



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“EFECTO DE EDTA EN EL DESEMPEÑO DE CATALIZADORES
Ni/SBA-15 EN HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

KAREN SAAVEDRA RUBIO

MÉXICO, D.F. 2013.





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Jesús Gracia Fadrique**

VOCAL: **Profesor: Ángel Enrique Chávez Castellanos**

SECRETARIO: **Profesora: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Rodolfo Ruiz Trejo**

2° SUPLENTE: **Profesora: María Guadalupe Lemus Barajas**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO 222, CONJUNTO E, EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA,
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

SUPERVISOR TÉCNICO:

M.I. Rodrigo Arturo Ortega Domínguez

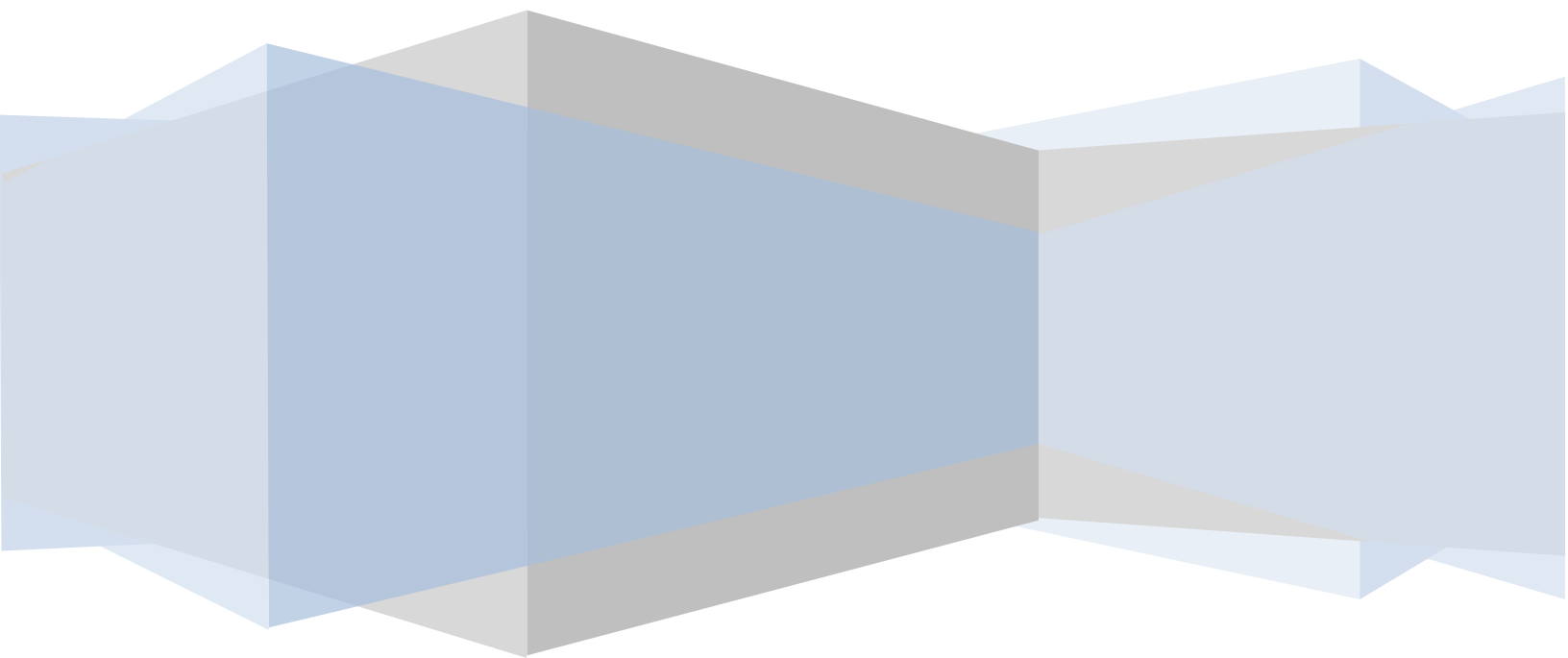
SUSTENTANTE:

Karen Saavedra Rubio

| | |
|--|-----------|
| 0. FIGURAS Y TABLAS..... | 8 |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 14 |
| 2. ANTECEDENTES..... | 17 |
| 2.1 La contaminación atmosférica..... | 18 |
| 2.2 Normatividad..... | 19 |
| 2.3 Posibles soluciones..... | 21 |
| 2.4 Catálisis..... | 23 |
| 2.5 Catalizador..... | 27 |
| 2.5.1 Soporte..... | 29 |
| 2.5.1.1 Mallas moleculares mesoporosas..... | 31 |
| 2.5.1.2 SBA-15..... | 32 |
| 2.5.2 Fase activa..... | 33 |
| 2.5.3 Promotor..... | 35 |
| 2.6 Uso de agentes ligantes o quelantes..... | 35 |
| 3. OBJETIVOS..... | 39 |
| 3.1 General..... | 40 |
| 3.2 Específicos..... | 40 |
| 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL..... | 41 |
| 4.1 Síntesis del soporte SBA-15..... | 43 |
| 4.2 Preparación de catalizadores..... | 45 |
| 4.3 Técnicas de caracterización..... | 47 |
| 4.3.1 Fisisorción de nitrógeno | |
| 4.3.2 Reducción a temperatura programada (TPR) | |
| 4.3.3 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersa (SEM-EDX) | |
| 4.3.4 Difracción de rayos X de polvos (DRX) | |
| 4.3.5 Espectroscopía en el rango UV-vis | |
| 4.3.6 Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-vis (DRS) | |
| 4.3.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) | |
| 4.4 Actividad catalítica..... | 67 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 72 |
| 5.1 Soporte..... | 73 |
| 5.1.1 Fisisorción de nitrógeno | |
| 5.1.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) | |
| 5.2 Disoluciones..... | 76 |

| | | |
|-------|--|------------|
| 5.2.1 | Espectroscopía en el rango UV-vis | |
| 5.3 | Catalizadores..... | 77 |
| 5.3.1 | Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersa (SEM-EDX) | |
| 5.3.2 | Fisisorción de nitrógeno | |
| 5.3.3 | Difracción de rayos X de polvos (DRX) | |
| 5.3.4 | Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-vis (DRS) | |
| 5.3.5 | Reducción a temperatura programada (TPR) | |
| 5.4 | Actividad catalítica..... | 87 |
| 6. | CONCLUSIONES | 95 |
| 7. | REFERENCIAS | 98 |
| 8. | ANEXOS | 105 |

TABLAS Y FIGURAS



- Capítulo 2

Figura 2.1. Contaminación atmosférica y sus efectos.

Figura 2.2. Diferentes procesos de hidrot ratamiento.

Figura 2.3. Curvas de energía potencial en el transcurso de reacciones exotérmica y endotérmica con y sin catalizador.

Figura 2.4. Etapas en proceso catalítico heterogéneo.

Figura 2.5. Curva de energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.

Figura 2.6. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

Figura 2.7. Mecanismo de Eley-Rideal.

Figura 2.8. Tipos de poros.

Figura 2.9. Estructuras de los diferentes materiales M41S.

Figura 2.10 Síntesis de SBA-15.

Figura 2.11. Catalizadores soportados con níquel usados para diferentes procesos catalíticos (A, B, C, D).

Figura 2.12. Estructura química de EDTA y H₄ EDTA.

Figura 2.13. Complejo Ni [EDTA]²⁻.

- Capítulo 4

Figura 4.1. Diagrama general del desarrollo experimental.

Figura 4.2. Diagrama de flujo experimental para sintetizar SBA-15.

Figura 4.3. Rampa de calcinación para soporte SBA-15.

Figura 4.4. Diferentes catalizadores preparados.

Figura 4.5. Diagrama de flujo para impregnar catalizadores.

Figura 4.6. Rampa de calcinación para catalizadores.

Figura 4.7. Soluciones de Ni a) sin EDTA y b) con EDTA usadas para impregnar.

Figura 4.8. Catalizador impregnado con solución de níquel y EDTA.

Figura 4.9. Los seis tipos de isothermas de adsorción según la IUPAC.

Figura 4.10. Clasificación de los distintos tipos de histéresis según la IUPAC.

Figura 4.11. Equipo ASAP 2020.

Figura 4.12. Isotherma con las diferentes etapas del fenómeno de adsorción y desorción.

