



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

“Desarrollo de nuevos materiales
mesoestructurados SBA-15 para
catalizadores de hidrotratamiento”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

VERONICA MEJIA SANCHEZ



MEXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

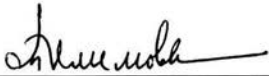
JURADO ASIGNADO:

Presidente	Prof. Rafael Herrera Nájera.
Vocal	Prof. Rodolfo Ruiz Trejo.
Secretario	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva.
1º. Suplente	Prof. Ma. De Los Angeles Vargas Hernández.
2º. Suplente	Prof. Emma González Chimeo.

SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

*Laboratorio 222,
Edif. E de la Facultad de Química, UNAM,
México, D.F.*

Asesor



Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva.

Supervisor técnico



I.Q. Javier Reyes Cabrera.

Sustentante

Verónica Mejía S.

Verónica Mejía Sánchez.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva por su orientación, apoyo y admirable paciencia para la elaboración de esta tesis.

Al asesor técnico I.Q. Javier Reyes Cabrera por brindar su valioso tiempo y apoyo.

Al Dr. Xim Bokhimi y al I.Q. Manuel Aguilar Franco por la elaboración de los análisis de DRX de ángulos bajos.

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

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

Al Dr. Manuel Fernando Arroyo Rubio por su colaboración en la elaboración del análisis de ^{29}Si MAS NMR.

Al proyecto DGAPA IN-103102 y al Programa de Becas para la Elaboración de Tesis de Licenciatura en Proyectos de Investigación (PROBETEL) por el apoyo económico brindado para la elaboración de esta tesis.

DEDICATORIAS

A mis padres Francisco Mejía y Celia Sánchez por su cariño, apoyo, comprensión y patrocinio. Gracias por haberme brindado una gran ejemplo y una buena educación ya que gran parte de lo que soy y de lo que he logrado es gracias a ustedes.

A mis hermanos Francisco y Diana por su compañía, cariño, tolerancia y apoyo que me han brindado desde siempre.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de pertenecer a esta valiosa y reconocida institución, desde mis estudios de bachillerato hasta el nivel profesional.

A la Dra. Tatiana E. Klimova por su gran apoyo, paciencia, dedicación y por haberme brindado gratos momentos tanto de trabajo en el laboratorio como en momentos de "charla".

A los amigos de la facultad con los cuales compartí muchos ratos agradables.

A los compañeros del laboratorio 222 por haberme permitido compartir un espacio dentro del lugar de trabajo.

INDICE

Capítulo I Introducción	1
Capítulo II Antecedentes	4
Capítulo III Objetivos	14
Capítulo IV Desarrollo experimental	16
4.1 Preparación de soportes	16
4.2 Preparación de catalizadores	17
4.2.1 Determinación del volumen de impregnación	17
4.2.2 Impregnación incipiente	18
4.3 Reacción de HDS de DBT	18
4.4 Métodos de caracterización empleados	20
4.4.1 Fisisorción de nitrógeno	20
4.4.1.a Determinación del área específica	23
4.4.1.b Distribución de volumen de poro	29
4.4.1.c Volumen total de poro	31
4.4.2 Difracción de rayos X	32
4.4.3 Microscopia electrónica de transmisión	35
4.4.4 Espectroscopia de resonancia magnética de ²⁹ Si	38
4.5 Diseño experimental	39
Capítulo V Resultados y análisis de resultados	41
5.1 Efecto de condiciones de síntesis sobre las características de materiales SBA-15	41
5.1.1 Efecto de la variación de la temperatura de síntesis (T ₁)	44
5.1.2 Efecto de la variación de la temperatura de envejecimiento (T ₂)	53
5.1.3 Efecto de la variación del tiempo de envejecimiento (t)	57
5.2 Diseño experimental	63
5.2.1 Área específica (S _g)	64
5.2.2 Volumen de poros (V _p)	64
5.2.3 Diámetro de poro (D _p)	65
5.2.4 Espesor de pared (δ)	65
5.2.5 Área de microporo (S _μ)	66

5.3 Catalizadores	68
5.4 Reacción de HDS de DBT	72
Capitulo VI Conclusiones	76
Capitulo VII Bibliografía	78
Capitulo VIII Apéndices	80

I

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

Con el paso del tiempo el hombre se ha esforzado en mejorar su estilo de vida. Desde tiempos muy remotos este impulso lo ha llevado a crear objetos que puedan facilitar sus labores cotidianas. Un caso muy singular dentro de la historia de la humanidad es el afán de facilitar y mejorar la forma de transportarse o transportar sus bienes. Como ya es bien conocido la creación de la rueda fue encausada hacia este propósito, de ahí se partió hacia la invención de carros tirados por animales, carretas y carrozas.

El desarrollo tecnológico trajo consigo la invención de carros con motores de combustión interna, los cuales utilizan combustibles fósiles para su funcionamiento. El uso del petróleo a través del tiempo ha sido de primordial importancia desde la antigüedad, primero como combustible para lámparas hasta su uso en la actualidad para obtener plásticos, materiales sintéticos y como combustible para automóviles. El último caso es probablemente el más importante debido a que la mayor parte del petróleo que hoy en día se extrae es para fines de transporte.

Debido al incesante desarrollo demográfico y tecnológico se ha incrementado la demanda de combustibles, ocasionando un considerable aumento en los problemas de contaminación ambiental, ya que la combustión de gasolina y diesel en automóviles ocasiona la emisión de contaminantes como los NO_x , SO_x y compuestos orgánicos volátiles. Los SO_x que son arrojados a la atmósfera son los principales causantes de la lluvia ácida, que además de afectar la salud de las personas corroe edificios y monumentos históricos.

Tomando esto en cuenta, la industria química y la comunidad científica internacional, desde hace algunos años se ha dedicado a un estudio muy serio e importante para encontrar medios que puedan reducir la cantidad de azufre en las gasolinas, diesel y en otros combustibles mediante el mejoramiento de los procesos de refinamiento del petróleo.

Aunado a este esfuerzo de los científicos por mejorar la calidad de los combustibles, los gobiernos de los países económicamente más importantes han establecido normas muy estrictas que regulan los niveles de azufre contenido en las gasolinas y en las emisiones de gases a la atmósfera [1].

Como ejemplo podemos citar a Europa y Estados Unidos de América donde a partir de enero de 2005 serán introducidos nuevos límites de contenido máximo de azufre en gasolina y diesel de 30-50 ppm, esperando además que estos niveles vayan reduciéndose gradualmente. En E.U.A., por ejemplo, se espera que sus niveles de azufre alcancen 15 ppm para el año 2006 [2].

Dentro de la industria del refinamiento del petróleo existe un proceso conocido como *hidrotratamiento*, el cual consiste en una serie de procesos catalíticos encaminados a eliminar S, N, O y metales de los hidrocarburos. El proceso específico encargado de eliminar el azufre se conoce como Hidrodesulfuración (HDS) [3].

Debido a las normas ambientales cada vez más estrictas se ha implementado una serie de mejoras en el proceso de HDS. Una de esas mejoras se enfoca en la modificación del catalizador convencional [4,5], buscando eliminar con una mayor eficiencia compuestos refractarios de azufre tales como el DBT y el 4,6-DMDBT.

La aparición de los materiales M41S en 1992 y SBA en años más recientes [6], ha proporcionado una nueva alternativa para mejorar los catalizadores de HDS, debido a que tienen propiedades texturales muy atractivas (área específica, volumen y diámetro de poro muy grandes) colocándolos como buenos candidatos para utilizarse como soportes para catalizadores de HDS.

El contenido de esta tesis presenta un trabajo de investigación documental y experimental, que está enfocado hacia el manejo de uno de esos novedosos materiales, el SBA-15, variando algunas características de su síntesis con la finalidad de observar en que forma se ven reflejadas esas variaciones en las propiedades del material y a su vez como se comportan estos materiales con diferentes propiedades texturales al ser utilizados como soportes para catalizadores dentro de la reacción de HDS.

II

ANTECEDENTES

2. Antecedentes

En el proceso de refinación del crudo se llevan a cabo una gran variedad de tratamientos tales como la reformación, la desintegración y el hidrotratamiento. Este último consiste en una serie de procesos que tienen la finalidad de eliminar heteroátomos contenidos en las fracciones del crudo como lo son azufre, nitrógeno y metales pesados. Dentro de la etapa de hidrotratamiento a nivel industrial existen diversos procesos que la conforman entre los que destacan la hidrodesulfuración, la hidrogenación y la hidrodemetalización. Es importante mencionar que la *hidrodesulfuración* (HDS) es el proceso catalítico por el cual se realiza la eliminación de azufre contenido en las moléculas de hidrocarburos con la ayuda de hidrógeno. A nivel industrial este proceso se lleva a cabo a temperaturas de 300 a 400 °C y presión de 4 a 70 atmósferas [3].

Las moléculas azufradas contenidas en el crudo presentan una reactividad distinta hacia la HDS debido tanto a sus propiedades químicas como estructurales [7]. En la siguiente figura se muestran las estructuras de diferentes moléculas azufradas. La dificultad de eliminación de azufre de estas moléculas aumenta en la dirección de tiofeno hacia dialquildibenzotiofenos.

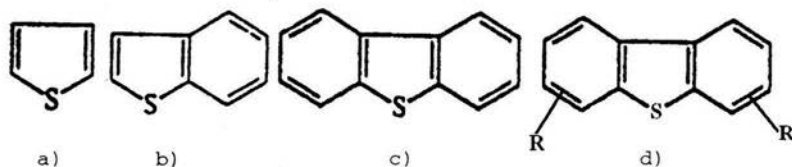


Fig. 2.1 Moléculas azufradas a) Tiofeno, b) Benzotiofeno, c) Dibenzotiofeno, d) Dialquildibenzotiofenos.

Estos compuestos son motivo de una incesante labor de investigación para lograr una eliminación eficiente del azufre contenido en los combustibles diesel y gasolinas. El Dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son frecuentemente utilizados a nivel laboratorio como moléculas modelo que permiten probar la efectividad de las mejoras que se han implementado al proceso de *hidrodesulfuración*, ya que estos compuestos son los que presentan la mayor resistencia a la eliminación de azufre debido a su posición dentro de la molécula [8].

La reacción de HDS suele llevarse a cabo en términos generales de la siguiente forma:

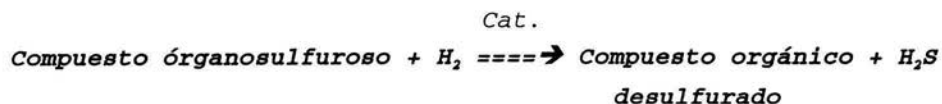


Fig. 2.2 Esquema general de la reacción de HDS.

En el caso específico del DBT la reacción suele llevarse a cabo por medio de dos rutas, Fig. 2.3. La primera es la hidrodesulfuración directa (DSD), en la cual el DBT pasa a difenilo (DF) seguida por una hidrogenación lenta, obteniendo ciclohexilbenceno (CHB). La segunda ruta es la hidrogenación (HYD), en este caso ocurre la hidrogenación de un anillo aromático y enseguida se lleva a cabo una hidrodesulfuración rápida dando como resultado la producción de CHB. El producto principal de la DSD es el DF, mientras que para la hidrogenación el principal producto es el CHB [9,10,11].

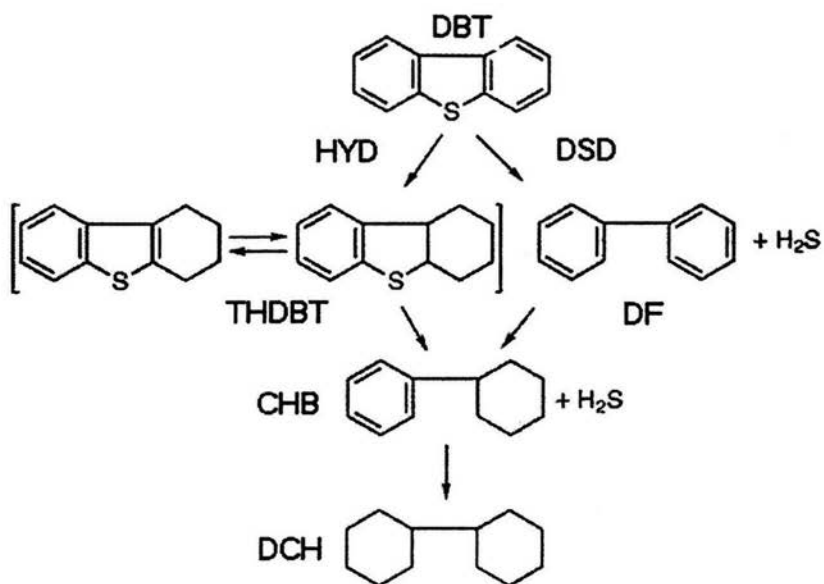


Fig. 2.3 Mecanismo de reacción de HDS de Dibenzotiofeno (DBT).

La HDS requiere de un catalizador para hacer efectivo el proceso de eliminación de azufre.

Los catalizadores para HDS usualmente más utilizados en la industria son $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\text{NiO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12]. Los catalizadores de HDS están compuestos por tres partes esenciales que son:

-
- El soporte que es un material que provee la superficie donde puede dispersarse la fase activa del catalizador y además incrementa su estabilidad térmica permitiendo usar el catalizador continuamente a altas temperaturas [12]. En el caso de los catalizadores de HDS industriales el soporte utilizado es la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (γ -Alúmina) que presenta un área específica de aproximadamente $200 \text{ m}^2/\text{g}$.
 - La fase activa catalíticamente que es la sustancia que permite aumentar la rapidez de la reacción. Este aumento se debe en general a que la fase activa hace posible un mecanismo alterno, el cual difiere al mecanismo del proceso no catalizado. En los catalizadores de HDS la fase activa es el MoS_2 . Aunque los catalizadores suelen deteriorarse su vida activa es mucho mayor que el tiempo de reacción requerido.
 - El promotor que es una sustancia que se añade durante la preparación del catalizador en pequeñas cantidades, con la finalidad de mejorar ya sea la selectividad, la actividad o estabilizar el agente catalítico para prolongar su vida activa [13]. En estos casos los promotores son NiO o CoO .

Una de las formas más recurridas para mejorar el proceso de HDS es mediante la modificación del catalizador, lo que se puede lograr cambiando o modificando cualquiera de las tres partes principales del catalizador. Entre varias opciones, la que se usa más frecuentemente es la modificación del soporte para brindar las características físicas y químicas necesarias para mejorar la dispersión de la fase activa [2].

Recientemente se ha estado trabajando en la preparación de nuevos materiales para ser utilizados como soportes para catalizadores de HDS. Se han desarrollado una gran variedad de nuevos materiales que presentan una gran área superficial, característica muy importante que determina la habilidad del soporte de dispersar bien la fase activa y el promotor. Además, el tamaño de poro del soporte utilizado determina la posibilidad del catalizador para transformar moléculas sulfuradas de hidrocarburos de gran tamaño, entre las cuales se encuentran las moléculas de azufre más refractarias.

Además se debe considerar que no sólo son importantes las características químicas y texturales, sino también las propiedades físicas y mecánicas del soporte para aguantar las rigurosas condiciones de presión y temperatura de operación a las que son sometidos los catalizadores en los reactores de tipo comercial [3].

Dentro de los novedosos materiales sintetizados los que más han causado impacto son aquellos cuya base química es el óxido de silicio (SiO_2) de estructura mesoporosa. Estos materiales están constituidos por poros uniformes con diámetro de poro entre 20-500Å, lo que brinda la ventaja de permitir la adsorción de las partículas del catalizador y su promotor en las paredes de los poros y transformar moléculas de substrato grandes.

En 1992 científicos de la corporación Mobil Oil desarrollaron una nueva familia de materiales mesoporosos formada por SiO_2 denominados MCM (Mobil composite of matter) [6]. Estos materiales son sintetizados siguiendo un estricto orden; en primer lugar se disuelve un surfactante en una solución acuosa, en el cual se forman micelas. La parte hidrofóbica del surfactante queda dentro de las mismas y la parte hidrofílica en la superficie. Ya conformadas las micelas, éstas a su vez se van agrupando en forma cúbica o hexagonal, lo que depende de las condiciones de síntesis y de la naturaleza del surfactante. Después se agrega un precursor de sílice, la hidrólisis del cual se acompaña por la depositación de los silicatos en la superficie externa de las micelas. El sólido obtenido (compuesto orgánico-inorgánico) se deja madurar por un tiempo y después se calcina. Con la calcinación se elimina la parte orgánica del material (surfactante), la que se encontraba en el interior de los poros, dejando únicamente la parte inorgánica de SiO_2 y los poros desocupados [14].

Se ha sintetizado una gran variedad de materiales mesoporosos de sílice de la familia MCM con tamaño de poro de 2 a 10 nm [6] y con áreas superficiales cercanas a 1000 m²/g, como son el MCM-41 de arreglo hexagonal, el MCM-48 de arreglo cúbico y MCM-51 de arreglo lamelar. Sin embargo, todos estos materiales a pesar de tener un tamaño de poro y un área superficial muy grande presentan la desventaja de tener una baja estabilidad hidrotérmica, debido al espesor de pared muy delgado. Debido a ello se han realizado estudios para superar estas limitaciones, encontrándose que la estabilidad estructural puede mejorarse incrementando el espesor de la pared y mejorando el ordenamiento local de las paredes amorfas [8].

