, la cantidad de MoO_3 aglomerado en la boca de los poros y la remoción del zirconio de la red silícea es mas importante que en el caso ácido.
- La reducción de la energía de la banda prohibida por la deposición de fases activas es mayor para los catalizadores impregnados por vía ácida que por vía básica.

- Los resultados de actividad de los catalizadores impregnados en medio ácido y en medio básico demuestran la presencia de un efecto sinérgico entre el NiO y el MoO₃.
- El catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 impregnado por vía ácida presentó la mayor conversión de dibenzotiofeno (68%) y el mayor rendimiento de bifenilo (35%) y ciclohexilbenceno (13%). Suponemos que la dispersión de molibdeno aumenta al incorporarse el níquel ya que éste se coordina en los bordes de los cristales de MoS₂ e impide su crecimiento.
- Los catalizadores soportados sobre Zr-MCM-41 son más selectivos a ciclohexilbenceno (CHB) que el catalizador comercial IMP DSD3+.
- A pesar de que el catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 impregnado de forma ácida es el más activo (mayor conversión de DBT), el catalizador Ni-Mo/Zr-MCM-41 impregnado por la misma vía es el más selectivo a bifenilo y ciclohexilbenceno (CHB), ya que el catalizador Mo-Ni/Zr-MCM-41 genera biciclohexilo y ciclohexano.
- Como el bifenilo es el producto principal suponemos que todos los catalizadores siguen preferentemente la hidrodesulfuración directa sobre la vía hidrogenación previa (menor rendimiento de CHB).
- Los catalizadores preparados por vía básica con níquel y molibdeno soportado presentan una actividad catalítica semejante (conversión de DBT).
- En los catalizadores impregnados a pH básico, el Mo-Ni/Zr-MCM-41 presenta el mayor rendimiento y selectividad de bifenilo y ciclohexilbenceno (CHB). Los catalizadores Ni-Mo/Zr-MCM-41 y NiMo/Zr-MCM-41 tienden a una selectividad de bifenilo y ciclohexilbenceno constante y se aprecia el inicio de la formación de biciclohexilo, ciclohexano y benceno (posible craqueo ligero).
- Finalmente, podemos concluir que el pH de impregnación modifica las características texturales, estructurales y morfológicas del catalizador, y que el reflejo de éstas se aprecia en el rendimiento y en la selectividad de los productos obtenidos en reacción.

Las recomendaciones que podemos hacer relacionadas con el trabajo son:

- Aún queda mucho por estudiar sobre la síntesis del material mesoporoso ordenado Zr-MCM-41 después de tener la certeza de que su preparación es exitosa. Se pueden variar un gran número de parámetros como: temperatura de síntesis, longitud de cadena del surfactante, relación Si/Zr, condiciones de calcinación, etc.
- Como se mencionó anteriormente, es necesario hacer más estudios de ^{29}Si NMR CP-MAS para tener la certeza de que el molibdeno remueve el zirconio de la estructura silícea.
- Definitivamente es necesario preparar los homólogos de los catalizadores estudiados soportados sobre Si-MCM-41 para entender y apreciar mejor el efecto de la incorporación de zirconio en la estructura silícea.

Considero que sería interesante continuar con el estudio de manera tal que se puedan mejorar las propiedades estructurales, ácidas y catalíticas del material.