Figura 4.13. Equipo AutoChem II 2920.

Figura 4.14. Rampa de desgasificación previa a TPR.

Figura 4.15. Microscopio electrónico de barrido.

Figura 4.16. Configuraciones modulares de excitación de muestras.

Figura 4.17. Diagrama modular de un espectrómetro EDX.

Figura 4.18. Índices de Miller.

Figura 4.19. Esquema de un difractor de rayos X.

Figura 4.20. Longitud de onda.

Figura 4.21. Espectro electromagnético.

Figura 4.22. Principales componentes del espectrofotómetro.

Figura 4.23. Espectrofotómetro.

Figura 4.24. Reacción de hidrogenación de naftaleno.

Figura 4.25. Sistema de activación.

Figura 4.26. Reactor y cromatógrafo.

Figura 4.27. Esquema del reactor.

- Capítulo 5

Figura 5.1. Isotermas de adsorción y desorción para el soporte SBA-15.

Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro para soporte SBA-15.

Figura 5.3. Estructura tubular en el rango mesoporoso del soporte.

Figura 5.4. Estructura hexagonal del soporte.

Figura 5.5. Espectros de las disoluciones de impregnación utilizadas para preparar catalizadores con 5 % en peso de Ni con y sin EDTA.

Figura 5.6. Isotermas para el soporte SBA-15 y catalizadores con y sin EDTA.

Figura 5.7. Distribución de tamaño de poro para catalizadores sin EDTA.

Figura 5.8. Distribución de tamaño de poro para catalizadores con EDTA.

Figura 5.9. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores.

Figura 5.10. Espectros de DRS para catalizadores sin calcinar con carga 5 % en peso de Ni.

Figura 5.11. Espectros de DRS para catalizadores calcinados con carga 5 % en peso de Ni.

Figura 5.12. Termogramas de reducción para catalizadores con carga (1, 3 y 5) % en peso de Ni sin ligante.

Figura 5.13. Termogramas de reducción para catalizadores con carga (1, 3 y 5) % en peso de Ni preparados con EDTA.

Figura 5.14. Conversión final de naftaleno obtenida con los catalizadores preparados a 6 h de reacción.

Figura 5.1. Perfiles de distribución de reactivo y producto obtenido con los catalizadores preparados sin EDTA.

Figura 5.2. Perfiles de distribución de reactivo y producto obtenido con el catalizador 1ENi /SBA-15.

Figura 5.3. Perfiles de distribución de reactivo y productos obtenidos con el catalizador 3ENi /SBA-15.

Figura 5.4. Perfiles de distribución de reactivo y productos obtenidos con el catalizador 5ENi /SBA-15.

Figura 5.5. Concentración de productos al 30 % de conversión de naftaleno.

- Anexos

Figura A3.1. Fenómenos que afectan la superficie de acuerdo al modelo de BET.

Figura A3.2. Fenómeno de adsorción y desorción en multicapas.

Figura A3.3. Isoterma BET (ejemplo).

Figura A4.1. Difracción de rayos X producida por un cristal.

Figura A5.1. Representación de FWHM de la ecuación de Scherrer.

Figura A7.1. Constantes de velocidad de reacción.

Figura A8.1. Curvas de calibración para reactivo y productos.

Figura A8.2. Curva de calibración del naftaleno.

- Capítulo 2

Tabla 2.1. Niveles máximos permisibles de azufre (EPA 1989-2010).

Tabla 2.2. Especificaciones generales de las gasolinas.

Tabla 2.3. Especificaciones generales del diesel.

Tabla 2.4. Clasificación de sólidos porosos de acuerdo al tamaño de poro.

Tabla 2.5. Aplicaciones catalizadores preparados con ligantes.

- Capítulo 4

Tabla 4.1. Cantidades necesarias para preparar 3 g de SBA-15.

Tabla 4.2. Principales propiedades y funciones de los reactivos.

Tabla 4.3. Cantidades de precursor y ligante empleadas.

- Capítulo 5

Tabla 5.1. Propiedades texturales del soporte.

Tabla 5.2. Composición química de los catalizadores.

Tabla 5.1. Propiedades texturales de los catalizadores.

Tabla 5.4. Tamaño de cristal de NiO en catalizadores preparados sin EDTA.

Tabla 5.5. Consumo de H₂ y porcentaje de reducción.

Tabla 5.6. Conversión de naftaleno (%).

Tabla 5.7. Constantes de velocidad de reacción de los distintos catalizadores.

Tabla 5.8. Composición de productos a las 6 h de reacción para los diferentes catalizadores.

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

El petróleo es uno de los recursos naturales más importantes en nuestro país ya que satisface la demanda de energéticos y de petroquímicos básicos y contribuye al desarrollo industrial. Está constituido por una mezcla de hidrocarburos de diferente peso molecular, principalmente alcanos (parafinas), cicloalcanos y compuestos aromáticos, con pequeñas cantidades de otros compuestos orgánicos que contienen además nitrógeno, oxígeno y azufre.

La presencia de hidrocarburos aromáticos y heterocíclicos afectan tanto las etapas de producción, manejo y procesamiento del petróleo como el rendimiento de los combustibles obtenidos a partir del mismo, derivando en una mayor contaminación ambiental.

La creciente problemática ambiental ha despertado el interés en mejorar y fortalecer las regulaciones en materia de emisiones contaminantes exigiendo buscar nuevas alternativas para la producción de combustibles limpios [1]. Como consecuencia, el hidrotratamiento de las fracciones de petróleo se ha convertido en uno de los procesos más importantes dentro de la industria de la refinación, ya que a partir del mismo se obtienen mejores destilados con un número de cetano mayor y un menor contenido de nitrógeno, sulfuros y aromáticos [1,2].

El proceso tradicional de hidrotratamiento reduce sólo el 25 % del contenido total de aromáticos. Esto ocurre principalmente por las condiciones de reacción aplicadas, la composición de la alimentación y el tipo de catalizador utilizado [3]. Esta limitante ha podido contrarrestarse mediante la síntesis de catalizadores más activos para hidrotratamiento, mejorados mediante el uso de diferentes tipos de materiales para su soporte así como con la adición de un segundo promotor. Paralelamente, la investigación en la síntesis de nuevos materiales mesoporosos con propiedades variables y controlables tales como distribución, tamaño de poro, composición y textura se ha venido desarrollando [2].

Los catalizadores de níquel soportados han sido ampliamente estudiados debido a que encuentran aplicación en varios procesos de importancia industrial, tales como

hidrogenación, metanación, reformación, hidrocraqueo, etc. [4, 5]. El reto principal relacionado con catalizadores de este tipo es obtener una buena dispersión de partículas metálicas de Ni soportadas en diferentes materiales. Para lograr este objetivo se han empleado diferentes técnicas experimentales, como el uso de agentes quelantes durante la preparación del catalizador [6], empleo de precursores organometálicos de Ni [7], reducción directa de catalizadores sin calcinación [8], pretratamiento de catalizadores de Ni soportados en atmósfera de vapor de agua/amoniaco [9], etc.

En el presente trabajo se realizaron investigaciones con el objetivo de mejorar la dispersión de las partículas de níquel, soportadas en materiales mesoporosos ordenados de tipo SBA-15. Se utilizó EDTA como agente ligante o quelante para homogeneizar la distribución y mejorar la dispersión de las partículas de níquel soportadas a partir de la formación de complejos de coordinación con las especies de Ni (II) en disoluciones acuosas. Así mismo se llevó a cabo la caracterización de las nuevas formulaciones catalíticas y el estudio de estos catalizadores en la reacción de hidrogenación de naftaleno.

Estos estudios se realizaron con el propósito de tratar de correlacionar las características de los catalizadores de Ni preparados con su desempeño catalítico en hidrogenación de aromáticos, observando que la actividad catalítica de los mismos depende directamente de su dispersión y la superficie activa catalíticamente expuesta al contacto con los reactivos.

ANTECEDENTES

CAPÍTULO 2

2.1. La contaminación atmosférica

En la actualidad la problemática de la contaminación atmosférica ha aumentado exponencialmente y en respuesta a ello, los países han implementado medidas de desarrollo que fomenten el crecimiento de los mismos de manera sustentable y ambientalmente amigable.