Para mejorar la estabilidad hidrotérmica de materiales tipo MCM, se han probado aumentar el tiempo de cristalización durante la síntesis del material. O incorporar heteroátomos como son el Aluminio (Al) o Fósforo (P), logrando de esta manera una mayor estabilidad mecánica e hidrotérmica y además mejorar la dispersión de las fases activas en la superficie del soporte [6].

Con el afán de conseguir materiales que tengan un área superficial y un diámetro de poro grandes junto con una buena resistencia hidrotérmica, recientemente en la Universidad de California en Santa Bárbara se ha trabajado con copolímeros de triple bloque del tipo (PEO_xPPO_yPEO_x), poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) como surfactante (Fig. 1.4). En este caso la parte hidrofóbica, que es la cadena de PPO determina el diámetro de poro. Dos de los materiales más atractivos que se han obtenido con estos copolímeros son el SBA-16 y el SBA-15, formados por óxidos de silicio al igual que los tipo MCM siendo éstos de arreglo cúbico y hexagonal, respectivamente [15].

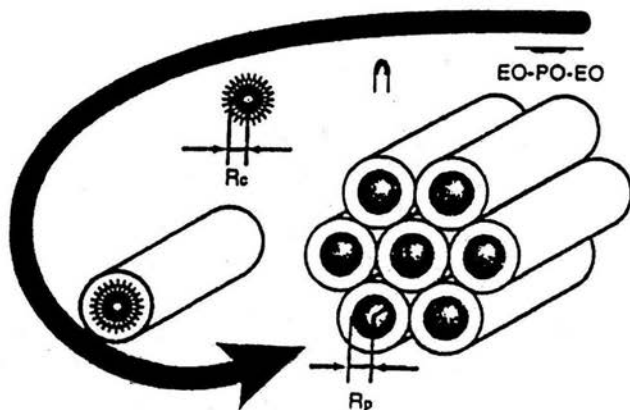


Figura 1.4 Esquema de la formación del material tipo SBA-15 alrededor de las micelas del copolímero Pluronic P-123. R_c radio del núcleo de la micela; R_p radio del poro.

Ambos materiales presentan un gran tamaño de poro. En el caso del SBA-15 se tiene un tamaño de poro de 40-100 Å, un gran área superficial de entre 700 y 1000 m²/g, además de un espesor de pared de entre 30-70 Å, lo que es tres veces mayor al espesor de pared presentado por el MCM-41 [15]. Otra ventaja importante que presenta el material SBA-15 es la posibilidad de modificar sus propiedades texturales mediante variaciones en las condiciones de síntesis. Diversos estudios han encontrado que tanto el diámetro de poro como el área superficial están determinados por parámetros de síntesis como el tipo de copolímero, el tiempo de envejecimiento, la temperatura de síntesis y de envejecimiento [14,15,16].

Otra característica importante del material SBA-15 es la presencia de microporos (poros con tamaño menor a 2 nm) en sus paredes, los cuales son ocasionados por algunas interacciones entre las especies de sílice y las micelas a través de las "cabezas" de las cadenas de PEO. Se ha encontrado que las cadenas hidrofílicas de PEO pueden penetrar en las paredes de sílice durante la síntesis y la posterior calcinación del material genera la formación de microporos al quemar estas cadenas. El aumento en la temperatura de síntesis desfavorece la formación de los microporos, observándose a su vez un mayor diámetro de poro y una disminución en el espesor de pared pero generando una pared mejor estructurada [16,17].

Aunado al trabajo con las condiciones de síntesis para manipular la estructura mesoporosa del SBA-15 se han realizado experimentos para determinar la resistencia mecánica del material. Estos experimentos demuestran que el SBA-15 tiene una gran estabilidad mecánica pero es menor a la del MCM-41 debido a una relación desfavorable de espesor de pared/tamaño de la celda unitaria. En esta investigación se observó que la estabilidad mecánica del arreglo de poros hexagonal incrementa con el espesor de pared pero disminuye con un incremento en el diámetro de poro [17].

Por todo lo antes mencionado, en el presente trabajo experimental se estudió el efecto que tienen las condiciones de síntesis sobre las propiedades texturales (área específica, volumen y diámetro de poro) del material SBA-15.

Para sintetizar el SBA-15 se trabajó con el copolimero Pluronic P-123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) como surfactante (Fig.2.5), realizando variaciones en las condiciones de síntesis para observar la influencia de éstas en el producto final. Además se realizó un diseño experimental con el cual se puede determinar de manera cuantitativa el efecto de diferentes variables de la síntesis sobre las características principales del material mesoporoso obtenido.

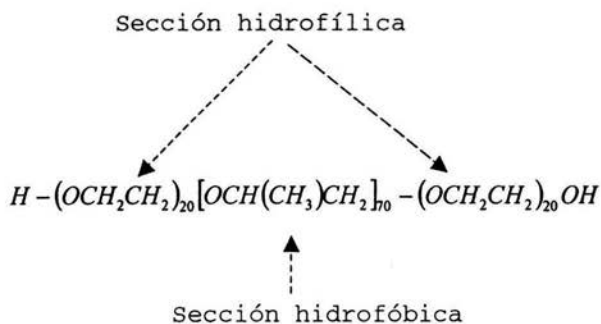


Fig. 2.5 Fórmula desarrollada del Pluronic P-123.



III

OBJETIVOS



OBJETIVOS

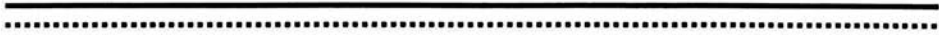
Al revisar la literatura se encontró que las propiedades texturales y estabilidad hidrotérmica de los materiales mesoestructurados SBA-15 resultan ser muy atractivas para ser utilizados en la preparación de soportes para catalizadores de HDS[6], debido a ello, se decidió sintetizar y trabajar con este material.

El objetivo general del presente trabajo de investigación es sintetizar materiales mesoestructurados del tipo SBA-15 con diferentes propiedades texturales y estructurales y evaluarlos en calidad de soporte para catalizadores de HDS de compuestos refractarios de azufre.

Para cumplir con este objetivo general se pretende cumplir con los siguientes objetivos particulares:

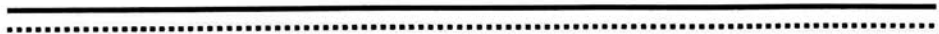
1. Determinar el efecto de la variación de los parámetros de síntesis sobre las propiedades texturales (área específica, volumen de poro, diámetro de poro, etc.) y estructurales (parámetro de celda y espesor de pared), del material SBA-15. Los parámetros de síntesis a variar son: Temperatura de síntesis (T_1) en un rango de 35 a 60 °C, Temperatura de envejecimiento (T_2) en un rango de 60 a 100°C y tiempo de envejecimiento (t) en un rango de 24 a 48 horas[18].

-
2. Caracterizar los materiales sintetizados mediante los siguientes métodos: Fisisorción de N_2 para determinar sus propiedades texturales, difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión para observar el ordenamiento de la estructura porosa, ^{29}Si MAS NMR para conocer el estado de coordinación de los átomos de silicio en las paredes del material.
 3. Elaborar un diseño experimental que permita analizar el comportamiento de las propiedades texturales del material a través de la variación de sus parámetros de síntesis.
 4. Evaluar la actividad catalítica de catalizadores de Mo promovidos con Ni y modificados con P, soportados en materiales SBA-15 con diferentes características texturales en la reacción de HDS de DBT, para definir el soporte con la textura óptima para esta reacción.



IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL



4.1 Preparación de soportes

Se pesaron 4.0 g del polímero Pluronic P-123 (Polióles) los cuales fueron disueltos en 120 g de una solución acuosa de HCl 2M y 30 g de agua con agitación constante. La solución de HCl 2M se preparó con 96 mL de agua destilada y 24 mL de HCl 37% en peso (Aldrich, 96% de pureza) [16]. La solución se puso en agitación constante el tiempo suficiente para que se disolviera completamente el polímero a temperatura ambiente.

Una vez disuelto el polímero la solución se colocó en un autoclave con agitación constante a la temperatura de síntesis T_1 , después comenzó la adición de 8.5 g del precursor de sílice por goteo. El precursor de sílice utilizado en nuestro caso fue el Tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 98% de pureza) [19]. El tiempo aproximado que duró el goteo fue de 40 min con agitación constante. Al terminar el goteo se mantuvo el autoclave con agitación lenta, se tapó y se dejó 20 horas a T_1 . Después de este tiempo se retira la agitación y la temperatura se cambia a la T_2 deseada y se mantiene por un tiempo de maduración (t). Las condiciones de preparación de sólidos SBA-15 utilizados en el presente trabajo se presentan en la Tabla 4.1.

Ya transcurrido este periodo se filtró el sólido blanco obtenido enjuagándolo con abundante agua. El último paso en la síntesis fue la calcinación del material la cual se llevó a cabo en una mufla con una velocidad de calentamiento de 0.8 °C por minuto, al alcanzar los 300 °C se dejó durante 30 min y después aumentó la temperatura a 550°C permaneciendo así durante 6 horas.

No	Muestra	T ₁ °C	T ₂ °C	T (h)
1	M1	35	60	24
2	M2	35	60	48
3	M3	35	80	24
4	M4	35	80	48
5	M5	60	60	24
6	M6	60	60	48
7	M7	60	80	24
8	M8	60	80	48
9	M9	35	100	48

Tabla 4.1. Condiciones experimentales para la preparación del soporte.

4.2 Preparación de catalizadores

Los catalizadores fueron preparados mediante el método de impregnación incipiente. Para preparar el catalizador fue necesario determinar previamente el volumen de impregnación.

4.2.1 Determinación del volumen de impregnación

Este método es utilizado para conocer el volumen de agua necesario para humedecer el soporte. Esto se realizó goteando poco a poco el agua sobre el soporte (1 g) mezclando fuertemente, procurando no dejar seca ninguna parte del sólido hasta llegar al punto en el cual el sólido se encontraba humedecido uniformemente, sin llegar a presentar excesos de agua aislados. La cantidad de agua agregada, expresada en mL por g de sólido, fue igual al volumen de impregnación utilizado para preparar el catalizador con base en este soporte.

4.2.2 Impregnación incipiente

La preparación del catalizador se hizo mediante la técnica de impregnación incipiente, en nuestro caso se pudo depositar al mismo tiempo la fase activa (Mo), el promotor (Ni) y el aditivo (P) que permitirá una mejor dispersión de ambos en el soporte. En todos los casos se prepararon los catalizadores con 12% en peso de MoO_3 , 3% en peso de NiO y 2% en peso de P_2O_5 . Los metales se obtuvieron a partir de soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HMA, 99.0% de pureza, Merck), nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NN, 99.0% de pureza, Aldrich) y ácido fosfórico (H_3PO_4 , 98% de pureza, Merck). Después de impregnar los metales, los catalizadores fueron secados a 100°C por 24h y calcinados a 500°C por 4h.

Antes de la prueba de actividad catalítica, el catalizador fue sulfurado ex-situ en un reactor en forma de "U" con un plato poroso. Para ello se colocaron 0.15 g del catalizador sobre el plato, se puso dentro de un horno y se pasó un flujo constante de 10 mL/min de una mezcla al 15% en volumen de H_2S y H_2 a través del reactor, la temperatura del horno aumentó hasta llegar a 400°C permaneciendo a esta temperatura durante 4h.

4.3 Reacción de HDS de DBT

Para llevar a cabo la reacción se utilizó el catalizador sulfurado y 40 mL de una solución con una concentración de 1.5% en peso de DBT (98% de pureza, Fluka) (0.26% en peso de S) en hexadecano (99% de pureza, Aldrich). Ambos son colocados dentro de un reactor marca Parr modelo 4561, una vez cerrado el reactor se elimina el aire contenido en él y se presuriza a 700 psig con H_2 . Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

Velocidad de agitación constante: 1000 rpm

Temperatura : 300°C

Presión : 1000 psig \approx 68 atm

La reacción se llevó a cabo a estas condiciones por un tiempo de 8 horas, periodo en el cual se toman muestras del reactor cada hora. Las muestras extraídas son analizadas en un cromatógrafo de gases con inyección automática marca Agilent 6890GC. El cromatógrafo nos brinda información acerca de la conversión del DBT, así como el porcentaje de los demás productos que se encuentran presentes en cada momento de la reacción.

Las condiciones del cromatógrafo son las siguientes:

Temperatura inicial del horno: 90°C

Temperatura final del horno: 200°C

Rapidez de calentamiento del horno: 20.0°C/min

Temperatura del inyector: 180°C

Temperatura del detector: 225°C

Flujo de aire: 400 mL/min

Flujo de N₂: 14.0 mL/min

Flujo de H₂: 40.0 mL/min

Flujo de Helio: 1.0 mL/min

Presión de la columna: 150.0 kPa

4.4 Métodos de caracterización empleados

4.4.1 Fisisorción de Nitrógeno

Este método nos proporciona información acerca de las propiedades texturales de los soportes y los catalizadores: área específica (S_g), volumen de poro (V_p), área de microporo (S_μ), volumen de microporo (V_μ), diámetro de poro (D_p) etc.

En la superficie de los sólidos se pueden presentar dos tipos de adsorción: la adsorción física (Fisisorción) y la adsorción química (Quimisorción). En el caso de la adsorción física las fuerzas que atraen las moléculas del fluido a la superficie del sólido son de Van der Waals (débiles), la naturaleza de la superficie no es importante, es decir, cualquier sólido puede ser el adsorbente y la sustancias adsorbidas (adsorbato), en general, son gases a muy bajas temperaturas. En la fisisorción la adsorción no se limita a una capa monomolecular en la superficie del sólido [13], sino se forman capas adsorbidas múltiples.

En la quimisorción las fuerzas de atracción involucradas son mucho más potentes que en la fisisorción, en este caso las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie [20]. Además, la magnitud de esta adsorción no excede de manera considerable a una capa monomolecular. Este tipo de adsorción se lleva a cabo generalmente a altas temperaturas.

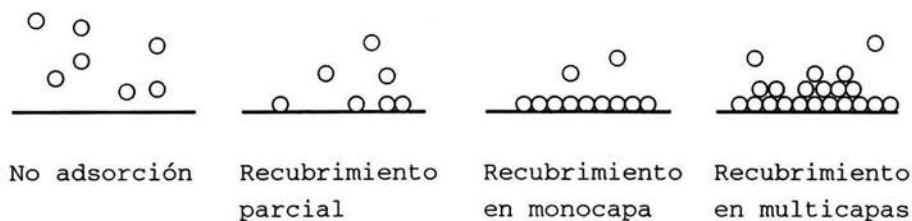


Fig. 4.1 Representación de diferentes casos de adsorción.

Debido a que la fisisorción se lleva a cabo con gases a muy bajas temperaturas, el N_2 es un buen candidato para llevar a cabo la adsorción física sobre un sólido a temperatura de N_2 líquido (-196°C). El valor de la monocapa formada se puede calcular a partir de los datos obtenidos utilizando el método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET) [21], lo que permite determinar el área específica del sólido (S_g).

Experimentalmente se han encontrado varios tipos de isothermas de adsorción las cuales fueron clasificadas en 6 tipos. La isoterma de adsorción del tipo IV es una isoterma característica de los materiales mesoporosos (Fig. 4.2) [22].

V.ads.

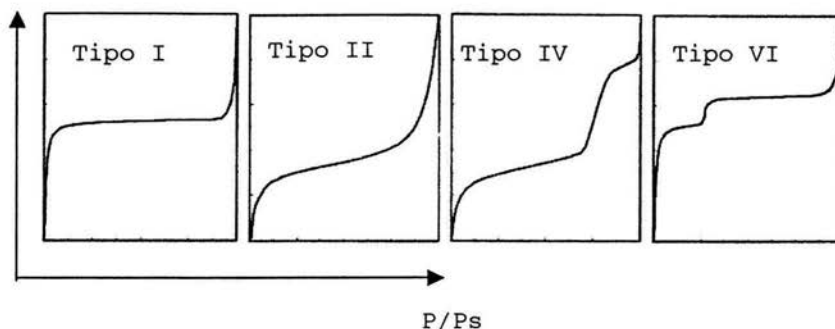


Fig. 4.2 Isothermas típicas obtenidas por fisisorción de N_2 .

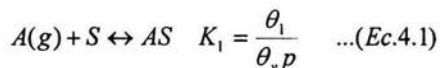
La fisisorción se llevó a cabo en el equipo ASAP 2000 de Micromeritics.

- En la primera etapa se realiza el pretratamiento de cada muestra a medir para eliminar gases y agua que pudieran estar adsorbidas en la muestra. El pretratamiento se realiza a una temperatura de 270°C a vacío (presión de $\approx 10^{-4}$ Torr).
- En la segunda etapa se inyecta N_2 a una presión determinada, menor a la atmosférica, se espera hasta llegar al equilibrio y se determina la cantidad de N_2 fisisorbido. De esta manera se obtienen los puntos de la isoterma, al aumentar la presión se van obteniendo los puntos de la isoterma de adsorción y al disminuirla se obtienen los puntos de la isoterma de desorción.