7. Bibliografía

- [1] Corma, A. *Chem. Rev.* 97, (1997), 2373-2419.
- [2] Beck, J. S. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 114, (1992), 10834-10843.
- [3] González Rosas, R. 1995. *Modificación de Cristales Líquidos Liotrópicos*. Tesis de licenciatura inédita UNAM.
- [4] Rosen, M. J. *Chemtech* May, (1985), 292-298.
- [5] Rosen, M. J. *Chemtech*. March, (1993), 30-33.
- [6] Auvray, X. et. al. *Langmuir*. 8, (1992), 2671-2679.
- [7] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartulli, J. C. & Beck, J. S. *Nature*. 359, (1992), 710-712.
- [8] Davis, M. E. et. al. *Microporous Mater.* 2, (1993), 27
- [9] Stucky, G. D. et. al. *Science*. 261, (1993), 1299-1303.
- [10] Vartulli, J. C. et. al. *Chem. Mater.* 6, (1994), 2317-2326
- [11] Stucky, G. D. et. al. *Chem. Mater.* 8, (1996), 1147-1160.
- [12] Tanev, P. T. et. al. *Nature*. 368, (1994), 321-323.
- [13] Kumar, R. et. al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, (1994), 109-116.
- [14] Franke, O. et. al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, (1994), 77-84.
- [15] Corma, A. et. al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, (1994), 69-75.
- [16] Franke, O. et. al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91, (1995), 309-318.
- [17] Corma, A. et. al. *J. Catal.* 156, (1995), 65-74.
- [18] Pinnavaia, T. J. & Zhang, W. *Catal. Lett.* 38, (1996), 261-264.
- [19] Reddy, K. M. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), 1059-1063.
- [20] Zhao, D. & Goldfarb, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995), 875-878.
- [21] Schüth, F. et. al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), 1387-1388.
- [22] Knowles, J. A. & Hudson, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995), 2083-2084.

- [23] Reddy, J. S. & Sayari, A. *Catal. Lett* **38**, (1996), 219-223.
- [24] Kim, A. et. al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* (1997) 161-162
- [25] Rakshe, B. et. al. *Catal. Lett* **45**, (1997), 41-50.
- [26] Gontier, S. & Tuel, A. *Appl. Catal* **143**, (1996), 125-135.
- [27] Hydrotreating. 1991. Alemania: Ullmann's Encyclopedia of Industry Chemistry. Tomo A 18, 64-67.
- [28] Yamaguchi, T. *Catal. Today* **20**, (1994), 199-218.
- [29] Zarzycki, J. et. al. *J. Mat. Sci* **17**, (1982), 3371-3379.
- [30] Corma, A. et. al. *J. Catal.* **153**, (1995). 25-31.
- [31] Girgis, M. J. & Gates, B. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, (1991), 2021-2058
- [32] Speight, J. G. 1991. *Desulfurization of Heavy Oils and Residua* USA: Marcel Dekker.
- [33] Nag, N. K. et. al. *J. Catal.* **57**, (1979), 509-512.
- [34] Kilanowski, D. R. et. al. *J. Catal.* **55**, (1978), 129-137.
- [35] Rollmann, L. D. *J. Catal* **46**, (1977), 243-252.
- [36] Houlla, M. et. al. *J. Catal.* **61**, (1980), 523-527.
- [37] Singhal, G. H. et. al. *J. Catal.* **67**, (1981), 446-456.
- [38] Aubert, et. al. *J. Catal.* **97**, (1986), 169-176.
- [39] Houlla, M. et al. *AIChE J.* **24**, (1978), 1015-1021.
- [40] Broderick, D. H. & Gates, B. C. *AIChE J.* **27**, (1981), 663-673.
- [41] Froment, G. F. et. al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, (1984), 2975-2988.
- [42] Carberry, J. J. 1989. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*. USA: McGraw-Hill.
- [43] Leofanti, G. *Catal. Today* **34**, (1997), 307-327.
- [44] Klaas, J. et. al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, (1994), 2261-2268
- [45] Weber, R. S. *J. Catal.* **151**, (1995), 470-474.
- [46] Engelhardt, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58**, (1991), 285-315.
- [47] Llanos Serrano, M. E. 1997. *Óxidos Mixtos, Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica del Sistema MgO-SiO₂ Sol Gel*. Tesis de posgrado inédita. UAM-I.
- [48] Jaroniec, M. et. al. *Langmuir* **13**, (1997), 6267-6273.