La liberación a la atmósfera de productos de combustión es una de las causas principales que generan la contaminación atmosférica. Dichas emisiones tienen su origen esencialmente en los procesos industriales y en el sector del transporte. Dicho sector ha registrado en los últimos años un incremento masivo en la densidad de vehículos en circulación trayendo como consecuencia una mayor demanda de combustibles. Es por esto que los combustibles son un factor clave para enfrentarse a dicha problemática.

En este sentido, las regulaciones ambientales deben ser más estrictas y reforzarse exigiendo que los procesos de refinación sean cada vez más eficientes, garantizando que únicamente muy bajas cantidades de aromáticos, compuestos azufrados y otros contaminantes sean emitidos a la atmósfera.

Dentro de las posibles soluciones que se han venido desarrollando, se encuentran el uso de biocombustibles como reemplazo a los combustibles fósiles, uso de energías alternativas limpias e innovaciones en la tecnología, procesos y síntesis de catalizadores utilizados en la refinación del petróleo.

La refinación del petróleo consiste en la separación, transformación y purificación de las diferentes fracciones que lo constituyen (gasolina, diesel, queroseno, etc.) para poder ser utilizados principalmente como combustibles y en la preparación de petroquímicos [10,11].

La Figura 2.1 esquematiza las emisiones principales que ocasionan la contaminación atmosférica.

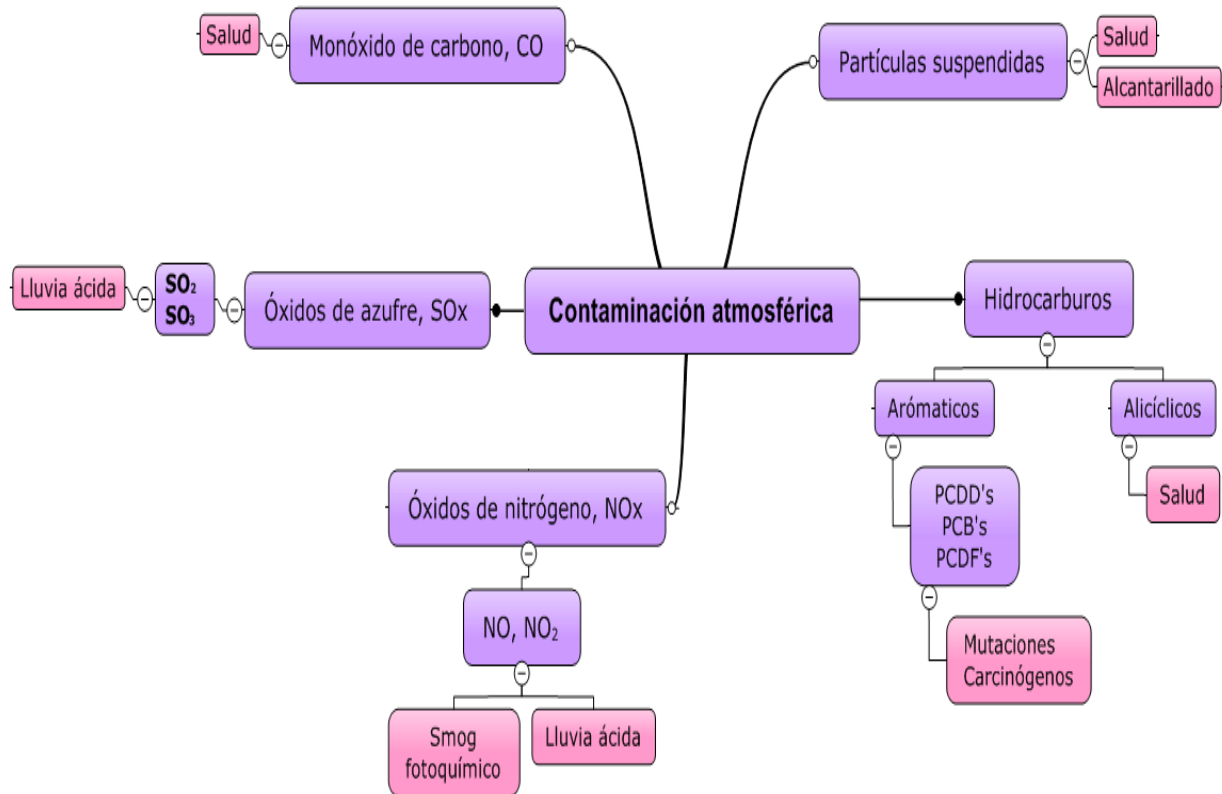


Figura 2.1. Contaminación atmosférica y sus efectos. ¹

2.2. Normatividad

Alrededor del mundo existen diferentes organizaciones encargadas de regular los niveles máximos permitidos de emisiones contaminantes. Fue hasta 1970 que las primeras regulaciones relacionadas con los combustibles fósiles fueron introducidas [10].

La agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (US EPA por sus siglas en inglés) establece que los niveles máximos permisibles de azufre en los combustibles, utilizados en motores de combustión interna, para el periodo de 1989 al 2010 son los siguientes (Tabla 2.1) [12]:

¹Las PCDD: Dibenzo-p-dioxinas policloradas. los PCB: Bifenilos policlorados. los PCDF: Dibenzofuranos policlorados. SO₂: Dióxido de azufre. SO₃ Trióxido de azufre. NO: Monóxido de nitrógeno. NO₂: Dióxido de nitrógeno.

Tabla 2.1. Niveles máximos permisibles de azufre (EPA 1989-2010).

| Categoría | Año | | | |
|-----------------|-------|------|------|-------|
| | 1989 | 1993 | 2006 | 2010 |
| Gasolina (ppm) | 5000 | 500 | 15 | 15 |
| Diesel (ppm) | 20000 | 5000 | 500 | 15 |
| Turbosina (ppm) | 3000 | 3000 | 3000 | <3000 |

En México la norma oficial NOM-086 SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece para el diesel un valor mínimo de índice de cetano de 48 unidades y un contenido máximo de aromáticos de 30 % en volumen (Tabla 2.2 y Tabla 2.3) [3, 13].

Tabla 2.2. Especificaciones generales de las gasolinas.

| NOMBRE DEL PRODUCTO: | | | Pemex Premium | Pemex Magna |
|----------------------|-------------|--|--|--|
| Propiedad | Unidad | Método de Prueba | | |
| Azufre | ppm en peso | Determinación de S en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía. (ASTM D 4294-03) ¹ Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros (ASTM D 5453-05) | 250 promedio 300 máximo Octubre 2006: 30 promedio / 80 máximo | ZMVM, ZMG y ZMM: 500 máximo; Resto del país: 1000 máximo ZMVM, ZMG, ZMM ² Octubre 2008: 30 promedio / 80 máximo Resto del País Enero 2009: 30 promedio / 80 máximo |
| Índice de octano | | (ASTM D 2699-04) (ASTM D 2700-04) | 92 mínimo 91 mínimo para: Cd. Juárez, Chihuahua y Parral de la Zona Noreste y Zona Pacífico Z4 (excepto Cd. Obregón y Hermosillo) | 87 mínimo |

Tabla 2.3. Especificaciones generales del diesel.

| NOMBRE DEL PRODUCTO: | | | PEMEX DIESEL | DIESEL |
|-------------------------------------|--------|---|--------------|-----------|
| Propiedad | Unidad | Método de prueba | | |
| Número de cetano o Índice de cetano | - | Número de cetano del diesel (ASTM 0613-05) Cálculo del índice de cetano de combustibles destilados (ASTM 0976-04be1) | 48 mínimo | 40 mínimo |

¹ ASTM: American Society for Testing and Materials.

² ZMVM: Zona Metropolitana del Valle de México. ZMG: Zona Metropolitana de Guadalajara. ZMM: Zona Metropolitana de Monterrey.

2.3. Posibles soluciones

El hidrotratamiento (HDT) es un proceso catalítico heterogéneo que consiste en la remoción de heteroátomos, así como la hidrogenación de olefinas o compuestos aromáticos, para producir derivados estables y ambientalmente aceptables. A este proceso se someten los gasóleos primarios, gasóleos de vacío, productos de desintegración, así como las corrientes obtenidas en las plantas de hidrodeseintegración [11].

Los procesos de HDT se pueden realizar a través del hidroprocesamiento y la hidroconversión.

El hidroprocesamiento consiste principalmente en la remoción de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados mediante los procesos de hidrodeseulfuración (HDS), hidrodese-nitrogenación (HDN), hidrodeseoxigenación (HDO) e hidrodese-metalización (HDM), respectivamente.