2.4.1.a Determinación del área específica

El área específica de un sólido es el área (m²) calculada por 1 g de sólido. Es una característica muy importante para los materiales catalíticos ya que es en la superficie del catalizador donde se llevan a cabo los procesos catalíticos.

El método utilizado para calcular el área específica es el propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET) [18,19]. Ellos dieron por sentado que la primera etapa de la adsorción es:



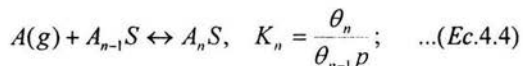
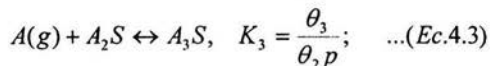
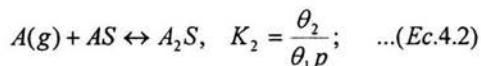
En donde: K_1 = Constante de equilibrio de formación de la primera capa

θ_1 = Fracción de sitios de la superficie cubiertos por una sola molécula

θ_v = Fracción de sitios vacíos

p = Presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas

Tomando en cuenta que las moléculas adsorbidas se acomodan una sobre otra para formar multicapas, se puede interpretar este hecho como una secuencia de reacciones químicas, cada una con su propia constante de equilibrio:



A_nS = Un sitio en la superficie que contiene "n" moléculas de A, una sobre otra.

θ_i = Fracción de sitios en los que la pila de moléculas A tiene i capas

K_i = Constante de equilibrio de la formación de la capa i adsorbida

La interacción entre la primera molécula A y el sitio de la superficie es única, dependiendo de la naturaleza particular de A y de la superficie. Sin embargo, cuando la segunda molécula de A se coloca sobre la primera, la interacción no puede ser muy diferente de la existente entre las dos moléculas A en el líquido; lo mismo es cierto para la interacción entre la tercera molécula adsorbida y la segunda. Todos estos procesos, excepto el primero, pueden considerarse equivalentes a la licuefacción, por lo que deben tener la misma constante de equilibrio. Por lo tanto en el método BET se supone que:

$$K_2=K_3=K_4\dots=K_n=K \dots(Ec.4.5)$$

K = Constante de equilibrio para la reacción $N_2(g) \leftrightarrow N_2(liq)$,
Entonces,

$$K = \frac{1}{P_0} \dots(Ec.4.6)$$

P_0 = Presión de saturación del gas

Utilizando las condiciones de equilibrio se puede calcular los valores de las θ_i , obteniendo:

$$\theta_2 = \theta_1 KP \quad \dots(Ec.4.7)$$

$$\theta_3 = \theta_2 KP \quad \dots(Ec.4.8)$$

$$\theta_n = \theta_{n-1} K \quad \dots(Ec.4.9)$$

Combinando las ecuaciones (4.7 y 4.8), se tiene $\theta_3 = \theta_1(KP)^2$. Al repetir esta operación se tiene que:

$$\theta_i = \theta_1(KP)^{i-1} \quad \dots(Ec.4.10)$$

La suma de todas estas fracciones debe ser igual a uno:

$$1 = \theta_v + \sum_{i=1} \theta_i = \theta_v + \sum_i \theta_1(KP)^{i-1} \quad \dots(Ec.4.11)$$

Si utilizamos por un momento a $KP = x$ la ecuación anterior se convierte en:

$$1 = \theta_v + \theta_1(1+x+x^2+x^3+\dots) \quad \dots(Ec.4.12)$$

si ahora se supone que el proceso continúa indefinidamente, entonces $n \rightarrow \infty$ y esta serie no es mas que el desarrollo de la serie $1/(1-x) = 1+x+x^2+\dots$. Por lo tanto,

$$1 = \theta_v + \frac{\theta_1}{1-KP} \quad \dots(Ec.4.13)$$

Si se utiliza la condición de equilibrio en la primera adsorción se encuentra que:

$$\theta_v = \frac{\theta_1}{K_1 P} \quad \dots(\text{Ec.4.14})$$

Ahora definiendo una nueva constante $c = K_1/K$, entonces la ecuación (4.14) resulta

$$1 = \theta_1 \left(\frac{1}{cKP} + \frac{1}{1-KP} \right) \quad \dots(\text{ec.4.15})$$

$$\theta_1 = \frac{cKP(1-KP)}{1+(c-1)KP} \quad \dots(\text{Ec.4.16})$$

Si N es el número total de moléculas adsorbidas por unidad de masa de adsorbente y c_s el número total de sitios en la superficie por unidad de masa, entonces, $c_s \theta_1$ es el número de sitios que contienen una molécula, $c_s \theta_2$ es el número de sitios que contienen dos moléculas y así sucesivamente. Por lo tanto, el número total de moléculas adsorbidas en la superficie sería dada por:

$$N = c_s(\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots) = c_s \sum_i i \theta_i \quad \dots(\text{Ec.4.17})$$

De la Ec.4.10, se tiene $\theta_i = \theta_1 x^{i-1}$, lo cual transforma a N en

$$N = c_s \theta_1 \sum_{i=0}^{\infty} i KP^{i-1} = c_s \theta_1 (1 + 2KP + 3KP^2 + \dots) \quad \dots(\text{Ec.4.18})$$

Esta serie nueva $(1+2x+3x^2+\dots)$ es la derivada de la serie anterior:

$$1+2x+3x^2+\dots = \frac{d}{dx}(1+x+x^2+x^3+\dots) \quad \dots(\text{Ec.4.19})$$

$$= \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1-x} \right) = \frac{1}{(1-x)^2} \quad \dots(\text{Ec.4.20})$$

Utilizando esta derivada en la expresión de N se tiene

$$N = \frac{c_s \theta_1}{(1-KP)^2} \quad \dots(\text{Ec.4.21})$$

Si la superficie estuviera completamente cubierta con una monocapa, entonces se adsorberían N_m moléculas; $N_m = c_s$ y

$$N = \frac{N_m \theta_1}{(1-KP)^2} \quad \dots(\text{Ec.4.22})$$

Utilizando el valor de θ_1 de la ecuación (Ec.4.15), la ecuación Ec.4.22 se convierte en

$$N = \frac{N_m c K P}{(1-KP)[1+(c-1)KP]} \quad \dots(\text{Ec.4.23})$$

La cantidad adsorbida se presenta generalmente como el volumen de gas adsorbido, medido a condiciones estandar de temperatura y presión (STP). El volumen es proporcional a N , de forma que $N/N_m = v/v_m$ o como

$$v = \frac{v_m c K P}{(1-KP)[1+(c-1)KP]} \quad \dots(\text{Ec.4.24})$$

Como sabemos que $K = 1/P_0$, se obtiene la ecuación de BET

$$v = \frac{v_m c P}{(P_0 - P)[1+(c-1)(P/P_0)]} \quad \dots(\text{Ec.4.25})$$

El volumen v , se mide como función de P . A partir de los datos se puede obtener el valor de v_m y c . Para lograr esto con mayor exactitud se utiliza la forma lineal de la ecuación de BET, la cual se obtiene al multiplicar ambos miembros de la ecuación anterior por $(P_0 - P)/P$:

$$\frac{v(P_0 - P)}{P} = \frac{v_m c}{1 + (c-1)(P/P_0)} \quad \dots(Ec.4.26)$$

y al sacar el recíproco de esta ecuación

$$\frac{P/P_0}{P_0(1 - P/P_0)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c} (P/P_0) \quad \dots(Ec.4.27)$$

A partir de esta ecuación se gráfica la forma lineal de la ecuación de BET en la región comprendida de 0.04 a 0.3 de la presión relativa. Para obtener los valores de v_m y c se determina la pendiente (m) y la intersección (b), siendo:

$$b = \frac{1}{v_m c} \quad \dots(Ec.4.28)$$

$$m = \frac{c-1}{v_m c} \quad \dots(Ec.4.29)$$

v_m = Volumen de N_2 que forma una monocapa

sería igual a $\frac{1}{m+b}$

El área específica puede ser calculada conociendo el valor de v_m y el área promedio que ocupa una molécula de N_2 adsorbida, para esto se utiliza la ecuación:

$$S = \frac{\sigma N_a v_m}{v} \quad \dots(\text{Ec.4.30})$$

En donde:

σ = Área transversal de la molécula de nitrógeno (16.2×10^{-20} m²/molécula)

S = Área específica (m²/g)

N_a = Número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol)

v_m = Volumen de N_2 que forma una monocapa (mL/g)

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

Si sustituimos los valores de las variables que conocemos utilizadas en la ecuación obtenemos:

$$S = \frac{4.35}{b+m} \quad \dots(\text{Ec.4.31})$$

Donde:

S = Área específica

b = ordenada al origen de la parte lineal de la ecuación de BET

m = pendiente de la parte lineal de la ecuación de BET

2.4.1.b Distribución de volumen de poro

Es de primordial importancia conocer el tamaño de poro que tiene un soporte o un catalizador, ya que esta característica está relacionada con los procesos difusivos de los reactantes al interior de ellos. Esta información, así como la proporción relativa de poros de diferentes tamaños, se puede obtener a partir de una distribución de volumen de poro.

Este calculo se realiza a partir del modelo Barret, Joyner y Halenda (BJH) utilizando los datos de la fisisorción de N₂. Se considera que todos los poros son cilíndricos y de la misma longitud. Además se supone que el adsorbato en equilibrio con la fase gaseosa esta retenido por el adsorbente mediante dos mecanismos: la adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar dentro de los poros. Con este modelo puede suceder que si un poro de radio r_c no está lleno completamente, entonces sus paredes están cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor t, el espacio libre que queda dentro del poro estará dado a través del radio libre r, el cual es igual a:

$$r = r_c - t \quad \dots(Ec.4.32)$$

El radio libre esta relacionado con la presión del N₂, que está en contacto con las moléculas condensadas a través de la ecuación de Kelvin, con lo cual se tiene que:

$$r_c - t = -\frac{2r\omega \cos\alpha}{RT\rho \ln(P/P_s)} \quad \dots(Ec.4.33)$$

En nuestro caso, como el adsorbato es N₂, la ecuación se reduce a

$$r_c - t = -\frac{9.53}{\ln(P/P_s)} \quad \dots(Ec.4.34)$$

Para conocer t se utiliza la relación empírica de Wheeler [23]:

$$t = 3.54 \left(\frac{-5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \dots(\text{Ec.4.35})$$

Estas dos últimas ecuaciones permiten relacionar el volumen de poro con el diámetro de poro (D), expresándolo de la forma $dV/d\log D$. La relación $dV/d\log D$ en función de D se conoce como la distribución de volumen de poros. Al tener esta información y con la ayuda de la siguiente ecuación es posible determinar el diámetro promedio de poros (D_{pp}):

$$D_{pp} = \frac{4V}{S} \quad \dots(\text{Ec.4.36})$$

En donde:

D_{pp} = Diámetro promedio de poros

V = Volumen total de poros por g de sólido

S = Área específica.

4.4.1.c Volumen total de poros

Es el volumen interno total de espacios vacíos del sólido calculado por unidad de masa [23]. Para determinar el volumen total de poros se utilizó la fisisorción de N_2 a temperatura de N_2 líquido (-196°C), tomando como el volumen total de poros la cantidad de N_2 líquido adsorbido sobre el sólido a presión relativa $P/P_0=0.98$.

4.4.2 Difracción de rayos X

La difracción es el resultado de la dispersión de la radiación producida por un arreglo regular de puntos dispersores, cuyo espaciado es aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación. Para los rayos X los átomos son los puntos dispersores, el mecanismo específico de dispersión es la interacción de un fotón de la radiación electromagnética con un electrón orbital del átomo. La estructura de los cristales es una red de difracción tridimensional.

Para que ocurra la dispersión, los haces de los rayos X dispersados por planos adyacentes del cristal deben estar en fase. Si esto no es así, ocurre una interferencia destructiva de las ondas y no se observa nada. La diferencia en la longitud de la trayectoria entre los haces de rayos X adyacentes es un número (n), de longitud de onda (λ) de radiación [24]. La relación que demuestra esta condición es la Ley de Bragg (Fig. 4.3):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \dots(\text{Ec.4.37})$$

En donde; d = espacio entre los planos adyacentes

θ = ángulo de dispersión

El ángulo medido experimentalmente es el 2θ conocido como ángulo de difracción.

La magnitud del espacio entre los planos es una función directa de los índices de Miller para el plano [23]. Para un sistema cúbico la relación es simple, el espacio entre los planos hkl adyacentes es:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \dots(\text{Ec.4.38})$$

Donde a = longitud de la arista de la celda unitaria

Para formas más complicadas de la celda unitaria la relación se vuelve más compleja. Por ejemplo para el caso de un sistema hexagonal la relación es:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2(a^2/c^2)}} \quad \dots(\text{Ec.4.39})$$

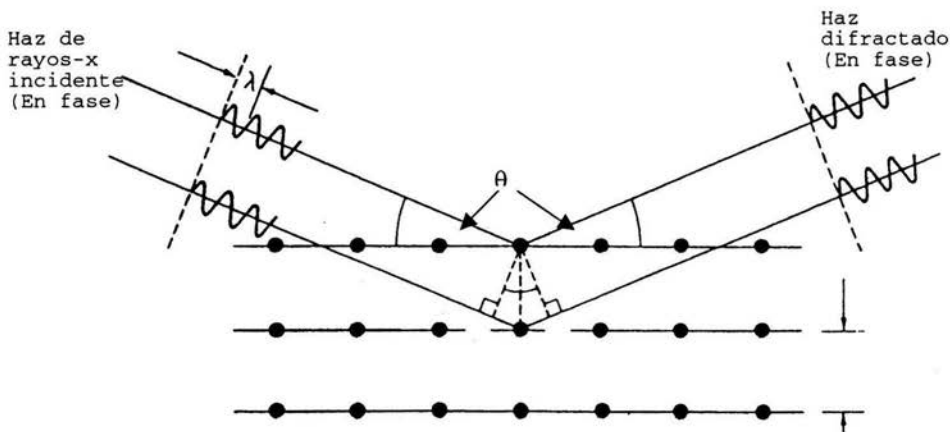


Fig. 4.3 Esquema de la geometría para la difracción de rayos X.

El patrón de difracción para una muestra en polvo esta compuesta por una serie de picos, cada pico representa una solución a la Ley de Bragg. Debido a que el polvo consiste de muchos graños pequeños de cristal orientados aleatoriamente, se utiliza una radiación con una sola longitud de onda para hacer que el número de picos de difracción que aparecen en el patrón, sea un valor pequeño y trabajable. La intensidad del haz difractado se monitorea electrónicamente mediante un detector de radiación movido mecánicamente.

La identificación de las especies presentes en una muestra a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de las líneas (en términos de 2θ) y en sus intensidades relativas (Fig. 4.4). Las intensidades de las líneas dependen del número y el tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos.

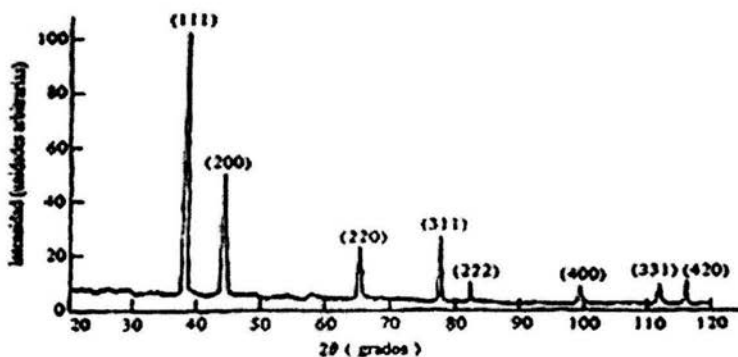


Fig. 4.4 Ejemplo de un patrón de difracción de polvos. Este patrón pertenece a una muestra de aluminio.

Para la identificación de los posibles compuestos presentes en la muestra se considera el espaciado de la segunda línea más intensa, después de la tercera y así sucesivamente. Normalmente, tres o cuatro espaciados sirven para identificar el compuesto [24]. También es posible hacer un análisis cuantitativo de mezclas de cristales, midiendo las intensidades de las líneas de difracción y comparándolas con patrones ya determinados, que se encuentran en las tablas de JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). El difractor utilizado para la caracterización de polvos para nuestros materiales fue un equipo Siemens D5000 $K\alpha$ Cu, con filtro de Ni, detector de centelleos y con una longitud de onda de rayos-X $\lambda=1.5406\text{\AA}$. Para el análisis de ángulos bajos se utilizó un difractor RX Bruker D8 Advance, configuración θ - θ .

4.4.3 Microscopia electrónica de transmisión

Un microscopio electrónico de transmisión es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto. La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas [25]. Las partes principales de un microscopio electrónico son:

-
- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.
 - Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
 - Sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
 - Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
 - Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe prepararse una capa fina de la muestra, no mayor de un par de miles de ángstroms. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces [24,26].

El microscopio utilizado para observar la morfología de nuestro soporte fue marca JEOL tipo MET JEM-2010, con resolución de punto a punto de 1.9Å.