- [49] Lee, J. S. & Rhee, C. H. *Catal. Today*. 38, (1997), 213-219.
- [50] Hitz, S & Prins, R. J. *Catal.* 168, (1997), 194-206.
- [51] Vansant, E. F. et. al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 93, (1997), 59-126.
- [52] Liu, Z. & Davis, R. J. *J. Phys. Chem.* 98, (1994), 1253-1261.
- [53] Conley, R. T. 1972. *Infrared Spectroscopy*. USA: Allyn and Bacon, Inc.
- [54] Marra, G. L. et. al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, (1994), 559-566.
- [55] Schwarz, S. et. al. *Mic. Mac. Mat.* 431, (1996), 137-145
- [56] Dang, Z. et. al. *J. Phys. Chem.* 99, (1995), 14437-14443.
- [57] Tanabe, K. 1970. *Solid Acids and Bases*. Japón: Academic Press.
- [58] Jentys, A. et. al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92(17), (1996), 3287-3291.
- [59] Scheithauer, M. et. al. *Langmuir*. Por publicar.
- [60] López Agudo, A. et. al. *Appl. Catal.* 74, (1991), 125-136.
- [61] Rives, V. et. al. *Spectrochimica Acta.* 51A, (1995), 1837-1845.
- [62] Benítez Patricio, A. 1992. *Estructura de los Catalizadores de Ni-W/Al₂O₃ en F(X) y su Actividad en Reacciones de HDS, HDN e HC*. Tesis de doctorado inédita. UCM.
- [63] Williams, C. C. et. al. *J. Phys. Chem.* 95, (1991), 8781-8791.
- [64] Chianelli, R. R. et. al. *J. Catal.* 86, (1984), 226-230.
- [65] Tanaka, K. I. & Okuhara, T. *Cat. Rev. - Sci. Eng.* 15 (2), (1977), 249-292
- [66] Laine, J. et. al. *J. Catal.* 91, (1985), 64-68.
- [67] De Beer, V. H. J. et. al. *J. Catal.* 72, (1981), 369-372.

Apéndice A: Balances de Materia y Rendimientos

A continuación se presenta un ejemplo de cálculo de los balances de materia realizados. Éste se basa en:

$$\text{moles}_{DBT}^{\text{iniciales}} = \sum_n^{i=1} \text{moles}_{\text{Productos}} + \text{moles}_{DBT}^{\text{sin-reaccionar}}$$

Por otro lado, la conversión de DBT se calculó como:

$$\% \text{Conversion}_{DBT} = \frac{C_{DBT}^0 - C_{DBT}^t}{C_{DBT}^0} * 100$$

donde: C_{DBT}^0 .- Concentración inicial de DBT [mol/m].

C_{DBT}^t .- Concentración de DBT al tiempo de reacción t [mol/m].

El rendimiento integral de los productos se calculó como.

$$Y_P = \frac{N_P}{N_{DBT}^0} * 100$$

donde: N_P - Moles de producto.

N_{DBT}^0 .- Moles iniciales de DBT.

RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA IMP DSD3+

Tiempo (min)	CHB		Biferito		Biciclohexilo		Benceno	
	Moles	Rendimiento	Moles	Rendimiento	Moles	Rendimiento	Moles	Rendimiento
-120	0	0	0	0	0	0	0	0
0	2.2164E-10	1.1101	3.5866E-10	1.7964	0	0	0	0
60	5.9717E-10	2.9911	2.8693E-09	14.3715	6.1062E-10	3.0584	0	0
120	1.3993E-09	7.0089	5.4740E-09	27.4179	6.5439E-10	3.2777	0	0
180	1.7621E-09	8.8260	6.2436E-09	31.2726	6.7895E-10	3.4007	0	0
240	2.3398E-09	11.7192	7.1985E-09	36.0654	7.2958E-10	3.6542	2.9343E-10	1.4697
300	2.7304E-09	13.6756	7.7207E-09	38.6706	8.0022E-10	4.0081	3.2620E-10	1.6338
360	2.9751E-09	14.9016	7.6835E-09	38.4845	8.2265E-10	4.1204	3.5780E-10	1.7921

Tiempo (min)	DBT	
	Moles	Conversión
-120	1.9965E-08	0
0	1.5687E-08	21.4282
60	1.2388E-08	37.9509
120	8.2064E-09	58.8966
180	6.6436E-09	66.7242
240	4.1227E-09	79.3505
300	3.0818E-09	84.5639
360	2.2293E-09	88.8342