En los procesos de hidroconversión se modifica la estructura y peso molecular de los componentes de los crudos tratados. Entre ellos podemos nombrar la hidrodeseintegración, hidrogenación (HID), isomerización (ISOM) y la hidrodese-aromatización (HDA) (Figura 2.2) [2-3, 9, 11, 14-21].

La hidrogenación consiste en romper los enlaces dobles y triples para introducir hidrógeno en la molécula. En los compuestos policíclicos (con más de un anillo) se favorece la hidrogenación del anillo con menor número de enlaces dobles y triples.

La eliminación de compuestos azufrados y la reducción de compuestos aromáticos son de gran importancia para mejorar la calidad del diesel. La hidrogenación de compuestos aromáticos aumenta el número de cetano (medida de la calidad del combustible diesel) [22].

A nivel industrial los catalizadores de hidrotratamiento comprenden a los óxidos de cobalto y molibdeno sobre alúmina, óxido de níquel, tiomolibdato de níquel, sulfuros de tungsteno y níquel y óxido de vanadio.

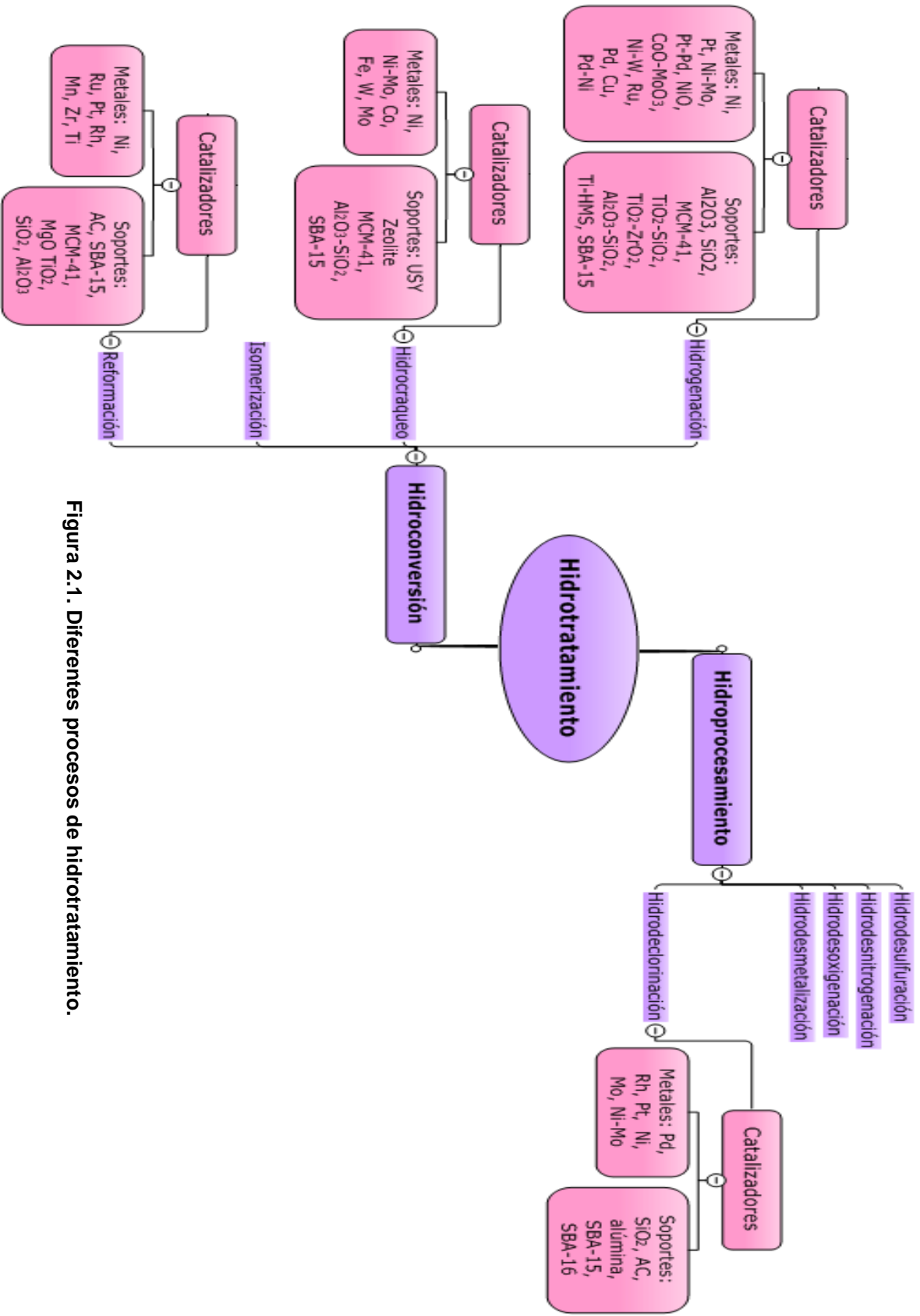


Figura 2.1. Diferentes procesos de hidrotatamiento.

2.4. Catálisis

La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo en el nivel molecular de tales transformaciones. Está relacionada con los pasos intermedios que conducen a los productos finales, las velocidades con que se efectúan estos pasos y otros factores tales como la temperatura, concentración, tipo de disolvente y los catalizadores utilizados [23]. El concepto de velocidad de reacción traduce la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química [24].

La catálisis se encarga del estudio del conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente *in situ* [24].

Para que una reacción ocurra es necesario superar una barrera energética llamada energía de activación. Una reacción catalizada proporcionará un camino alternativo que requiera de una menor energía de activación para que la reacción se lleve a cabo. La Figura 2.3 ejemplifica la trayectoria que seguirá una reacción catalizada y una no catalizada:

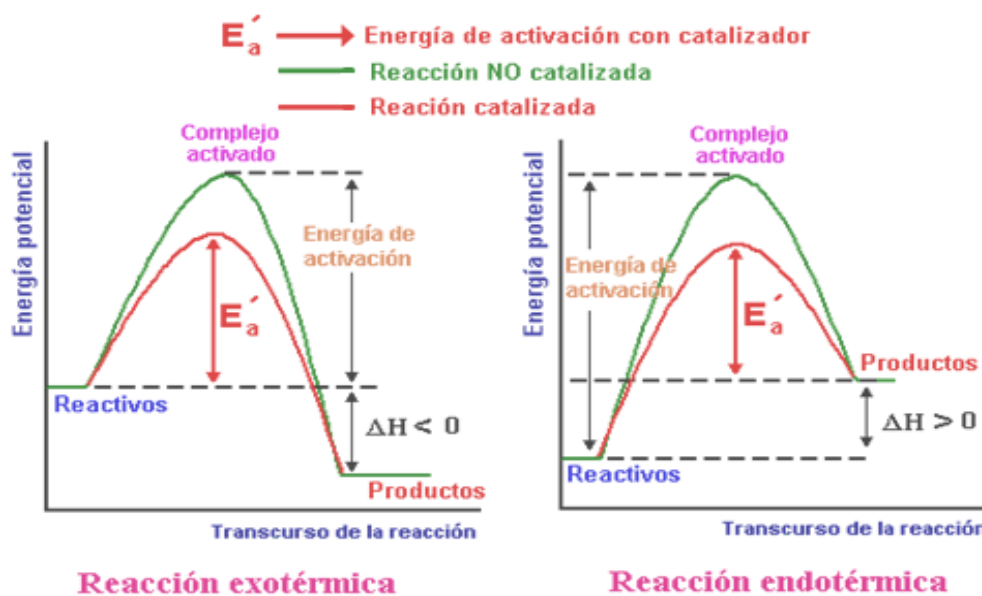


Figura 2.1. Curvas de energía potencial en el transcurso de reacciones exotérmica y endotérmica con y sin catalizador [24].

La catálisis se clasifica de acuerdo a la fase en la que se encuentran los reactivos y el catalizador. De este modo existe la catálisis heterogénea y la homogénea.

En la catálisis homogénea todas las especies que participan en la reacción así como el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos.

Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida, esto debido a la solubilidad del gas en el líquido pues la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye.

En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias [25].