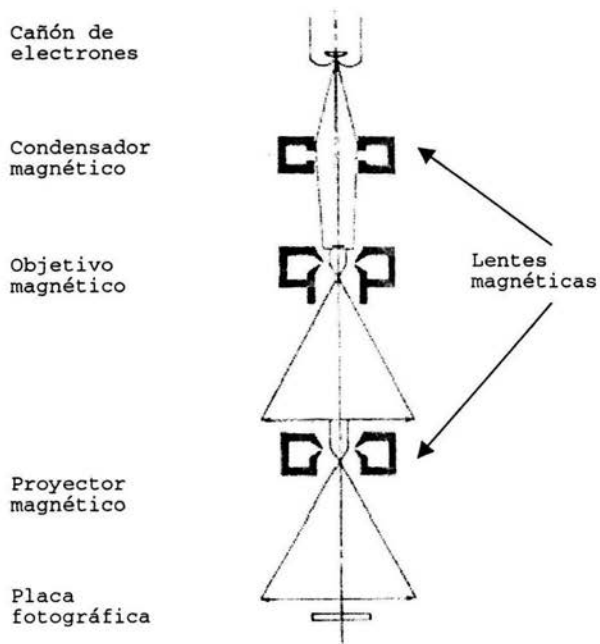


Fig. 4.5 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

4.4.4 Espectroscopia de resonancia magnética de ^{29}Si (^{29}Si MAS NMR)

Se sabe que los métodos espectroscópicos parten del hecho de que los materiales a ciertas condiciones emiten o absorben energía. Los espectros representan la intensidad de absorción o emisión en función de la energía [27].

La espectroscopia (NMR) brinda un espectro con el cual es posible conocer que tipo de átomos se encuentran unidos en el material, el tipo de átomos vecinos, etc. Esto es posible a partir de la posición e intensidad que presentan los picos del espectro. Dentro de esta área hay una técnica conocida como MAS (Magic Angle Spinning), la cual cuando es aplicada a silicatos cristalinos proporciona un espectro que muestra picos en posiciones específicas, los cuales dependen del tipo de anión silicato.

Es posible identificar en estos espectros desde tetraedros aislados de SiO_4 , hasta tetraedros de SiO_4 , unidos por sus esquinas, ya sea a uno, dos, tres o cuatro tetraedros de la misma especie. Regularmente a cada silicón (SiO_4 tetraédrico) se le es asignado un valor Q_x , en el cual "x" representa el número de uniones que presenta el tetraedro con otro. Es decir, hay desde un valor Q_0 en el cual el tetraedro se encuentra aislado, hasta un Q_4 , en el que el tetraedro comparte sus cuatro esquinas.

La posición de los picos depende del valor de Q_x y también de la estructura del material. Además la intensidad de los picos es proporcional al número de átomos de silicio de un cierto tipo [28].

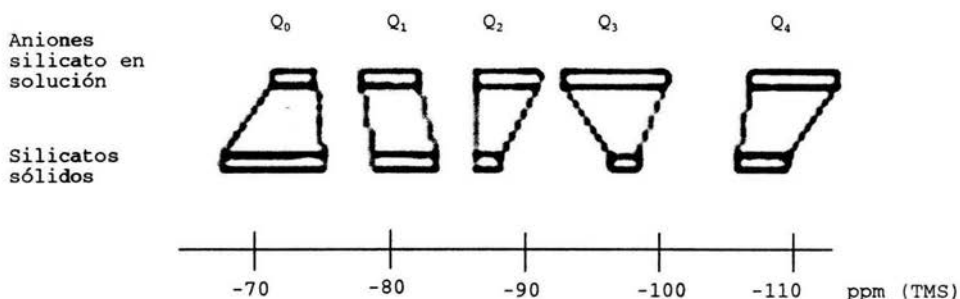


Fig.4.6 Valores de desplazamiento químico de ^{29}Si de diferentes especies de silicio en solución y en estado sólido.

El equipo utilizado para llevar a cabo este análisis fue un espectrómetro Bruker ASX300, utilizando sílice MQ8 (estructura cúbica con aristas de silicio) como referencia. Se utiliza una frecuencia de 59.62 MHz con una velocidad de giro de 6 kHz y una duración de pulso de 3 μs , el análisis se lleva a cabo a 25°C.

2.5 Diseño experimental

Para poder realizar un diseño experimental debe considerarse el número de parámetros que se van a variar dentro de la experimentación, en nuestro caso decidimos variar 3. Un diseño experimental permite conocer que tanto repercute la variación de alguno de los parámetros experimentales sobre el producto final, cual de ellos es el que más influye y además permite predecir el comportamiento de las características del material a través de un análisis estadístico.

Para realizar un sencillo diseño experimental que permita ser estudiado estadísticamente debe considerarse la relación $2^n = e$. En donde n es el número de parámetros variados y e es el número de experimentos a realizarse. El diseño realizado fue de 2^3 (3 factores a 2 niveles), para el que fue necesario preparar 8 muestras de SBA-15. El análisis estadístico se realizó con la ayuda del programa Statgraphics 4.0.

V

RESULTADOS

5.1 Efecto de las condiciones de síntesis

Comenzaremos con la exhibición de los resultados obtenidos en la labor de investigación experimental, analizando en primera instancia los resultados obtenidos al sintetizar los materiales SBA-15.

La primera muestra de SBA-15 fue sintetizada a las siguientes condiciones: $T_1 = 35^\circ\text{C}$, $T_2 = 80^\circ\text{C}$, $t = 24\text{h}$. Las características texturales y espesor de pared de esta muestra se presentan en la Tabla 5.1.

Muestra	Sg (m^2/g)	S μ (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	V μ (cm^3/g)	Dp (Å)	δ (Å)
M3	855	154	0.978	0.061	84	24

Tabla 5.1 Propiedades texturales de la muestra 1, obtenidas por la fisisorción de N_2 .

Se observa que el área específica y el volumen total de poros son grandes (del mismo orden que se observa para los materiales MCM-41). Sin embargo, el diámetro de poro del material SBA-15 es significativamente mayor que el de MCM-41 (84 Å vs 25 Å). Adicionalmente, se observa la presencia de microporosidad en el SBA-15. Los microporos representan 18% del área total y 6% del volumen de poros.

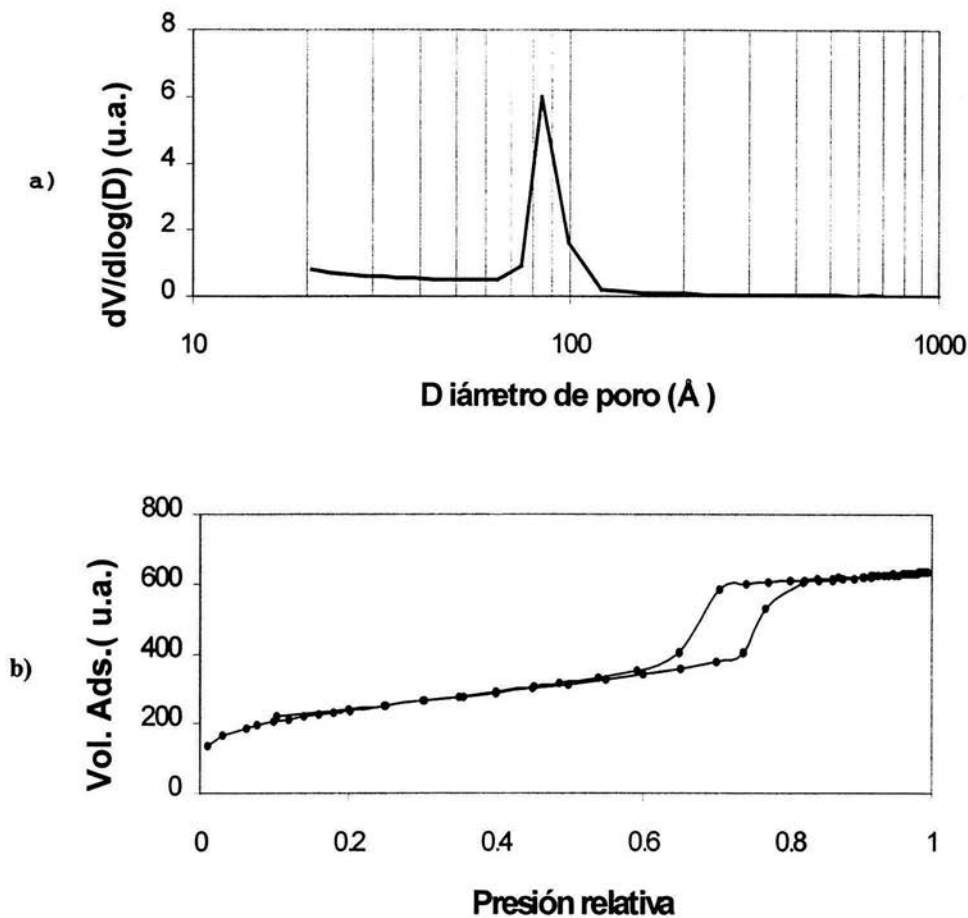


Fig. 5.1 a) Distribución de diámetro de poro, b) isoterma de adsorción-desorción de N_2 , para la muestra M3.

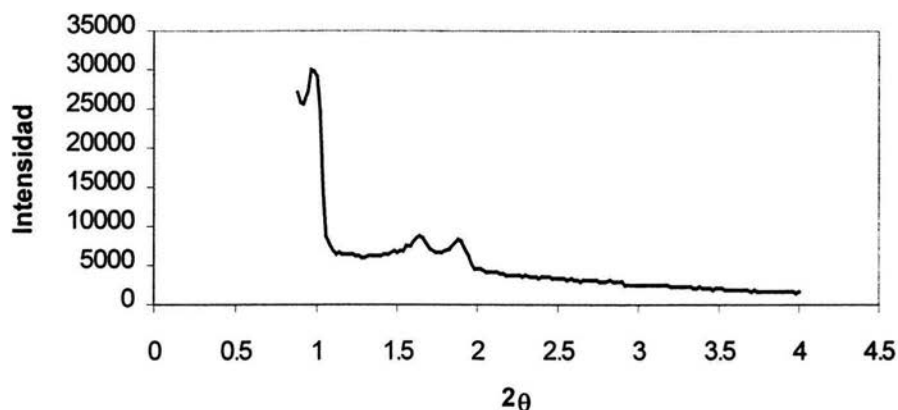


Fig. 5.2 Patrón de difracción de rayos X de ángulos bajos para la muestra M3.

En la Fig. 5.1 se muestran los gráficos obtenidos por el método de fisisorción de N_2 . Se observa que la distribución de poros es uniforme con el diámetro de poro de 84 Å, propiedad característica del SBA-15. La isoterma mostrada también es la típica que presenta el material SBA-15 [29]. Además el patrón de difracción de rayos X de la Fig. 5.2 muestra tres picos, el más intenso localizado alrededor de 1° (2θ) y otros dos picos menos intensos alrededor de 1.6 y 1.8 de la escala 2θ . Estos picos son los representativos de una estructura hexagonal de SBA-15 y normalmente se atribuyen a las reflexiones (100), (110) y (200), respectivamente.

Los resultados obtenidos por fisisorción de N_2 y DR-X de ángulos bajos permiten concluir que efectivamente el material obtenido en la síntesis es el SBA-15 [30]

Para reforzar la información obtenida por los dos métodos antes descritos, mostraremos los resultados obtenidos por microscopia electrónica de transmisión (Fig 5.3). En estas fotografías es posible observar la morfología de la partícula del soporte M3, así como el arreglo hexagonal de sus poros cilíndricos [26].

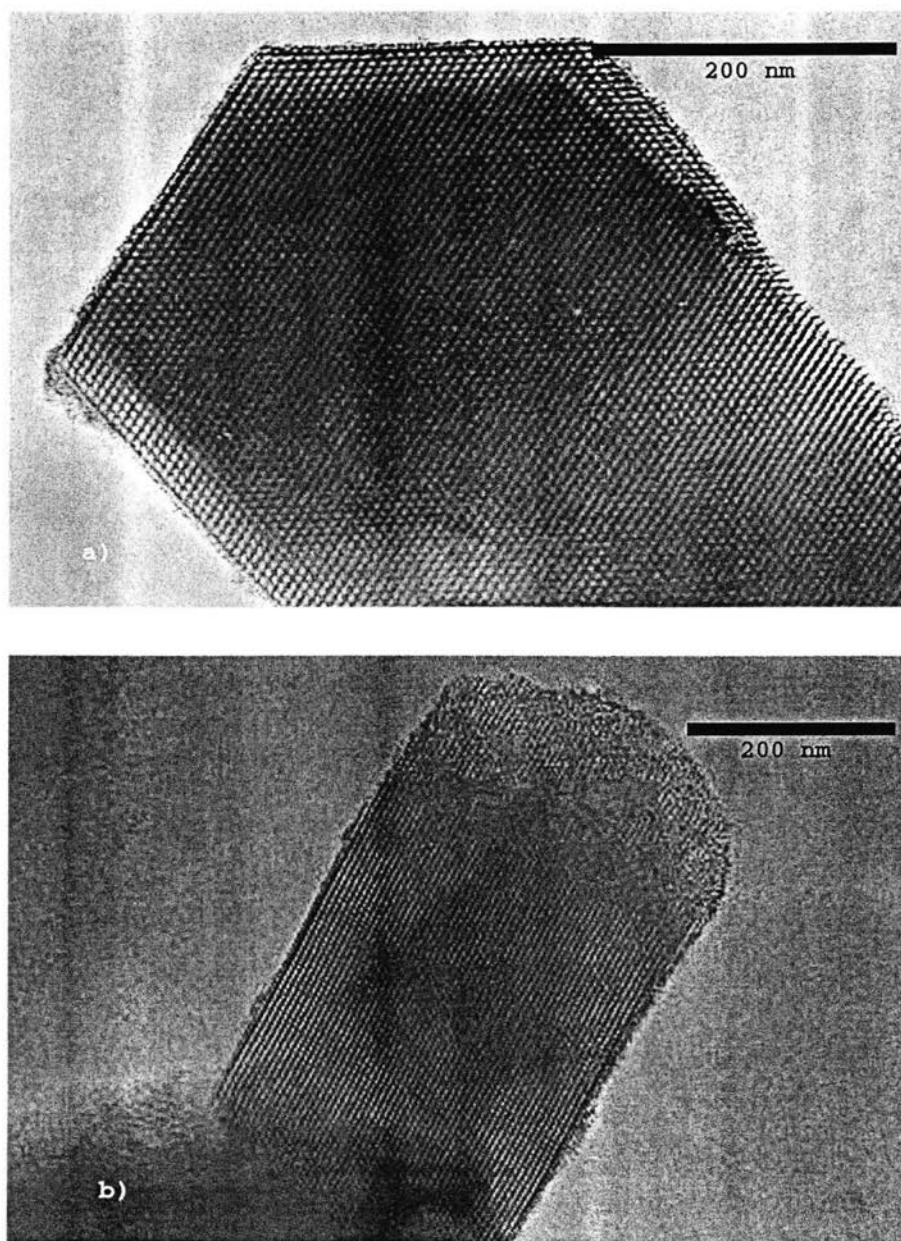


Fig. 5.3 Micrografías del material SBA-15. Haz de electrones paralelo (a) y perpendicular (b) a la dirección de los poros.

A continuación se presentan los resultados que se obtuvieron al variar las condiciones de síntesis del material SBA-15. Como se mencionó en nuestros objetivos los parámetros variados durante la síntesis del soporte fueron T_1 (Temperatura de síntesis), T_2 (Temperatura de envejecimiento) y t (tiempo de envejecimiento).

5.1.1 Efecto de la variación de la temperatura de síntesis (T_1)

En la Tabla 5.2 se presentan los resultados obtenidos de la técnica de fisisorción de N_2 para dos muestras preparadas variando la temperatura de síntesis de 35°C (M3) a 60°C (M7). Los demás condiciones de preparación se mantuvieron iguales $T_2 = 80^\circ\text{C}$; $t = 24\text{h}$, caso (a).

Muestra	T_1 (°C)	Sg (m ² /g)	$S\mu$ (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	$V\mu$ (cm ³ /g)	Dp (Å)	δ (Å)
M3	35	855	154	0.978	0.061	84	24
M7	60	897	151	1.233	0.059	98	20

Tabla 5.2 Datos de Fisisorción de N_2 para M3 y M7.