BALANCE DE MATERIA IMP DSD3+

Tiempo (min)	DBT		Moles						Suma
	Moles Iniciales		CHB	Bifenilo	Biciclohexilo	Benceno	DBT (No Reacc)		
-120	1.9965E-08		0	0	0	0	1.9965E-08	1.9965E-08	
0	1.9965E-08		2.2164E-10	3.5866E-10	0	0	1.5687E-08	1.6267E-08	
60	1.9965E-08		5.9717E-10	2.8693E-09	6.1062E-10	0	1.2388E-08	1.6465E-08	
120	1.9965E-08		1.3993E-09	5.4740E-09	6.5439E-10	0	8.2064E-09	1.5734E-08	
180	1.9965E-08		1.7621E-09	6.2436E-09	6.7895E-10	0	6.6436E-09	1.5328E-08	
240	1.9965E-08		2.3398E-09	7.1985E-09	7.2958E-10	2.9343E-10	4.1227E-09	1.4684E-08	
300	1.9965E-08		2.7304E-09	7.7207E-09	8.0022E-10	3.2620E-10	3.0818E-09	1.4659E-08	
360	1.9965E-08		2.9751E-09	7.6835E-09	8.2265E-10	3.5780E-10	2.7293E-09	1.4068E-08	

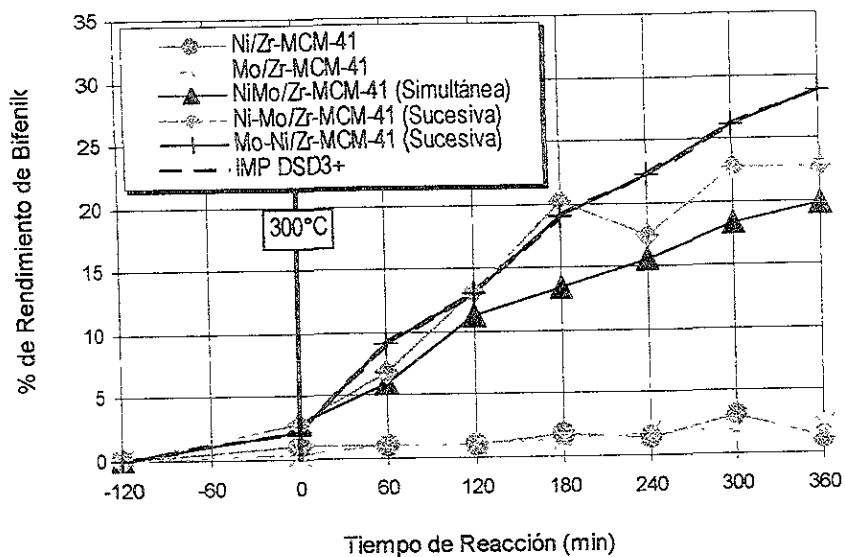


Figura A.1: Rendimiento de Bifenilo en Catalizadores Impregnados por Vía Ácida.