Por su parte en la catálisis heterogénea, el catalizador es insoluble o se encuentra en una fase distinta a los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Los fenómenos que ocurren en un proceso catalítico heterogéneo son [26, 27]:

- I. Difusión de los reactivos del fluido global a la interfase fluido-sólido (superficie externa de la partícula catalizadora).
- II. Difusión de los reactivos al interior de los poros de la partícula (si ésta es porosa).
- III. Adsorción de los reactivos sobre toda la superficie catalítica (incluyendo la de los poros, si la partícula es porosa).
- IV. Reacción química de los reactivos adsorbidos generando productos adsorbidos.
- V. Desorción de los productos.

- VI. Difusión de los productos desde la superficie catalítica interna (poros) hasta la superficie externa del catalizador.
- VII. Difusión de los productos de la interfase fluido-sólido a la corriente del fluido normal.

A continuación se ilustran los fenómenos III, IV, V y VI que ocurren en un proceso catalítico heterogéneo (Figura 2.4), así como la curva de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción (Figura 2.5) [25].

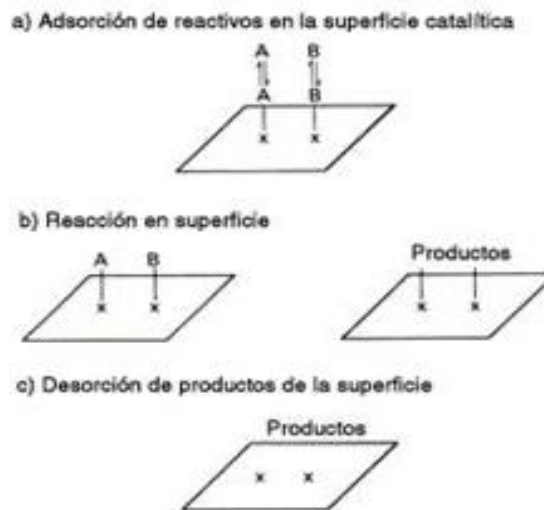


Figura 2.2. Etapas en proceso catalítico heterogéneo [25].

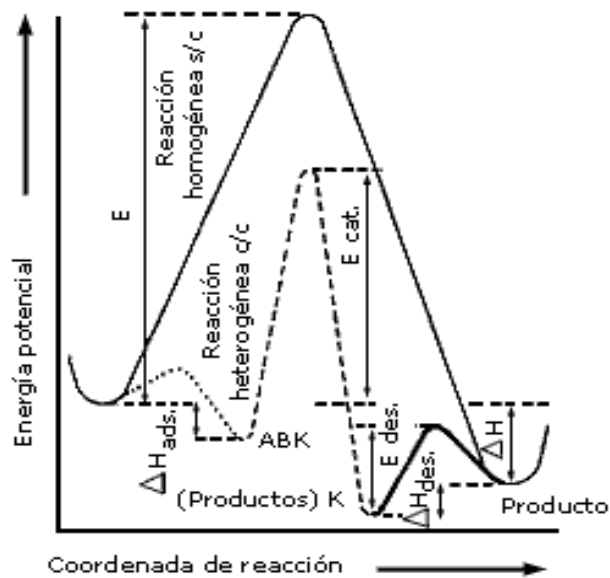


Figura 2.3. Curva de energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo [25].

La adsorción es un proceso exotérmico en el cual las moléculas de una fase fluida denominada adsorbato se fijan sobre la superficie de un sólido denominado adsorbente [28]. Es el enriquecimiento de uno o más componentes en la región comprendida entre dos fases. Este fenómeno depende de varios factores como la naturaleza del sólido, la naturaleza de la fase fluida (líquido o gas), la temperatura y el lugar de la superficie en donde se adsorbe la partícula.

A continuación se describen los dos mecanismos propuestos para las reacciones que ocurren en superficies catalizadas.

Dada la reacción: $A + B \rightarrow C$

Langmuir-Hinshelwood proponen que las dos especies (A y B) son adsorbidas en la superficie catalítica y una vez adsorbidas reaccionan para formar C y luego desorberse como dicho producto. La Figura 2.6 esquematiza el mecanismo [29]:

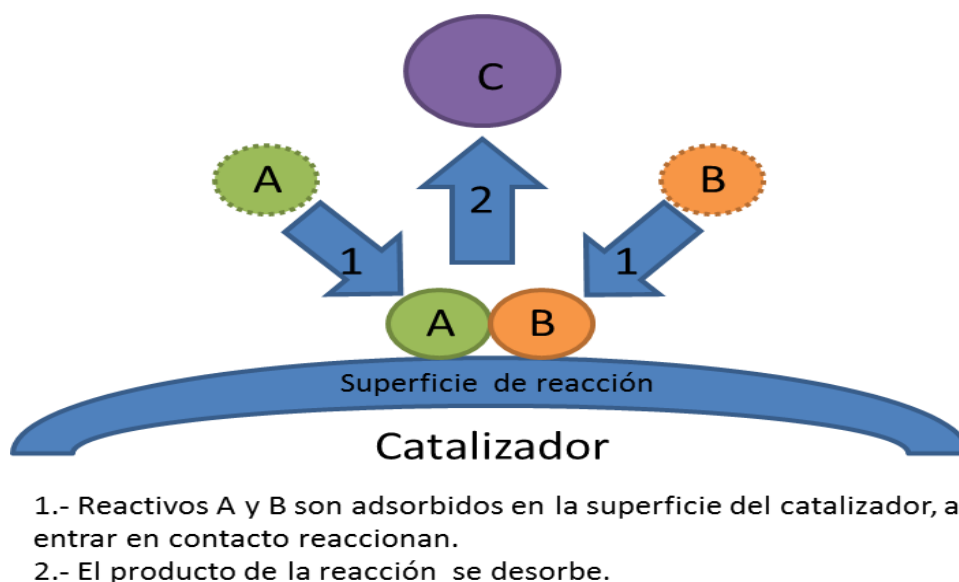


Figura 2.4. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

Eley-Rideal proponen que sólo uno de los reactivos es adsorbido en la superficie catalítica y reacciona cuando el otro reactivo (en fase gaseosa) que no ha sido adsorbido colisiona con el primero. Se espera que la velocidad de formación del producto sea proporcional a la presión parcial del gas que no ha sido adsorbido y a la

superficie catalítica que ocupa el gas adsorbido. La Figura 2.7 ilustra este mecanismo [29]:



Figura 2.5. Mecanismo de Eley-Rideal.

De acuerdo a las interacciones que se dan entre el adsorbente y el adsorbato la adsorción puede ser física o química.

En los procesos catalíticos ocurre la adsorción química o quimisorción, donde hay ruptura y formación de enlaces generando interacciones fuertes y cambios de entalpía más grandes (80-400) kJ/mol. Los electrones entre el gas y el sólido sufren un reordenamiento modificando la forma o grado de ocupación de los orbitales en los que dichos electrones se encuentran. Es un proceso más selectivo pues dependerá de la naturaleza de las sustancias involucradas [23, 28, 30].

La catálisis que se aplicó para el presente trabajo es catálisis heterogénea puesto que el catalizador es sólido y los reactivos se encuentran en fase gaseosa y líquida.

2.5. Catalizador

W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de la reacción. El catalizador no

se considera ni reactivo ni producto en la reacción. Otras definiciones y características de un catalizador son: [24, 28, 29].

- Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.
- Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.
- Un catalizador acelera la reacción al proporcionar otros posibles mecanismos para la formación de productos, siendo la energía de activación de cada etapa catalítica, inferior a la de la reacción no catalizada.
- En el ciclo de la reacción, los centros de catálisis activos se combinan al menos con un reactante y quedan libres al aparecer el producto. El centro liberado se puede recombinar con otro reactante para producir otro ciclo.
- Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G > 0$). La termodinámica delimita el campo de acción de los catalizadores.
- Para una reacción en equilibrio, el catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio debido que cualquier catalizador que acelere la reacción directa en un sistema en equilibrio también cataliza la reacción inversa.
- El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador y un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles. Para la reacción inversa, esta condición se aplica igualmente al mecanismo catalítico bajo el principio de microrreversibilidad que dice que la reacción debe seguir los mismos pasos en un sentido o en el otro.
- El catalizador tiene una vida limitada.
- La actividad catalítica de un catalizador se refiere a la capacidad que tiene el mismo de aumentar la velocidad de reacción respecto a una reacción no catalizada, a las mismas condiciones de presión, temperatura, composición, etc.