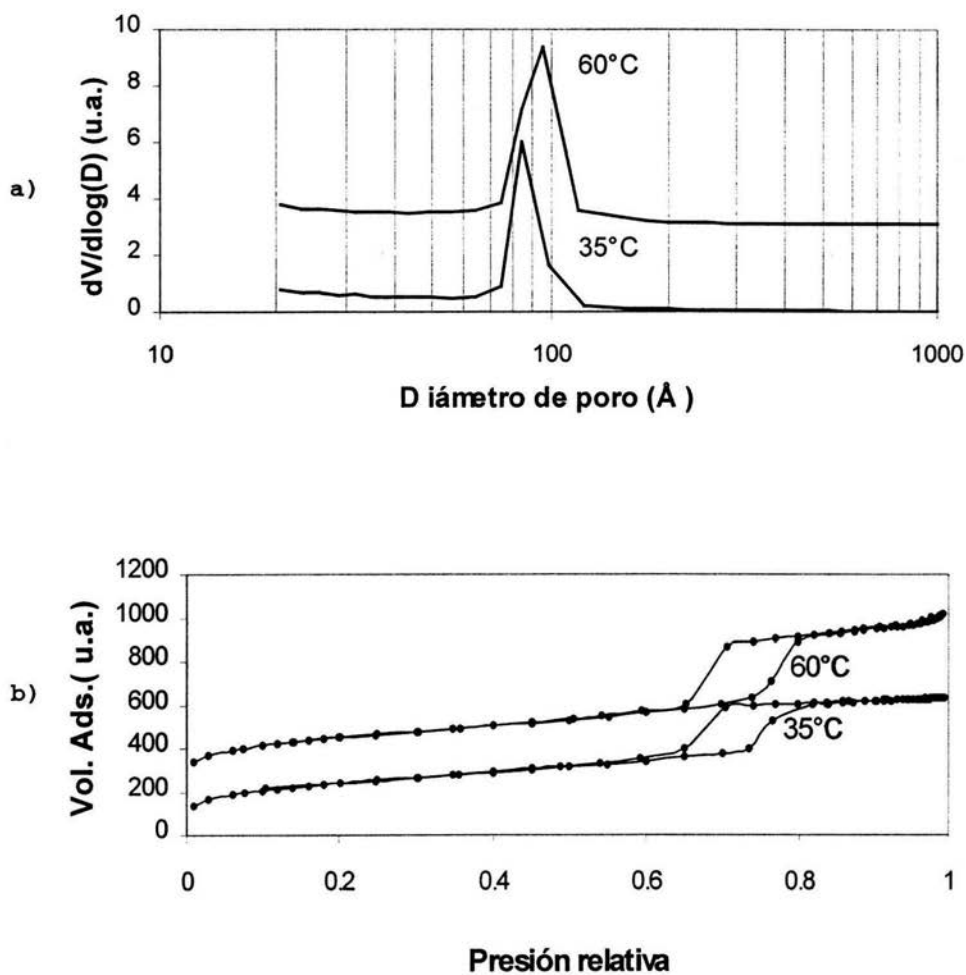


Fig. 5.4 a) Distribución de diámetro de poro (DDP), b) isothermas de adsorción/desorción de N_2 de las muestras M3 y M7.

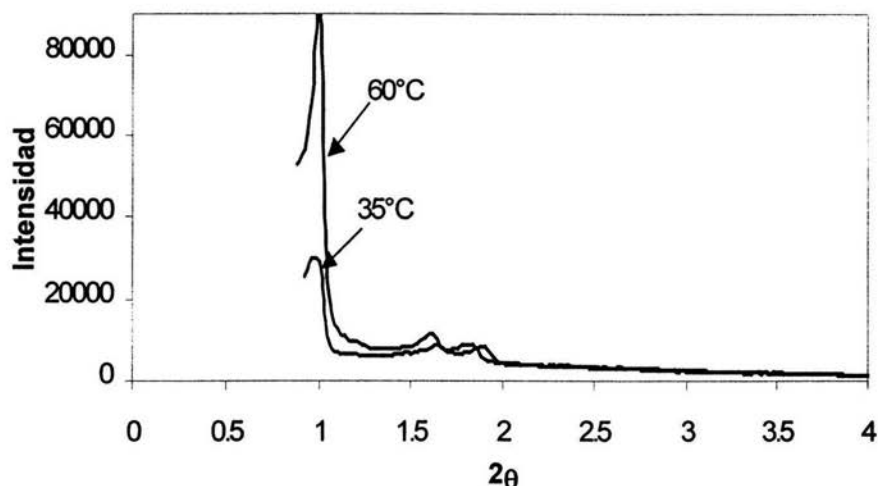


Fig. 5.5 Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos para las muestras M3 y M7.

En la Tabla 5.2 podemos observar que hay variaciones en las propiedades texturales, al aumentar la T_1 de 35°C a 60°C. Así, el área específica del material aumenta aproximadamente un 5%, el volumen de poro también aumenta un 26% y de igual forma en el diámetro de poro se nota un importante aumento de un 17%. En cambio las propiedades texturales debidas a la presencia de microporos muestran disminuciones: el área de microporo disminuye un 3% y el volumen de microporo disminuye 4%. Además, el crecimiento observado del diámetro de poro resultó en una disminución significativa (16%) del espesor de pared del material M7.

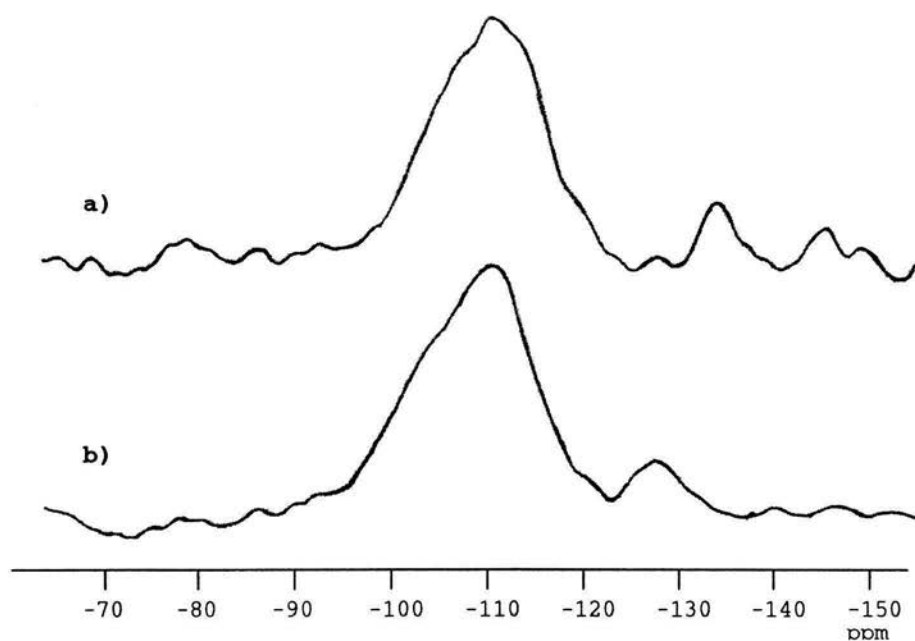


Fig. 5.6 Espectros ^{29}Si MAS NMR. a) M3 ($T_1=35^\circ\text{C}$), b) M7 ($T_1=60^\circ\text{C}$).

En la Fig. 5.4 se observa claramente el aumento del diámetro de poro con el incremento de T_1 . Las isoterma que se observan en ambos casos son de la forma típica que presenta el material SBA-15, mostrando un ligero corrimiento hacia la derecha de la isoterma que pertenece al material sintetizado a mayor T_1 (60°C), corroborando así el cambio en el tamaño de poros presentes en el material [16].

La caracterización realizada con la difracción de rayos-X muestra que efectivamente ambos materiales presentan el arreglo de poros hexagonal, ya que los picos que muestran ambos espectros (Fig. 5.5) son los característicos de los materiales con estructura hexagonal.

Los espectros de la Fig. 5.6 muestran que ambos materiales presentan un arreglo estructural compuesto por silicios de tipo Q_3 (región -100 ppm) y Q_4 (región -110 ppm), siendo el tipo Q_4 el más abundante. Además, se observa que al aumentar la temperatura de síntesis de 35 a 60°C, la relación Q_3/Q_4 cambia de 0.4 a 0.5, lo que indica el aumento de la proporción de las especies de silicio relacionadas con 1 OH (especies Q_3).

En el segundo caso se realizó la comparación de dos muestras (M1 y M5) preparadas a T_1 de 35 y 60°C, manteniendo $T_2 = 60^\circ\text{C}$ y $t = 24\text{h}$, caso (b)

Muestras	T_1 (°C)	Sg (m ² /g)	S μ (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	V μ (cm ³ /g)	Dp (Å)	δ (Å)
M1	35	829	237	0.819	0.102	63	36
M5	60	887	190	1.046	0.085	80	28

Tabla 5.3 Datos obtenidos de Fisisorción de N_2 para M1 y M5.

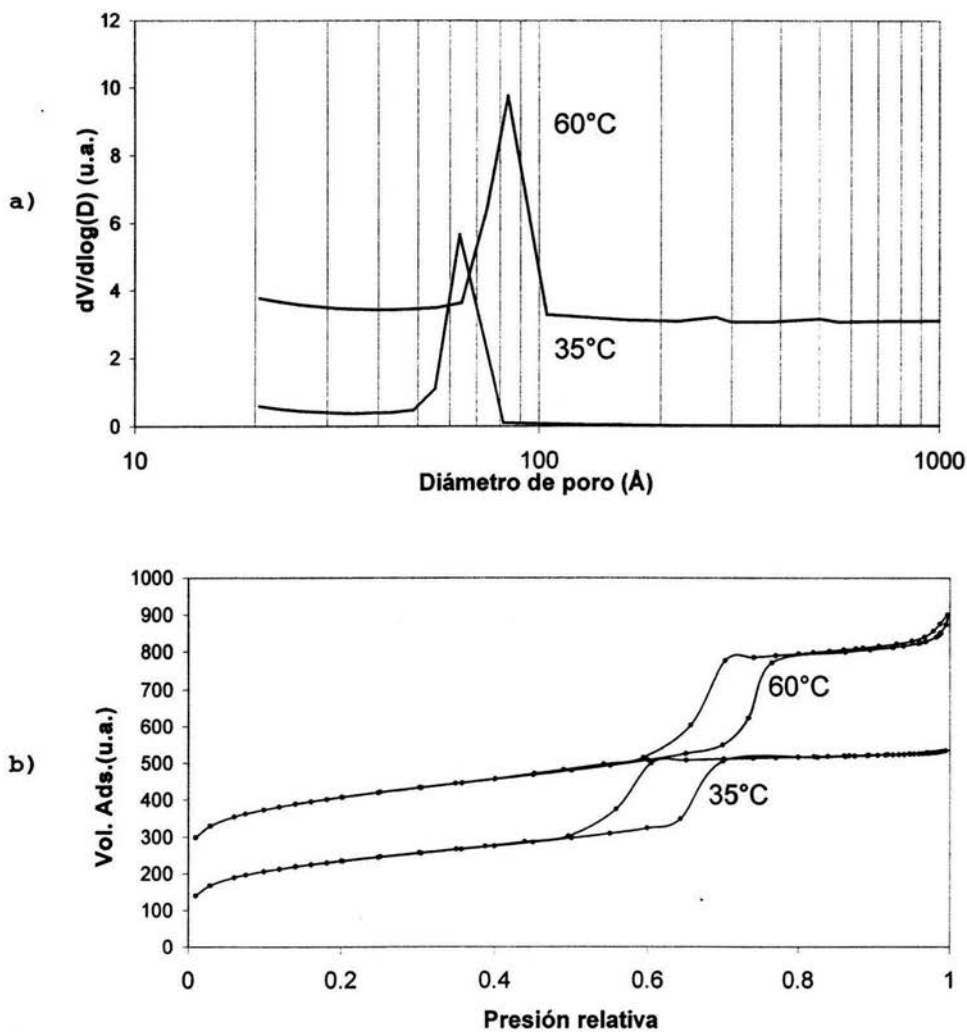


Fig. 5.7 a) Distribución de diámetro de poro, b) isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las muestras M1 y M5.

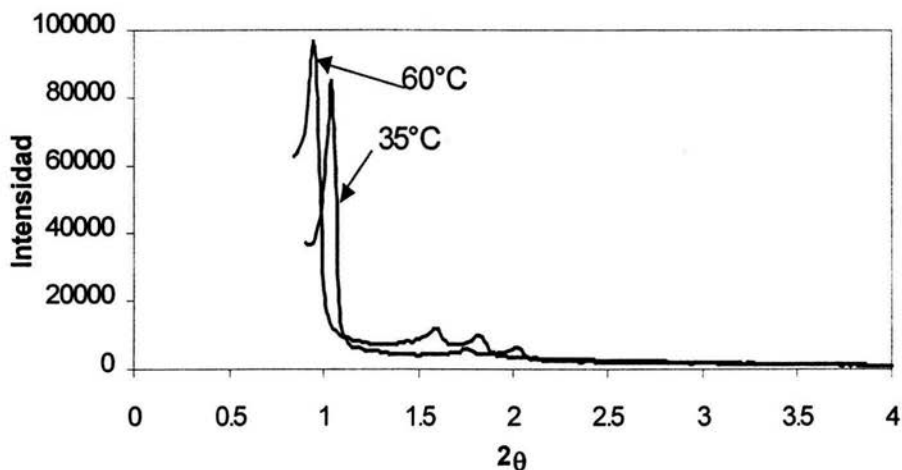


Fig. 5.8 Diffractograma de DRX de ángulos bajos para las muestras M1 y M5, caso (b) de la variación de T_1 .

En la Tabla 5.3 se muestran los datos que arrojan los materiales M1 y M5 en los que nuevamente la variación se da en la T_1 , al igual que en el caso anterior se observa que el diámetro de poro aumenta en este caso un 27%, el área aumentó 7% y el volumen creció un 28%. En cuanto a las propiedades de microporo, el área disminuyó 20% y el volumen bajó un 16%. El espesor de pared al igual que el caso anterior decreció, ahora en un 22%. En el difractograma de la Fig. 5.8 se observan los tres picos en las zonas específicas que describen a un material de estructura hexagonal.

La comparación de los resultados obtenidos al variar la temperatura de síntesis (T_1) en los dos caso (a) y (b), muestran tendencias similares: el aumento significativo del diámetro y volumen de poros, al mismo tiempo se da un ligero crecimiento del área específica y la disminución tanto de la microporosidad como del espesor de pared del poro.

5.1.2 Efecto de la variación de la temperatura de envejecimiento (T_2)

El segundo parámetro que se varió en la síntesis de SBA-15 es la temperatura a la cual el material se deja madurar por un tiempo determinado. Se prepararon tres muestras a la misma temperatura de síntesis ($T_1=35^\circ\text{C}$) pero envejecidas a diferentes temperaturas ($T_2= 60, 80$ y 100°C), manteniendo el tiempo de envejecimiento igual a 48h en todos los casos. Los resultados obtenidos para estas muestras se presentan en la Tabla 5.4.

Muestras	T_2 ($^\circ\text{C}$)	S_g (m^2/g)	S_μ (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_μ (cm^3/g)	D_p (Å)	δ (Å)
M2	60	851	173	0.892	0.070	64	34
M4	80	895	119	1.176	0.045	84	26
M9	100	709	105	1.288	0.040	98	16

Tabla 5.4 Propiedades texturales y estructurales obtenidas por fisisorción de N_2 y DRX de ángulos bajos.

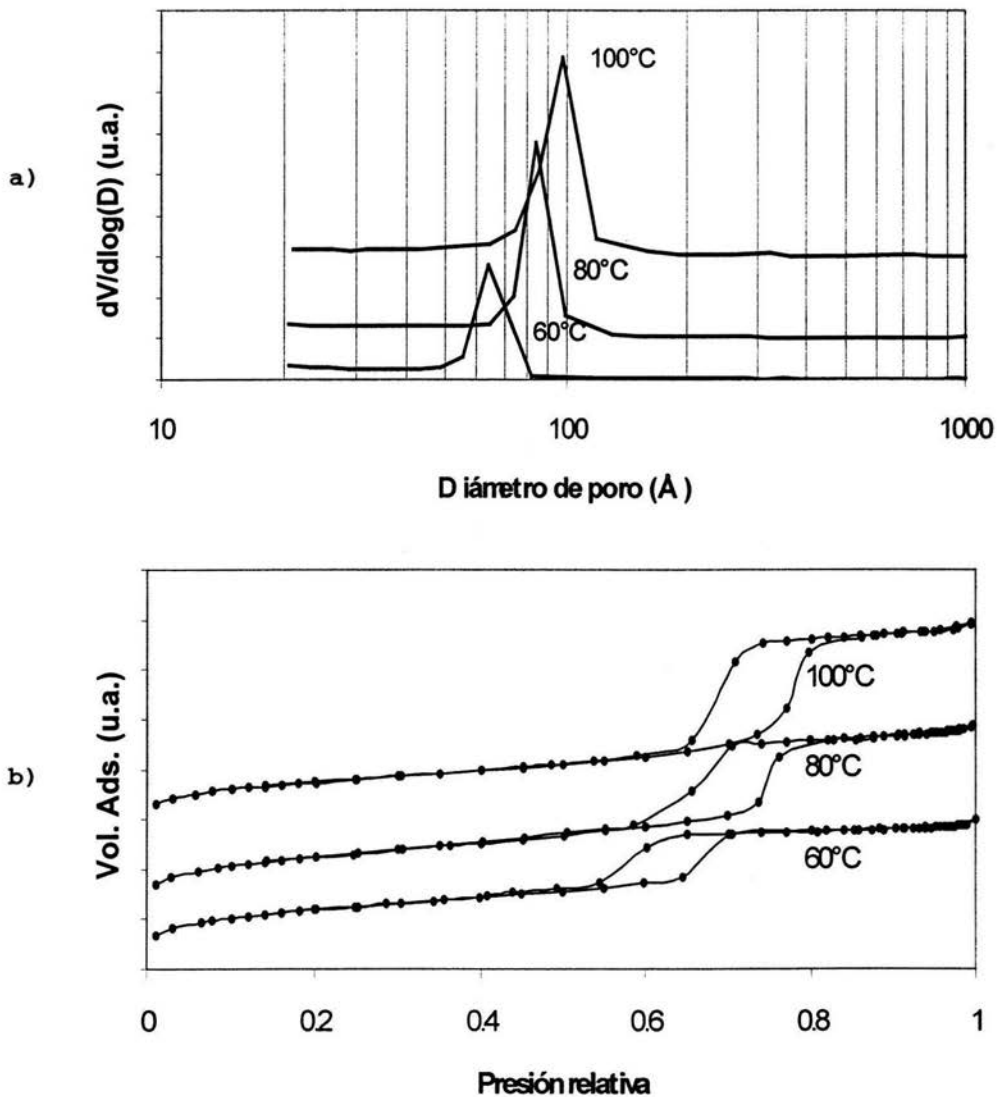


Fig. 5.9 a) Distribución de diámetro de poro, b) isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las muestras de SBA-15

preparadas a diferentes temperaturas de envejecimiento ($T_2=60, 80$ y 100°C).