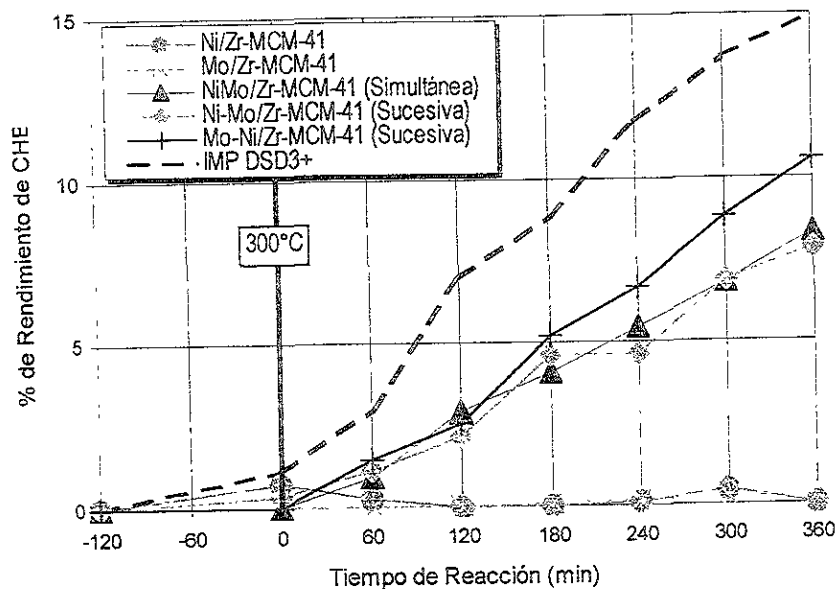


Figura A.2: Rendimiento de CHB en Catalizadores Impregnados por Vía Ácida.

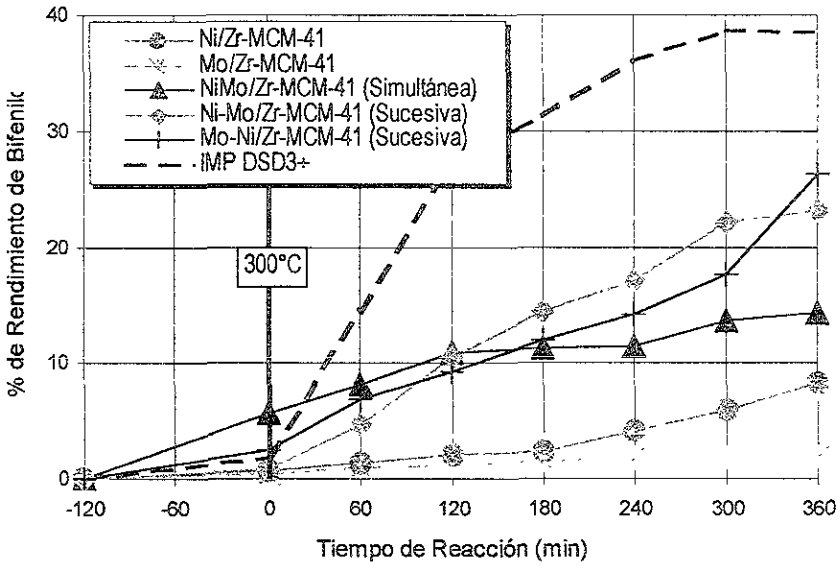


Figura A.3: Rendimiento de Bifenilo en Catalizadores Impregnados por Vía Básica.

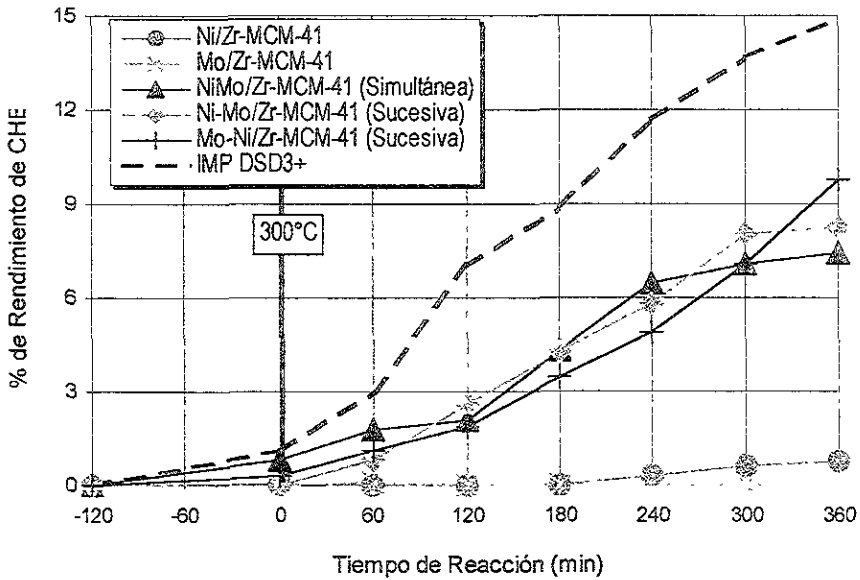


Figura A.4: Rendimiento de CHB en Catalizadores Impregnados por Vía Básica.