- La selectividad se define como el porcentaje de reactivo consumido que forma el o los productos deseados. Es la capacidad para acelerar la generación de un(os) producto(s) específico(s) en una reacción.
- Se dice que un catalizador es estable cuando mantiene sus propiedades durante un tiempo de uso.

Un catalizador sólido usualmente se compone de las siguientes partes:

- ✓ Soporte
- ✓ Fase activa
- ✓ Promotor

2.5.1. Soporte

Es la base en donde se depositan la fase activa y el promotor. Un buen soporte debe poseer ciertas características fisicoquímicas que ayuden a incrementar la dispersión de las fases depositadas y por consecuencia aumentar la rapidez de la reacción. Entre las características importantes de un buen soporte se encuentran [11]:

- ✓ Área superficial grande
- ✓ Tamaño de poros adecuado
- ✓ Resistencia mecánica
- ✓ Estabilidad a las condiciones de reacción
- ✓ Composición química adecuada

No es indispensable que los catalizadores posean soporte, pero el uso de éste disminuye mucho los costos en la síntesis del catalizador pues se requiere de una menor cantidad de ingrediente activo y además aprovecha mejor los sitios activos de dicho ingrediente.

La mayor parte de los catalizadores heterogéneos son sólidos porosos. Para sintetizar los soportes de los catalizadores existen diferentes métodos, los cuales permiten modificar la textura, tamaño y forma de los poros de los materiales sintetizados. Dicho lo anterior, los soportes de los catalizadores se pueden clasificar

entre sí por el tamaño de sus poros (D_p). De acuerdo a esta propiedad física, los materiales porosos se dividen en (Tabla 2.4) [31]:

Tabla 2.1. Clasificación de sólidos porosos de acuerdo al tamaño de poro.

| Clasificación | Tamaño D_p (nm) |
|-----------------|-------------------|
| Ultramicroporos | < 0.7 |
| Microporos | < 2 |
| Mesoporos | $2 < D_p < 50$ |
| Macroporos | > 50 |

Por su forma los poros pueden ser cilíndricos (alúmina y magnesia), de rendijas (arcillas y carbón activado) o vacíos entre esferas sólidas (sílice y otros materiales obtenidos a partir de geles). Otros tipos de poros se muestran a continuación (Figura 2.8) [30]:

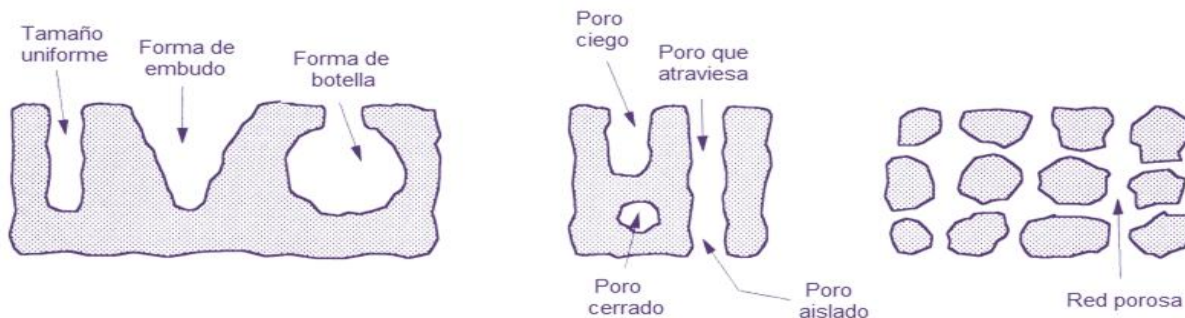


Figura 2.6. Tipos de poros [30].

El tamaño y forma de los poros de un catalizador influirán directamente en varios aspectos físicos y catalíticos como el área superficial, los problemas relacionados con el transporte de masa, el factor de tortuosidad y la desactivación del catalizador.

Las características morfológicas de interés en los sólidos porosos son el área superficial, el tamaño y distribución del tamaño de poro. Existen una variedad de técnicas para determinar estas características que dependen del tipo de poro y se basan generalmente en la adsorción de moléculas gaseosas sobre la superficie del sólido. Dentro de las principales técnicas están [31]:

- i. Adsorción de nitrógeno: se utiliza para determinar el área superficial y las distribuciones de volumen y tamaño de microporos, mesoporos y macroporos.

- ii. Adsorción de kriptón, argón y helio a baja temperatura: se aplica para medir microporos.
- iii. Porosimetría de mercurio: se emplea para medir el volumen y la distribución de tamaño en macroporos y mesoporos.

2.5.1.1. Mallas moleculares mesoporosas

El soporte comúnmente utilizado para la preparación de catalizadores de HDS es la γ -alúmina. Sin embargo, después de diversos trabajos de investigación, se ha encontrado que una opción más viable para mejorar el desempeño del catalizador es el uso de mallas moleculares mesoporosas como soportes para reacciones de separación y catálisis que involucran moléculas de gran tamaño [11].

En la última década el desarrollo de la nanotecnología ha ido aumentando debido a las múltiples aplicaciones que hoy en día presenta, especialmente en lo que respecta a los materiales nanoestructurados. Los materiales mesoporosos ordenados son una clase relevante entre los materiales nanoestructurados. Poseen un área superficial y volumen de poro elevados además de una uniformidad en el tamaño de sus poros. Estas propiedades elevan las expectativas y amplían las oportunidades de dichos materiales para que impulsen su aplicación en membranas, sensores, intercambio iónico, separación, almacenamiento de energía, catálisis, fotocatalisis, biología molecular de aislamiento, purificaciones, biotecnología entre otras [10].

La evolución de las mallas moleculares mesoporosas inicia en 1970 con un procedimiento patentado para producir sílice mesoporosa. En 1990 investigadores japoneses utilizando este procedimiento, sintetizaron nanopartículas de sílice mesoporosa de manera independiente, mismas que para 1992 se produjeron por el grupo Mobil Oil. Los materiales obtenidos fueron nombrados M41S, presentaban un arreglo molecular ordenado y periódico. La familia M41S está conformada por los materiales MCM-41 (Mobil Composition of Matter por su siglas en inglés), MCM-48 y MCM-50 presentando cada uno un arreglo diferente (hexagonal, cúbico y laminar, respectivamente) (**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**Figura 2.9) [32].

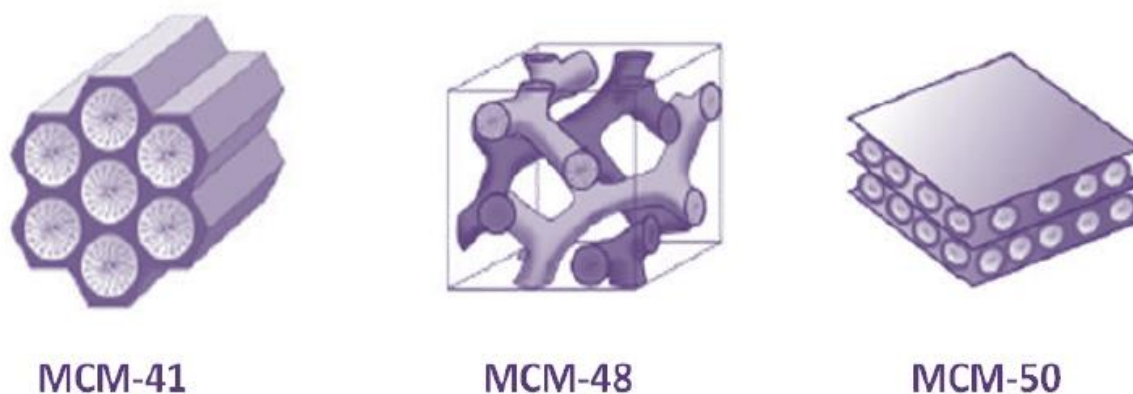


Figura 2.7. Estructuras de los diferentes materiales M41S [32].

Posteriormente el grupo de Pinnavaia crea las sílices hexagonales HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) y MSU (Michigan State University) con una estructura de poro aleatoria e irregular (wormhole) debida a la técnica que emplearon para la elaboración de las sílices. Dichos materiales no poseen un alto ordenamiento en sus poros. Años más tarde Stucky y colaboradores, grupo de investigadores pertenecientes a la Universidad de California en Santa Bárbara, introducen los materiales SBA-15 (fase hexagonal) y SBA-16 (fase cúbica), los cuales tienen paredes un poco más gruesas traduciéndose en una estabilidad térmica e hidrotérmica mayor que la que presentaban los materiales MCM41 y HMS [32-36].