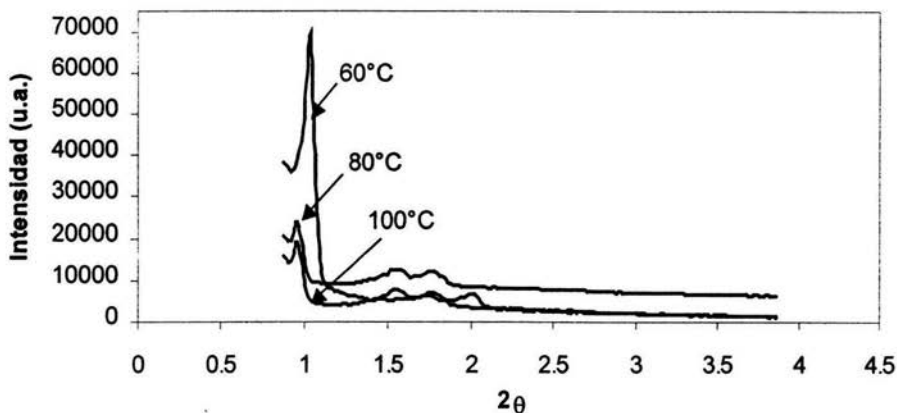


Fig. 5.10 Diffractogramas de rayos X de ángulos bajos, de las muestras M2, M4 y M9.

Como se observa en la Tabla 5.4 el área específica aumentó un 5% al pasar de 60 a 80°C , aunque no fue así cuando la temperatura cambió de 80 a 100°C pues el área disminuyó 21%. Es decir, el área específica del material pasa por el máximo cuando la temperatura de envejecimiento es de 80°C . Los cambios de otras características texturales fueron lineales. Así, el volumen y el diámetro de poro crecen con el aumento de T_2 . En el volumen de mesoporo se notó un aumento de 38% en el primer cambio y del 10% en el segundo; con el diámetro de poro se observó algo semejante, el diámetro de poro aumentó 31% en el primer caso y 17% en el segundo.

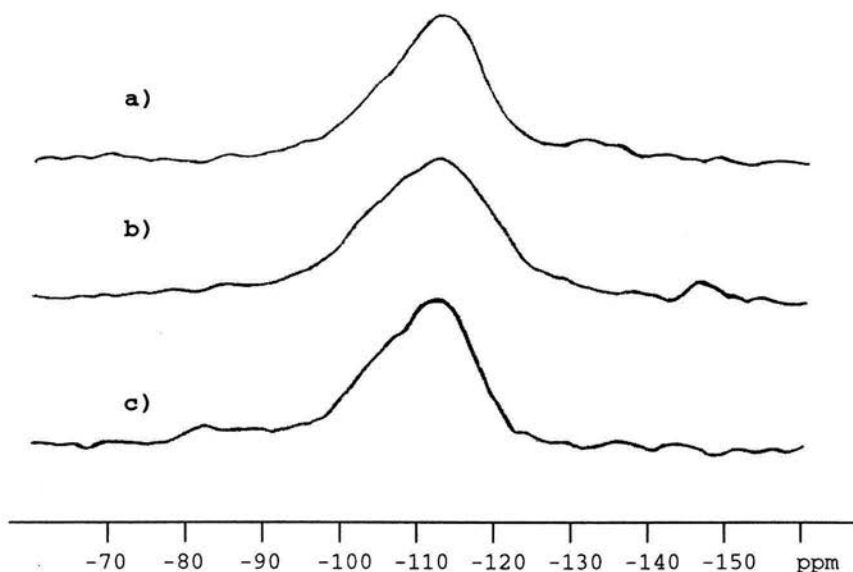


Fig. 5.11 Espectros de ^{29}Si MAS NMR de las muestras SBA-15 preparadas variando la temperatura de envejecimiento: a) 60°C, b) 80°C, c) 100°C.

Al mismo tiempo, el área y volumen de microporos disminuyen, como se muestra en la Tabla 5.4. Así, el área disminuyó 31% en el primer caso, para el segundo cambio decreció un 12%. El volumen de microporo disminuyó 36% en el primer cambio de 60 a 80°C, en el cambio de 80 a 100°C bajó el 11%. Al observar los valores obtenidos del espesor de pared se observó que el espesor de pared disminuía a cada cambio de temperatura en el primer caso bajó 24%, el segundo caso presentó una disminución del 38%.

La Fig. 5.10 muestra los patrones de difracción obtenidos para las tres muestras en las cuales se varió la T_2 , cada una de ellas muestra los tres picos característicos que representan la estructura hexagonal. El parámetro de celda unitaria y la distancia entre planos (100) crecen al

aumentar T_2 . Este incremento es más notorio cuando T_2 aumenta de 60 a 80°C

En la Fig. 5.11 se observan los espectros de resonancia magnética nuclear de los soportes M2, M4 y M9. En esta figura se observan las señales de silicio del tipo Q_4 a -112 ppm y del silicio Q_3 a -105 ppm. Las especies de silicio en la estructura bien condensada (tipo Q_4) predominan en todos los casos. Sin embargo, en las muestras maduradas a temperaturas altas (80 y 100°C) se incrementa la proporción de especies Q_3 (silicio relacionado con 3 átomos de silicio más mediante puentes Si-O-Si y con 1 grupo OH).

5.1.3 Efecto de la variación del tiempo de envejecimiento "t"

Para estudiar el efecto del tiempo de envejecimiento fueron preparadas dos muestras usando $T_1 = 35$ °C y $T_2 = 80$ °C y variando el tiempo de maduración entre 24 y 48h. Los datos obtenidos de fisisorción de N_2 para las propiedades de los materiales preparados a distintos tiempos de envejecimiento son los siguientes:

Muestras	t (h)	Sg (m ² /g)	S μ (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	V μ (cm ³ /g)	Dp (Å)	δ (Å)
M3	24	855	154	0.978	0.061	84	24
M4	48	895	119	1.176	0.045	84	19

Tabla 5.5 Propiedades texturales.

En la tabla 5.5 se notan algunas variaciones de las propiedades, en el caso del área de mesoporo aumenta un 5% y el volumen aumentó 20%. Las propiedades de microporo presentaron disminuciones en el caso del área en un 23% y el volumen un 26%. En este caso el espesor de pared también

disminuyó en un 21%, en cuanto al diámetro de poro no se observó cambio alguno.

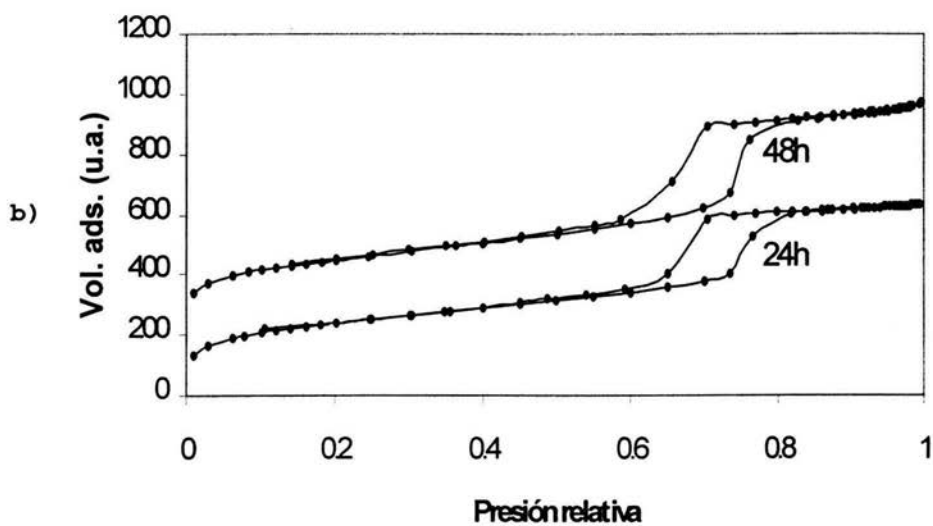
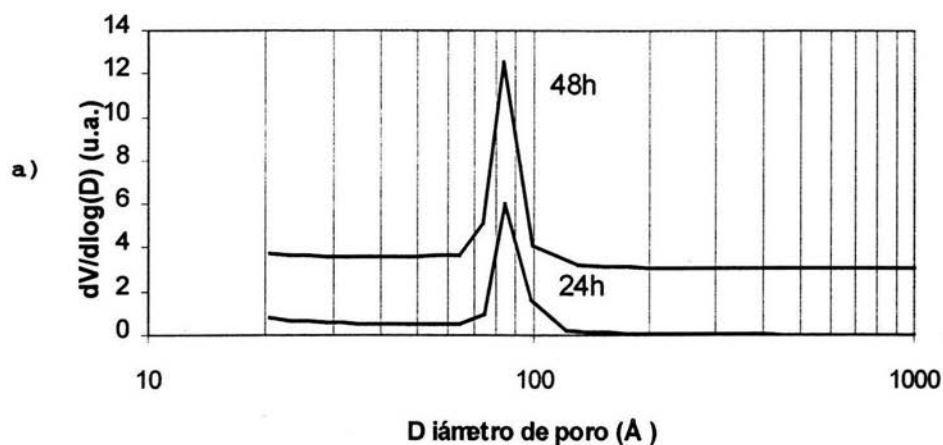


Fig. 5.12 a) Distribución de diámetro de poro, b) isoterma de adsorción-desorción de N_2 para las muestras M3 y M4.

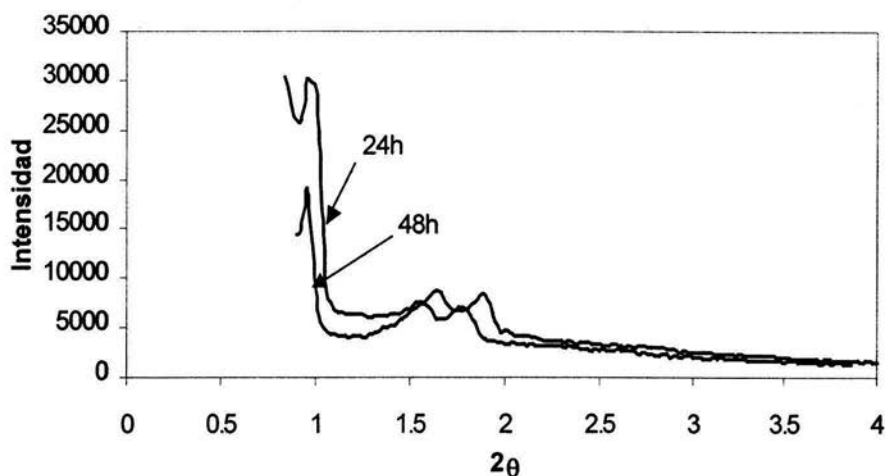


Fig. 5.13 Diffractogramas DRX de ángulos bajos para las muestras M3 y M4.

En los difractogramas de la Fig. 5.13 se observan los resultados de las muestras en las cuales el tiempo de envejecimiento fue variado. Ambas muestras presentan los tres picos característicos de la estructura hexagonal SBA-15, siendo el más intenso localizado en 1.0° y otros dos más pequeños entre 1.5 y 2.0° de la escala 2θ .

El análisis de resonancia magnética de silicio para este caso (Fig. 5.14), muestra que en ambos casos se encuentran presentes estructuras de silicio del tipo Q_3 y Q_4 . En el primer tiempo se observa una mayor cantidad del tipo Q_4 y al pasar a un tiempo mayor, aumenta la cantidad de estructuras del tipo Q_3 .

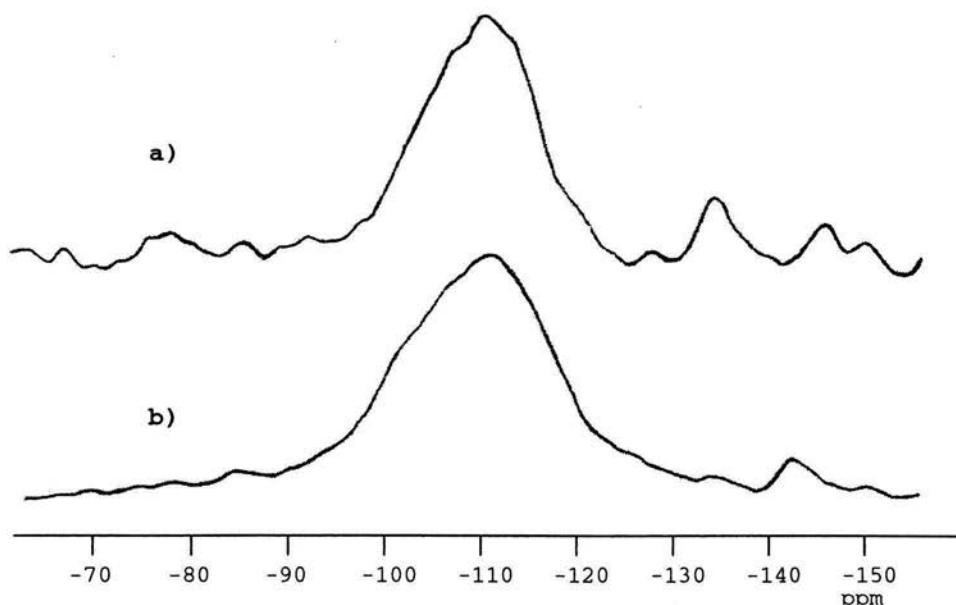


Fig. 5.14 Espectros de ^{29}Si MAS NMR de las muestras M3 y M4 preparadas con diferentes tiempos de envejecimiento: a) 24 h, b) 48 h.

Observando los resultados obtenidos por fisisorción de N_2 y DRX de ángulos bajos se puede resumir lo siguiente. En general el cambio en la temperatura de la síntesis (T_1) o en la temperatura de envejecimiento (T_2) produce cambios similares en la textura y estructura de materiales SBA-15. El aumento de T_1 o T_2 provoca un aumento del área específica, volumen de poro y diámetro de poro. Al mismo tiempo la microporosidad de las muestras disminuye.

Los cambios observados en las propiedades texturales de las sílicas mesoporosas se pueden explicar analizando los cambios provocados por el aumento de la temperatura durante la síntesis del material, cuando se lleva a cabo la formación de micelas del tensoactivo. El aumento de temperatura provoca que el agua tenga una menor capacidad de solvatación, debido a esto una mayor proporción de las cadenas de óxido de etileno (PEO) se introducen al interior de las micelas [16], logrando con ello el aumento en el tamaño del núcleo hidrofóbico de las micelas. Esto se ve claramente reflejado en el aumento de diámetro de poro.

En cuanto a la presencia de microporos los resultados muestran que estos disminuyen. Esto concuerda con lo que se cree ocurre al aumentar la temperatura, es decir, parte de las cadenas de PEO se introducen a la micela [31,32,33]. Es importante señalar que la formación de microporos se debe a las cadenas de PEO que quedan fuera de la micela, ahora bien, si esta cantidad de cadenas disminuye por lo consiguiente la presencia de microporos en el material también disminuye y con ello el área y volumen de microporos.

Por otra parte, los microporos se encuentran presentes en la pared del material, entonces al aumentar la temperatura disminuye la cantidad de microporos presentes en la pared, ocasionando así una pared más delgada pero a la vez mejor estructurada [14,16]. Esto se observa claramente en los valores de espesor de pared obtenidos en los resultados. Este efecto se ve tanto en la variación de T_1 como en la variación de T_2 .

En el caso del tiempo de envejecimiento del material el efecto es menos fuerte. Aunque, el aumento de tiempo de envejecimiento también provocó un aumento en los valores de área específica y volumen total de poros y disminución de la microporosidad, este efecto no fue tan marcado como en el caso de la variación de temperaturas. Lo más destacable en este caso es el cambio en el grosor de la pared, ya que a mayor tiempo de envejecimiento se encontró una pared más delgada y más estructurada, por lo tanto el aumento en el tiempo permite que la pared del material se estructure mejor.

Con la ayuda del método de difracción de rayos X fue posible observar que a pesar de la variación de T_1 , T_2 ó t , los difractogramas obtenidos de todas las muestras presentan los picos característicos de la estructura hexagonal de SBA-15, es decir, el ordenamiento de poros del material se conservó aún con las variaciones en los parámetros de síntesis.

Los resultados obtenidos por ^{29}Si MAS NMR nos hablan del ambiente que rodea a los átomos de Si que forman la pared del material. Los espectros de cada una de las muestras presentan silicios de tipo Q_3 y Q_4 , además se observa que al aumentar tanto T_1 , T_2 y t aumenta la cantidad de sílice tipo Q_3 . Esto indica que hay un cambio en la conformación de la pared, ya que aumentan la cantidad de silicios rodeados por otros tres silicios y un enlace OH, reflejándose en una pared más delgada y mejor estructurada.

5.2 Diseño experimental

Como se describió en la sección anterior, las variables de la síntesis (T_1 , T_2 y t) afectan la textura y el espesor de pared de poro del material SBA-15. Para evaluar cuantitativamente el efecto de estas variables y sus interacciones se realizó el diseño experimental 2^3 , tres factores a dos niveles, y los datos obtenidos se trataron con el programa Statgraphics 4.0.

En la siguiente tabla (Tabla 5.6) se muestra el diseño experimental realizado y los valores de las propiedades texturales y estructurales obtenidos experimentalmente.

#	Orden de experimento	T_1 (°C)	T_2 (°C)	t (°C)	X_{T_1}	X_{T_2}	X_t	Sg (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)	δ (Å)	$S\mu$ (m ² /g)
1	3	35	60	24	-	-	-	829	0.819	63	36	237
2	5	35	60	48	-	-	+	851	0.892	64	34	173
3	1	35	80	24	-	+	-	855	0.978	83	23	154
4	6	35	80	48	-	+	+	863	1.151	82	19	139
5	4	60	60	24	+	-	-	887	1.046	80	28	190
6	8	60	60	48	+	-	+	900	1.134	80	26	157
7	2	60	80	24	+	+	-	897	1.233	98	20	151
8	7	60	80	48	+	+	+	906	1.324	98	17	134

Tabla 5.6 Diseño experimental

Los datos obtenidos del programa Statgraphics 4.0 para cada una de las propiedades texturales son los siguientes:

5.2.1 Área específica (Sg)

$$\begin{aligned} Sg = & 873.5 + 24.0 * T_{\text{síntesis}} + 6.75 * T_{\text{env}} + 6.5 * \text{Tiempo} - \\ & 2.75 * T_{\text{síntesis}} * T_{\text{env}} - 1.0 * T_{\text{síntesis}} * \text{Tiempo} - \\ & 2.25 * T_{\text{env}} * \text{Tiempo} + \\ & 1.25 * T_{\text{síntesis}} * T_{\text{env}} * \text{Tiempo} \dots (\text{Ec. 5.1}) \end{aligned}$$

$$r = 1$$

La ecuación 5.1 fue obtenida por el programa a partir de los datos experimentales y mediante evaluaciones estadísticas. Con esta ecuación se puede predecir los valores que se obtendrían del área a partir de conocer los valores de T_1 , T_2 , t y la interacción de estos. Los tres parámetros de la síntesis influyen de forma positiva en el valor del área como se puede observar en la ecuación, siendo T_1 la que tiene mayor influencia.

5.2.2 Volumen de poros (Vp)

$$\begin{aligned} Vp = & 1.07213 + 0.112125 * T_{\text{síntesis}} + 0.099375 * T_{\text{env}} + \\ & 0.053125 * \text{Tiempo} \\ - & 0.005125 * T_{\text{síntesis}} * T_{\text{env}} - 0.008375 * T_{\text{síntesis}} * \text{Tiempo} + \\ & 0.012875 * T_{\text{env}} * \text{Tiempo} - \\ & 0.012125 * T_{\text{síntesis}} * T_{\text{env}} * \text{Tiempo} \dots (\text{Ec. 5.2}) \end{aligned}$$

$$r = 1$$

En el caso del volumen de poro al igual que en el caso del área, los dos principales parámetros que influyen en la variación de éstas propiedades texturales son T_1 y T_2 , también el tiempo afecta en forma positiva pero en menor medida. Esto se observa claramente en el análisis estadístico a través de la Ec.5.2.

5.2.3 Diámetro de poro (D_p)

$$D_p = 81.0 + 8.0 \cdot T_{\text{sintesis}} + 9.25 \cdot T_{\text{env}} + 0.0 \cdot \text{Tiempo} - \\ 0.25 \cdot T_{\text{sintesis}} \cdot T_{\text{env}} + 0.0 \cdot T_{\text{sintesis}} \cdot \text{Tiempo} - \\ 0.25 \cdot T_{\text{env}} \cdot \text{Tiempo} + \\ 0.25 \cdot T_{\text{sintesis}} \cdot T_{\text{env}} \cdot \text{Tiempo} \dots (\text{Ec.5.3})$$

$$r = 1$$

En el caso del diámetro de poro los dos parámetros que tienen una clara influencia positiva sobre él son únicamente T_1 y T_2 , como lo muestra la Ec. 5.3. El análisis estadístico demostró que la variación de T_2 es la que mayor influencia tiene sobre las dimensiones del diámetro de poro.

5.2.4 Espesor de pared (δ)

$$\delta = 25.4 - 2.625 \cdot T_{\text{sintesis}} - 5.75 \cdot T_{\text{env}} - 1.5 \cdot \text{Tiempo} + \\ 1.225 \cdot T_{\text{sintesis}} \cdot T_{\text{env}} + 0.075 \cdot T_{\text{sintesis}} \cdot \text{Tiempo} - \\ 0.45 \cdot T_{\text{env}} \cdot \text{Tiempo} + \\ 0.125 \cdot T_{\text{sintesis}} \cdot T_{\text{env}} \cdot \text{Tiempo} \dots (\text{Ec.5.4})$$

$$r = 1$$

La ecuación Ec.5.4 del análisis estadístico para el espesor de pared muestra que ésta propiedad del material es afectada negativamente tanto por los tres parámetros variados T_1 , T_2 y t .

Además, es posible observar en la ecuación que el parámetro que más influye en el espesor de pared es la temperatura de envejecimiento T_2 .

5.2.5 Área de microporo (S_μ)

$$S_\mu = 166.7 - 8.8*T_{\text{síntesis}} - 22.3*T_{\text{env}} - 16.2*\text{Tiempo} + 6.9*T_{\text{síntesis}}*T_{\text{env}} + 8.1*T_{\text{env}}*\text{Tiempo} \dots (\text{Ec.5.5})$$

$$r = 0.987$$

Para el caso del área de microporo los parámetros que más influyen positivamente son dos interacciones entre estos parámetros, uno de ellos es T_2 -tiempo y el otro es T_1 -tiempo. Los que más influyen negativamente son T_1 , T_2 y t . El parámetro que tiene una mayor influencia en esta propiedad de microporo es la temperatura de envejecimiento (T_2). A diferencia de las propiedades de mesoporo éste caso muestra una importante influencia de las interacciones entre temperatura-tiempo para modificar las propiedades.

Las ecuaciones (Ec.5.1), (Ec.5.2), (Ec.5.3), (3Ec.5.4) y (Ec.5.5) obtenidas por el programa Statgraphics 4.0 sirven para predecir los posibles valores de cada una de las propiedades texturales analizadas, esto a partir de conocer cuál de los parámetros de síntesis son los que más influyen en cada caso y a partir del análisis estadístico basado en el diseño experimental realizado.

Para confirmar que las ecuaciones estadísticas obtenidas sirven en todo el intervalo (entre el valor máximo y mínimo de cada una de las variables de síntesis), se preparó una muestra adicional de SBA-15, tomando el valor promedio de cada una de las variables, es decir, $T_1=47.5^\circ\text{C}$, $T_2=70^\circ\text{C}$ y $t=36\text{h}$. Los resultados de la caracterización de esta muestra obtenidos por fisisorción de N_2 fueron comparados con las predicciones del modelo estadístico obtenido (Tabla 5.7).

	Sg (m^2/g)	S_μ (m^2/g)	Vp (m^3/g)	Dp (\AA)	δ (\AA)
Valor Predicho	873.5	166.7	1.07213	81.0	25.4
Valor Real (exp.)	876.7	174.0	1.08463	80.0	24.0

Tabla 5.7 Comparación de las características predichas por el modelo estadístico desarrollado con los valores obtenidos experimentalmente.

Los resultados experimentales mostrados en la Tabla 5.7 muestran una buena concordancia con las predicciones del modelo estadístico obtenido con base en el diseño experimental realizado.

Resumiendo el análisis estadístico mostrado se puede concluir que el parámetro más influyente en las dimensiones de casi todas las propiedades texturales del material fue la T_2 , seguida por la T_1 . El tiempo no mostró ser un factor muy influyente en las propiedades, o al menos no tanto como las temperaturas. También se obtuvieron ecuaciones matemáticas (modelo estadístico), que permiten predecir el comportamiento de las propiedades texturales a través de la variación de los parámetros de síntesis con un alto valor de veracidad, es decir, un alto coeficiente de correlación.

5.3 Catalizadores

Los catalizadores se prepararon utilizando los tres soportes que se obtuvieron variando la temperatura de envejecimiento T_2 , ya que estos soportes presentaron importantes variaciones en el diámetro de poro y área específica. Además, se utilizó un soporte de referencia del material MCM-41 cuya base química también es SiO_2 y que tiene la estructura hexagonal al igual que el SBA-15, pero con un diámetro de poro mucho menor (27 Å).

Tipo de catalizador	S_g (m^2/g)	S_μ (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_μ (cm^3/g)	D_p (Å)	% de disminución de S_g
NiMoP/MCM-41	520	-----	0.460	-----	27	33
NiMoP/M2	584	110	0.642	0.045	64	31.4
NiMoP/M4	639	120	0.707	0.048	64	28.6
NiMoP/M9	515	53	0.870	0.018	85	27.4

Tabla 5.8 Propiedades texturales de los catalizadores.

En la Tabla 5.8 se encuentran los datos obtenidos de la fisisorción de N_2 para los catalizadores de NiMoP. A continuación se muestran gráficos de barras en los que se observa en que magnitud cambiaron las propiedades texturales de los soportes después de ser impregnados con el resto de los elementos que conforman el catalizador. Cabe señalar que el MCM-41 es un material que no presenta microporosidad por lo tanto no se reportan estas propiedades.

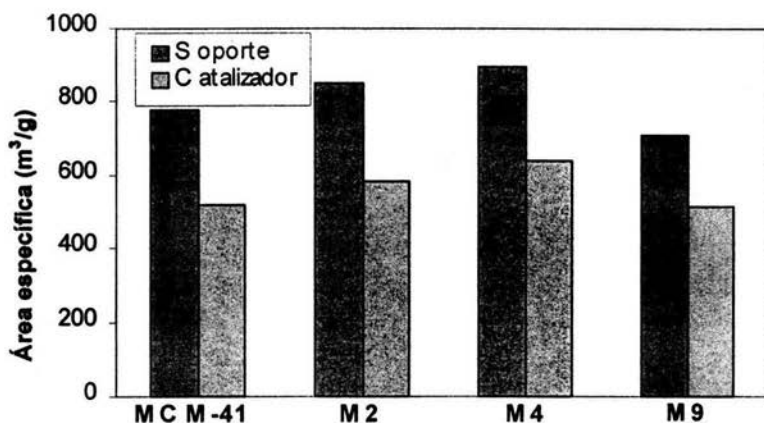


Fig. 5.15 Gráfico comparativo del área específica de los soportes mesoporosos y catalizadores correspondientes de NiMoP.

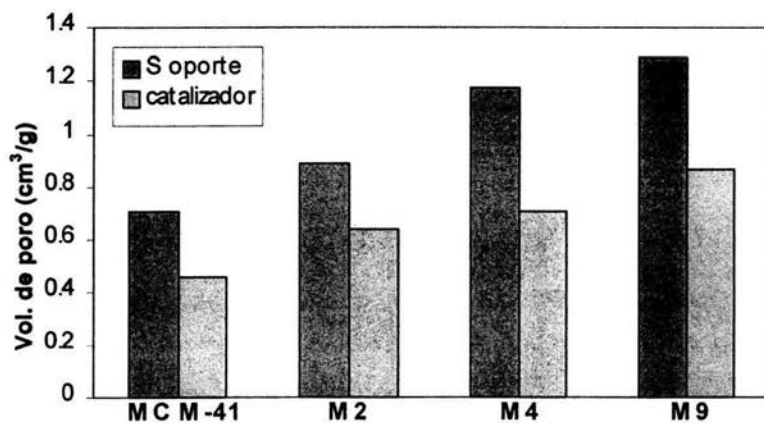


Fig. 5.16 Gráfico comparativo del volumen de poro de soportes mesoporosos y catalizadores de NiMoP.

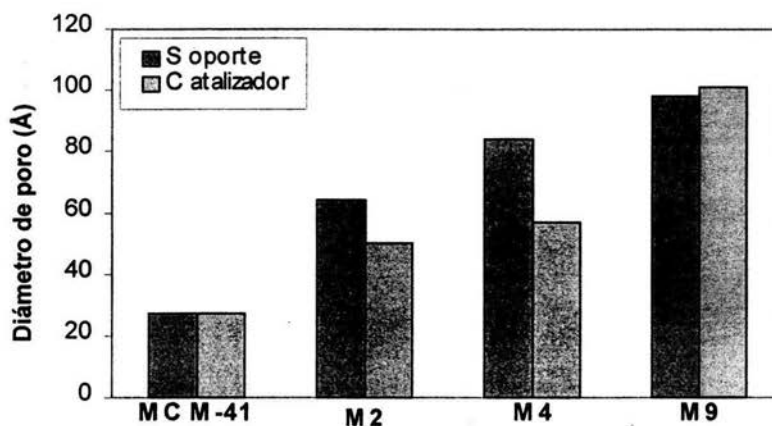


Fig. 5.17 Gráfico comparativo de soportes mesoporosos y catalizadores NiMoP para el diámetro de poro.

En los gráficos anteriores se puede observar como varían las propiedades texturales de los soportes y catalizadores. La tendencia general que se observa en estos gráficos es la disminución de las propiedades texturales de los soportes, como era de esperarse ya que se deposita el resto de los integrantes del catalizador en el soporte y estos ocupan espacios en la superficie del soporte, además pueden provocar el taponamiento de los micro y mesoporos.

En la Fig.5.15 y la Tabla 5.8 se puede observar que el porcentaje de disminución del área específica después de la impregnación de NiMoP en todos los casos se encuentra entre 27 y 33%, siendo esta disminución menor con el incremento del diámetro de poro del soporte mesoporoso.

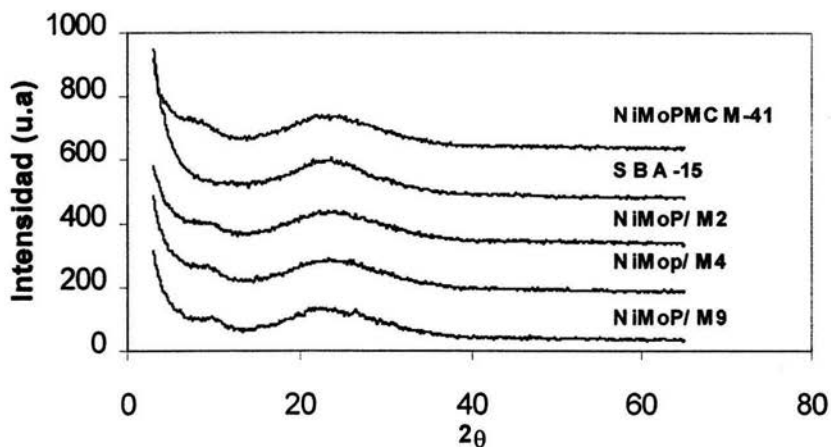


Fig.5.18 Patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores.

La Fig.5.18 muestra los difractogramas del material SBA-15 como soporte [34] y de los catalizadores NiMoP. Como se observa los difractogramas de los catalizadores son muy parecidos al patrón de difracción del soporte, lo que permite deducir que los óxidos de NiO, MoO₃ y P₂O₅ impregnados en el soporte se encuentran bien dispersados, ya que si esto no fuera así, se observarían los picos correspondientes a las fases cristalinas de dichos compuestos.

5.4 Reacción de HDS de DBT

Las reacciones se llevaron a cabo con los cuatro catalizadores preparados, obteniéndose las siguientes conversiones de DBT:

Catalizador	% de conversión al tiempo (h)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
NiMoP/MCM-41	0	12	18	24	31	38	45	50	55	
NiMoP/M2	0	10	18	29	40	51	60	71	81	
NiMoP/M4	0	12	20	31	41	50	59	68	74	
NiMoP/M9	0	11	16	24	34	43	49	57	63	

Tabla 5.9 Conversión de DBT (%) obtenida con catalizadores NiMoP, soportados en diferentes sílices mesoporosas.