2.5.1.2. SBA-15

Para el presente trabajo se utilizó el material SBA-15 debido a las propiedades texturales que presenta (elevada área superficial, uniformidad de diámetro de poro y espesor de pared mayor) que lo hacen muy atractivo como soporte catalítico.

El SBA-15 (Santa Barbara Amorphous por sus siglas en inglés) puede prepararse sobre un amplio intervalo de tamaño de poro uniforme y espesor de pared a diferentes temperaturas de reacción [37]. Se sintetiza utilizando surfactantes poliméricos, como son los copolímeros de óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO), que crean cadenas con regiones hidrofóbicas e hidrofílicas que presentan la siguiente estructura $EO_nPO_mEO_n$. En este caso, el tensoactivo utilizado fue el Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) [11].

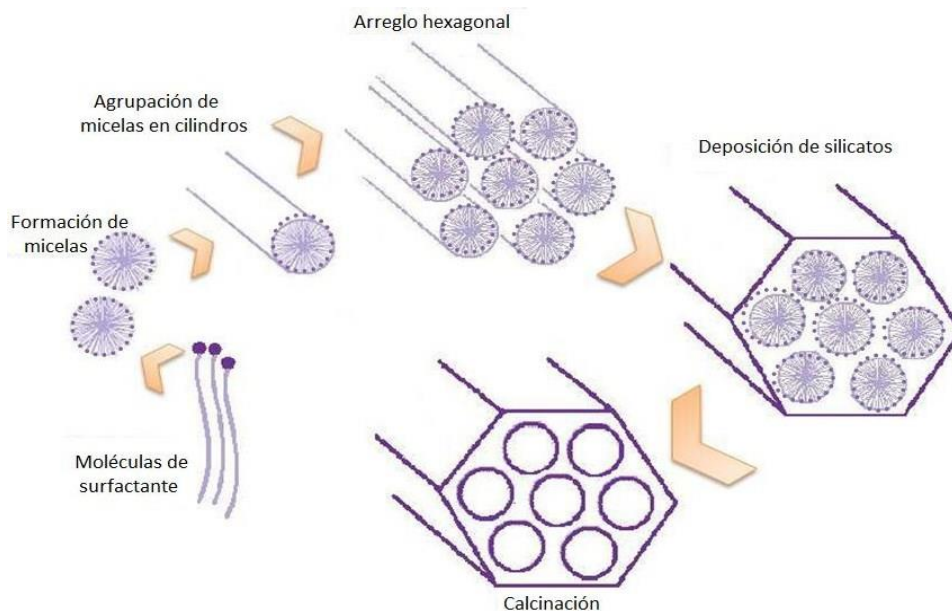


Figura 1.10 Síntesis de SBA-15.

Describiendo brevemente la figura se entiende que las moléculas del agente director, surfactante o tensoactivo (P123) presentes en un medio acuoso se aglomeran en forma de micelas las cuales al agregarse forman estructuras tubulares, que a su vez crean arreglos hexagonales.

Una vez formados los arreglos hexagonales se agrega el precursor de sílice, en este caso se empleó el ortosilicato de tetraetilo (TEOS), que polimeriza sobre la estructura hexagonal. Finalmente el agente director se elimina por calcinación y así se obtiene la estructura mesoporosa de sílice (Figura 2.10).

2.5.2. Fase activa

Es el elemento principal de cualquier catalizador ya que es el responsable de la actividad catalítica del mismo. Es el compuesto (generalmente un metal) que cataliza la reacción. La fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, la mayoría de las fases activas sólidas necesitan la presencia de un segundo elemento (soporte), en el cual, puede dispersarse para aumentar su superficie de contacto [11].

Comúnmente los catalizadores más utilizados para la hidrogenación son aquellos que utilizan el níquel y platino como fase activa. Los últimos presentan una

mayor actividad pero los soportados con níquel son más económicos y pueden catalizar las reacciones a temperaturas menores [38].

Importantes procesos catalíticos industriales tales como la hidrogenación, el hidrocrqueo, la hidrodechlorinación, reformación de metano entre otros, utilizan catalizadores soportados con níquel debido a su fácil adquisición, su alta actividad y su bajo costo [39].

A continuación se presenta una variedad de catalizadores soportados con níquel y su aplicación en algunos procesos catalíticos industriales (Figura 2.11). Dichos catalizadores han sido utilizados y reportados en una variedad de trabajos [2-3, 9, 14-21, 38-49].

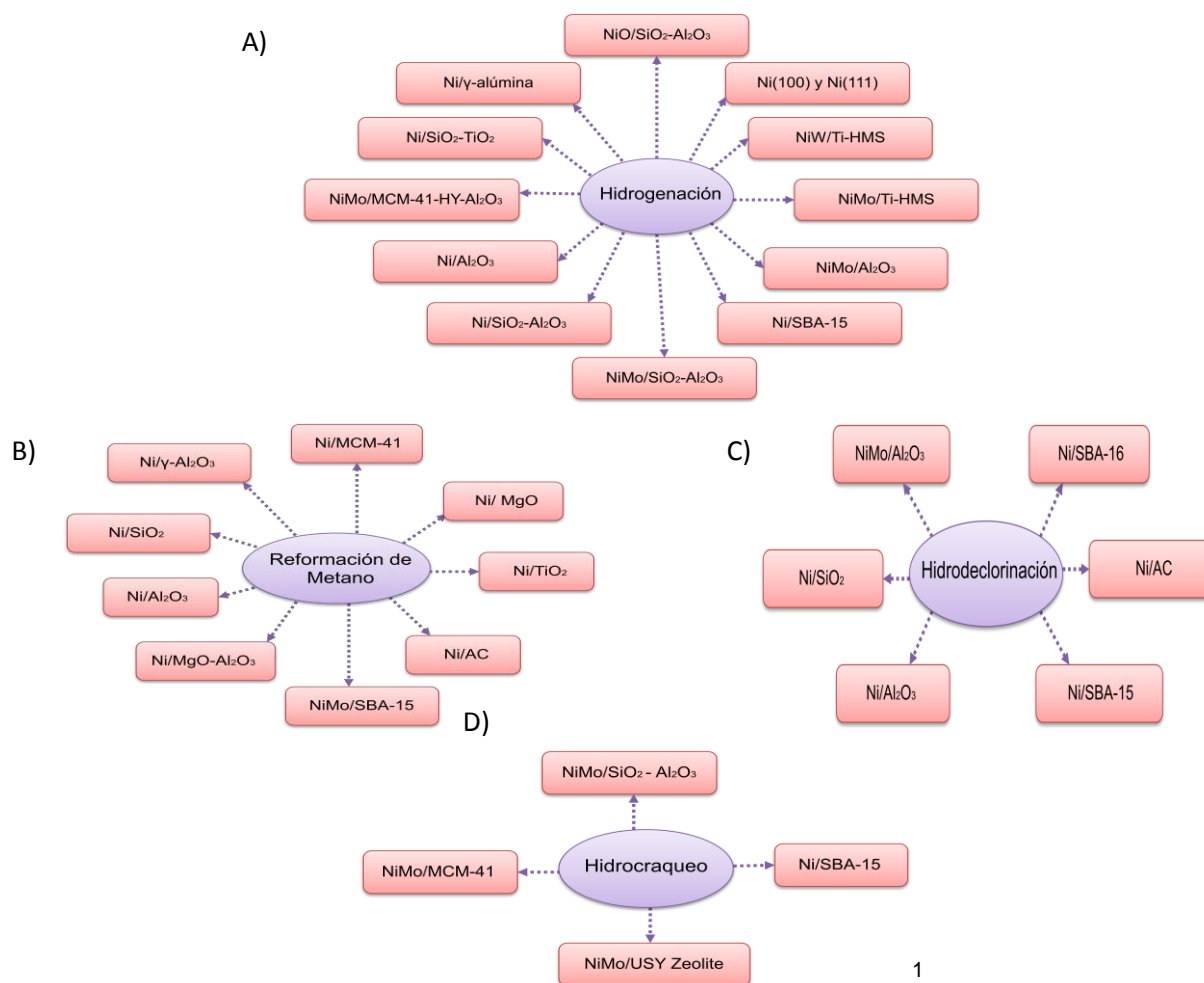


Figura 2.11. Catalizadores soportados con níquel usados para diferentes procesos catalíticos (A, B, C, D).