En la tabla 5.9 y Fig. 5.19 se puede observar la eficacia que muestra cada catalizador para desulfurar el dibenzotiofeno (DBT). Como se puede ver los catalizadores que presentan un mayor porcentaje de conversión de DBT son NiMoP/M2 y NiMoP/M4. Esto se debe probablemente a que estos catalizadores fueron los que mostraron una área específica mayor (Tabla 5.8). Con lo cual se puede suponer que hubo una menor aglomeración de los óxidos de los metales en la superficie de estos soportes, logrando así los catalizadores más activos. Además, se observa que todos los catalizadores soportados en materiales del tipo SBA-15 presentaron una mayor conversión que el catalizador soportado en MCM-41, el soporte de menor diámetro de poro.

Catalizador	DF	CHB	DCH	THDBT	HYD/ DSD
NiMoP/MCM-41	34.58	53.79	4.13	7.5	1.89
NiMoP/M2	37.90	53.98	3.67	4.45	1.64
NiMoP/M4	37.46	53.48	3.68	5.38	1.67
NiMoP/M9	30.68	57.97	4.21	7.14	2.26

Tabla 5.10 Porcentaje en peso de los productos de reacción a 50% de conversión de DBT.

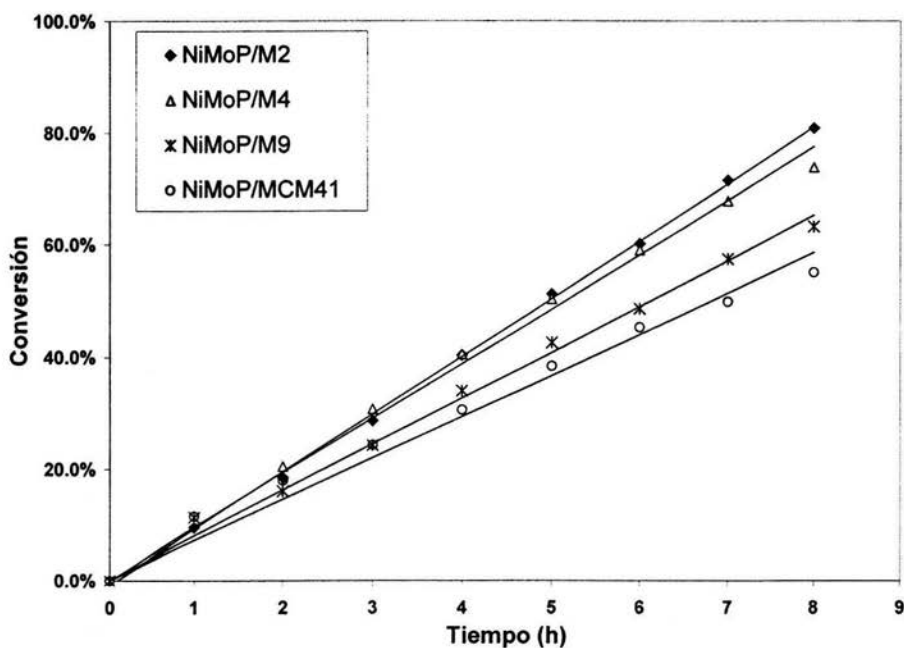


Fig. 5.19 Conversión de DBT con catalizadores NiMoP soportados en diferentes sílices mesoporosas.

Adicionalmente, se realizó el análisis de la distribución de los productos obtenidos con diferentes catalizadores a 50% de conversión de DBT (Tabla 5.10). Se puede observar que los dos productos principales que se forman en todos los casos, son difenilo (DF) y ciclohexilbenceno (CHB), siendo éste último el principal producto. También fue observada la formación de un producto intermedio que contiene azufre, tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), que se forma en cantidades menores y la presencia de trazas de dicitclohexilbenceno (DCH), producto de hidrogenación de CHB.

Como fue mencionado anteriormente (ver Fig. 2.3), la formación de estos productos ocurre vía dos rutas de reacción:

1. desulfuración directa (DSD), que lleva a la formación de DF
2. hidrogenación del compuesto azufrado (DBT) con la formación de THDBT, el cual se desulfura posteriormente dando lugar al CHB (ruta HYD).

Para evaluar la relación de las dos rutas de reacción posibles (HYD/DSD) fue calculada la relación entre los productos hidrogenados (THDBT, CHB, DCH) y el producto de desulfuración directa (DF). Los resultados indican que en todos los casos la ruta de reacción predominante es HYD, estos resultados eran de esperarse, ya que cuando se utiliza un soporte de óxido de silicio en el catalizador para este tipo de reacciones la ruta predominante es la hidrogenación [35]. Sin embargo, los catalizadores más activos (NiMoP/M2 y NiMoP/M4) presentan la relación HYD/DSD más baja (1.64 y 1.67). Este resultado indica que estos dos catalizadores tienen una habilidad mayor hacia la desulfuración directa, lo

que puede estar relacionado con una mejor dispersión de las especies de Mo activas catalíticamente en estos catalizadores. En el caso de los catalizadores NiMoP/MCM-41 y NiMoP/M9 la relación HYD/DSD es mayor, lo cual puede explicarse en términos de una mayor aglomeración de la fase activa debida a un menor tamaño de poro, en el caso del soporte MCM-41, o a una menor área específica (soporte M9).

VI

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De acuerdo a nuestros objetivos planteados podemos concluir que:

- Se logró sintetizar satisfactoriamente el material SBA-15, con las mismas propiedades texturales y estructurales que se mencionan en la literatura.
- La variación de los parámetros de síntesis se vio reflejada en un cambio de las propiedades texturales. Al aumentar la temperatura de síntesis (T_1), se observó un aumento del área específica, volumen y diámetro de poro, siendo el aumento más significativo en las últimas dos características. Al mismo tiempo el espesor de pared disminuyó. El aumento en la temperatura de envejecimiento (T_2) presentó la misma tendencia que en el caso de T_1 . Para el caso del aumento del tiempo de envejecimiento (t) el cambio nuevamente se observó en un ligero aumento de las propiedades texturales como son área y volumen, el diámetro de poro no aumentó y el espesor de pared disminuyó.
- La elaboración del diseño experimental obtuvo buenos resultados, ya que los resultados obtenidos permitieron hacer un análisis estadístico y con la ayuda del programa Statgraphics 4.0 se pudo obtener el modelo estadístico que permite predecir el valor de las propiedades texturales, a partir del conocimiento de los parámetros de síntesis. Entre los parámetros de síntesis evaluados ambas

temperaturas, de síntesis (T_1) y de envejecimiento (T_2), tienen un efecto importante sobre las propiedades texturales y estructurales de los materiales SBA-15.

- Los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 y modificados con P, mostraron una buena actividad catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, uno de los compuestos refractarios de azufre. La actividad catalítica obtenida con los catalizadores soportados en nuevos materiales SBA-15 fue mayor que la presentada por un catalizador similar soportado en MCM-41. La ruta de reacción preferente mostrada por los catalizadores nuevos fue la hidrogenación (HYD).

VII

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Schulz, H., Böhringer, W., Waller, P., Ousmanov, F. Catal. 49 (1999) 87-97.
- [2] "Effect of support in hydrotreating catalysis for ultra clean fuels". Catal. 86 (2003) 1-3.
- [3] "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis". J.M. Thomas, W.J. Thomas. Alemania, 1997.
- [4] "Catalyst and Proces Technologies for ultra low sulfur diesel" K.G. Knudsen, B. H. cooper, H Topsøe.
- [5] "Hydrotreating Catalysts an old story with new Challenges". R. Shafi, G.J. Hutchings.
- [6] Linssen, T., Cassiers, K., Cool, P., Vansant, E. F. / Adv. Col. Int. Sc. 103 (2003) 121-147
- [7] "Desarrollo de nuevos materiales SBA modificados con Ti para catalizadores de HDS". Tesis, licenciatura. Juan Carlos Amezcua Kosterlitz, UNAM, 2003.
- [8] Breyse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., Vriant, M. / Catal. 86 (2003) 5-16.
- [9] Shafi, R., Hutchings, G. J., / Catal. Today. 59, 2000, 423-442.
- [10] Segawa, K., Takahashi, K., Satoh, S. / Catal. Today. 63, 2000, 123-131.
- [11] "Desarrollo de catalizadores de HDS: NiMo soportado en TiO₂-MCM41 incorporado en la matriz de alúmina". Tesis, licenciatura. Javier Reyes Cabrera. UNAM, 2002.
- [12] "Síntesis y caracterización de óxidos mixtos ZrO₂-Al₂O₃ como soportes para catalizadores de HDS". Tesis, maestría. León Pablo Torres Mancera. UNAM, 2001.
- [13] Smith, J. H, / "Ingeniería de la cinética química". C.E.C., México, 1993.
- [14] Yamada, T., Zhou, H., Asai, K., Honma, I. / Mat. Let. 56 (1-2), 2002, (93-96).
- [15] Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. / Am. Chem. Soc. 1998, 120, 6024-6036
- [16] Galarneau, A., Cambon, H., Di Renzo, F., Ryoo, R., Choi, M., Fajula, F. / New J. Chem. 2003, 27, 73-79.
- [17] Hartmann, M., Vinu, A. / Langmuir 2002, 18, 8010-8016

- [18] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., et. al. / Science, vol.279, 1998, 548-552.
- [19] Boissière, C., Larbot, A., Bourgaux, C., Prouzet, E., buntou, C. / Chem. Mater., 2001, 13, 3580-3586.
- [20] Castellán, G. W. / Fisicoquímica. Addison Wesley Longman, 1998, México, 455-458.
- [21] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. / 1938, 6, 309-319.
- [22] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B./ Catal. Today ,41, (1998), 207-219.
- [23] Series científicas. "Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores". I.M.P. No. 2, 1986.
- [24] Schakelford, J. F., /"Ciencia de Mat. Para Ingenieros" , Pearson, México, 1992
- [25] Skoog, D. A., James, F., Nieman, A./"Principios de análisis instrumental", Mc Graw Hill, España, 2001.
- [26] Thomas, J. M., Terasaki, O., Gai, P. L., Zhou, W., Calbet, J. G. / Acc. Chem. Res. 2001, 34, 583-594.
- [27] West, A. R./"Basics solid State chemistry", John Wiley, Nueva York, 2001.
- [28] Lippmaa, e., Mägi, M., Samoson, A., Engelhardt, G., Grimmer, A. R./J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 4889-4893.
- [29] Kruk, M., Jaroniec, M., ko, C. H., Ryoo, R. / Chem. Mater. 2000, 12, 1961-1968.
- [30] Zholobenko, V. L., Khodakov, A. Y., Durand, D./ Micro. Meso. Mater. 66 (2003), 297-302)
- [31] Voort, P. V. D., Benjelloun, M., Vansant, E. F. /J. Phys. Chem. 2002, 106, 9027-9032.
- [32] Miyazawa, K., Inagaki, S. / Chem. Commun. 2002, 2121-2122.
- [33] Galarneau, A., Cambon, H., Renzo, F. D., Fajula, F./ Langmuir 2001, 17, 8328-8335.
- [34] Wang, Y., Noguchi, M., Takahashi, Y., Ohtsuka, Y. / Catal. Today. 68 (2001) 3-9.
- [35] Landav, M. V. / Catal. Today, 36 (1997), 393-429.

VIII

APÉNDICES

Apéndice A

Cálculo para la solución de HCl 2M se utilizó una solución de HCl 37% en peso con 96% de pureza y con una densidad de 1.186 g/mol.

$$\left(\frac{37gHCl}{100g\ sol.} \right) \left(\frac{1molHCl}{36.5g\ HCl} \right) \left(\frac{1.186g\ sol.}{1mL\ sol} \right) \left(\frac{1000mL}{1L} \right) * 0.96 = 11.54 \frac{mol}{L} \text{ de HCl}$$

Para obtener la solución de 120g consideramos que la densidad del agua es igual a 1 g/mL. Por lo tanto;

$$C_1 = 11.54 \text{ mol/L}$$

$$V_1 = 24 \text{ mL}$$

$$C_2 = x$$

$$V_2 = 120 \text{ mL}$$

$$C_2 = \frac{(11.54 \text{ mol/L})(24 \text{ mL})}{(120 \text{ mL})} = 2.3 \frac{\text{mol}}{L}$$

Apéndice B

Cálculos para la preparación del catalizador.

Los volúmenes de impregnación obtenidos para cada soporte fueron:

Soporte	Volumen de impregnación (mL)
MCM-41	1.2
M2	1.6
M4	1.6
M9	2

Para impregnar el resto de los componentes del catalizador se calculó la cantidad de sustancia precursora que se utilizó para cada caso, de acuerdo al porcentaje que ocupa cada componente en el catalizador final. Considerando que en cada caso se utilizó 0.5g de soporte, que constituyen un 83% del catalizador.

12% de MoO_3 , utilizando Heptamolibdato de amonio (HMA) como precursor.

$$0.12 \text{ de } \text{MoO}_3 \left(\frac{0.5 \text{ g de soporte}}{0.83 \text{ de catalizador}} \right) = 0.07229 \text{ g de } \text{MoO}_3$$

$$0.07229 \text{ g de } \text{MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol } \text{MoO}_3}{144 \text{ g } \text{MoO}_3} \right) = 5.0201 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \text{MoO}_3$$

$$5.0201 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \text{MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol } \text{HMA}}{7 \text{ mol } \text{MoO}_3} \right) = 7.1716 \cdot 10^{-5} \text{ mol } \text{HMA}$$

$$7.1716 \cdot 10^{-5} \text{ mol } \text{HMA} \left(\frac{1235.86 \text{ g } \text{HMA}}{1 \text{ mol } \text{HMA}} \right) = 0.0886 \text{ g } \text{HMA}$$

Considerando el volumen de impregnación obtenido para M2 que es de 1.6mL y considerando que se prepararon 10mL de la solución total.

$$0.0886g \text{ HMA} \left(\frac{10mL}{1.6mL} \right) = 0.5538g \text{ HMA}$$

3% de NiO, utilizando Nitrato de Niquel (NiNi) como precursor.

$$0.03 \text{ de NiO} \left(\frac{0.5g \text{ de soporte}}{0.83 \text{ de catalizador}} \right) = 0.0181g \text{ de NiO}$$

$$0.0181g \text{ de NiO} \left(\frac{1mol \text{ NiO}}{75g \text{ NiO}} \right) = 2.4133 * 10^{-4} mol \text{ NiO}$$

$$2.4133 * 10^{-4} mol \text{ NiO} \left(\frac{1mol \text{ NiNi}}{1mol \text{ NiO}} \right) = 2.4133 * 10^{-4} mol \text{ NiNi}$$

$$2.4133 * 10^{-4} mol \text{ NiNi} \left(\frac{290.81g \text{ NiNi}}{1mol \text{ NiNi}} \right) = 0.07018g \text{ NiNi}$$

Ahora ocupando el volumen de impregnación y considerando que se desea preparar 10ml de solución se obtiene:

$$0.07081g \text{ NiNi} \left(\frac{10mL}{1.6mL} \right) = 0.4426g \text{ NiNi}$$

2% de P, utilizando ácido fosfórico (H_3PO_4) como precursor.

$$0.02 \text{ de } P_2O_5 \left(\frac{0.5 \text{ g de soporte}}{0.83 \text{ de catalizador}} \right) = 0.012 \text{ g de } P_2O_5$$

$$0.012 \text{ g de } P_2O_5 \left(\frac{1 \text{ mol } P_2O_5}{142 \text{ g } P_2O_5} \right) = 8.451 \cdot 10^{-5} \text{ mol } P_2O_5$$

$$8.451 \cdot 10^{-5} \text{ mol } P_2O_5 \left(\frac{2 \text{ mol } H_3PO_4}{1 \text{ mol } P_2O_5} \right) = 1.6902 \cdot 10^{-4} \text{ mol } H_3PO_4$$

$$1.6902 \cdot 10^{-4} \text{ mol } H_3PO_4 \left(\frac{98 \text{ g } H_3PO_4}{1 \text{ mol } H_3PO_4} \right) = 0.01656 \text{ g } H_3PO_4$$

Conociendo el volumen de impregnación y considerando nuevamente que se prepararon 10mL de solución:

$$0.01656 \text{ g } H_3PO_4 \left(\frac{10 \text{ ml}}{1.6 \text{ mL}} \right) = 0.1035 \text{ g } H_3PO_4$$

Estos cálculos son los que se utilizaron para preparar el catalizador NiMoP/M2. Para los demás catalizadores los cálculos fueron exactamente los mismos, la única variación es el volumen de impregnación, ya que las proporciones de los óxidos de los metales fueron las mismas para todos los catalizadores.

Apéndice C

Abreviaturas

Sg	Área de específica
S μ	Area de microporos
Vp	Volumen de poros
V μ	Volumen de microporos
Dp	Diámetro de poros
δ	Espesor de pared
HDS	Hidrodeshulfuración
DBT	Dibenzotiofeno
DF	Difenilo
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenceno
DCH	Diciclohexilbenceno
HYD	Hidrogenación
DSD	Desulfuración directa