¹ USY= ultrastable Y-type

2.5.3. Promotor

Es un componente que no tiene actividad catalítica propia pero aumenta la actividad de la fase activa. Ayuda a mejorar las características del catalizador al ser incorporado en pequeñas cantidades al soporte o a la fase activa.

Existen dos diferentes tipos de promotores, los llamados promotores electrónicos que ayudan al catalizador a incrementar su actividad catalítica y los denominados promotores texturales que le brindan una mayor estabilidad a la fase activa [11].

2.6. Uso de agentes ligantes o quelantes

Un agente ligante es una molécula que posee dos o más pares de electrones los cuales permiten la adhesión de iones metálicos. Los ligantes se dividen de acuerdo a su número de coordinación, es decir a los enlaces ácido-base que pueden formar. Pueden ser monodentados, bidentados o polidentados [28,50].

Debido a su naturaleza química, el comportamiento que muestran los agentes ligantes en solución depende fuertemente del valor del pH presente en la disolución [51].

Los efectos benéficos producidos por la adición de agentes ligantes a las soluciones precursoras son [10, 52]:

- ✓ Incremento en la viscosidad de las soluciones permitiendo una distribución uniforme de los componentes de la fase activa depositados sobre la superficie del soporte.
- ✓ Formación de una fase de gel que favorece una alta dispersión de los óxidos metálicos.

Los ligantes comúnmente usados en soluciones acuosas para preparar catalizadores son el ácido cítrico (AC), el ácido nitrilotriacético (NTA) y el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

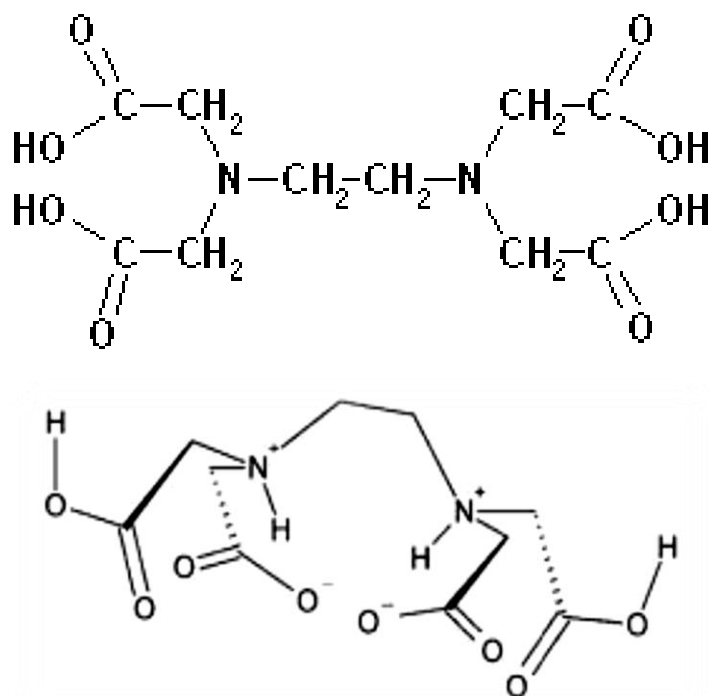


Figura 2.12. Estructura química de EDTA y H_4EDTA [10].

El EDTA es un quelante hexadentado que puede liberar 4 protones pero también puede actuar como una base de Lewis aceptando a dos iones [50, 51].

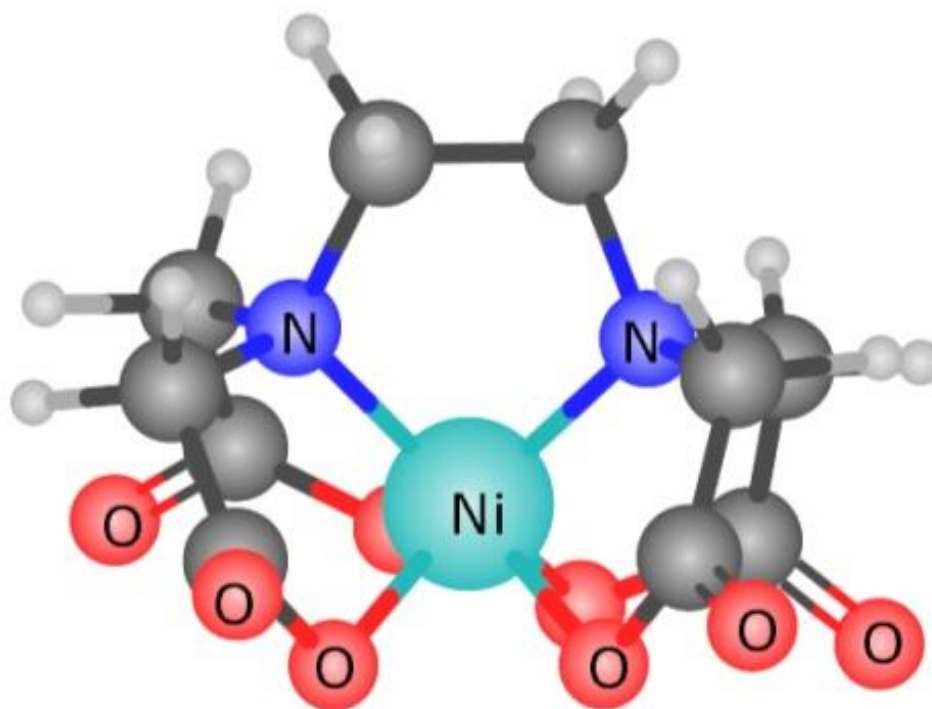


Figura 2.13. Complejo $\text{Ni}(\text{EDTA})^{2-}$ [37].

El EDTA forma complejos 1:1 con la mayoría de los iones metálicos. Por esta capacidad es usado ampliamente en varios campos de la industria [28, 51].

A continuación se mencionan algunas aplicaciones que han tenido diferentes catalizadores preparados con ligantes en varios trabajos experimentales.

Tabla 2.5. Aplicaciones catalizadores preparados con ligantes.

| Catalizador | Ligante | Aplicación | Referencia |
|---|---|--|------------|
| M-MFI ¹ / M-MCM-41 (M= Ni, Co) | EDTA | Hidrocrackeo | 53 |
| Nanopartículas de MFe ₂ O ₄ (M= Ni, Co) | EDTA | Fluidos magnéticos Biomedicina (transporte) Oxidación CO Síntesis de amonía | 54, 55 |
| NiMo/SiO ₂ | NTA ² EN EDTA CyDTA | Hidrodesulfuración (HDS) Hidrodesnitrogenación (HDN) Hidrodesoxigenación (HDO) | 56, 57 |
| NiMo/SBA-15 | EDTA CA | Hidrotratamiento de gasóleo ligero HDS | 58-60 |
| Ni/SBA-15 | EDTA | Hidrodechlorinación (HDC) | 61 |
| NiMo/Al ₂ O ₃ Mo/Al ₂ O ₃ | NTA | HDS | 62 |
| NiMo/SiO ₂ NiMo/γ-Al ₂ O ₃ Mo/γ-Al ₂ O ₃ | NTA | HDS | 63-65 |
| NiW/P/Al ₂ O ₃ | EDTA | HDN | 66 |
| Ni/Mg-Al | EDTA | Reformación de metano | 67 |
| Ag-Ni/Ti | EDTA | Oxidación hidracina | 68 |
| Ni/SiO ₃ -Al ₂ O ₃ Mo/SiO ₃ -Al ₂ O ₃ NiMo/SiO ₃ -Al ₂ O ₃ | EDTA | HDS | 69 |

¹ MFI= Mordenite Framework Invented

² NTA= Nitrotriacetic acid

EN= Ethylenediamine

CyDTA= 1,2- cyclohexdiaminetetraacetic acid

CA= Citric acid

Algunos autores ocuparon ligantes para formar complejos iónicos, que servían de plantillas para introducir los diferentes heteroátomos a los soportes (MC M-41 y MFI) de los catalizadores sintetizados para hidrocrqueo. De este modo el contenido de heteroátomos en dichos materiales, se enriqueció [53].

H. Hajihashemi et al. y D. Sun y colaboradores, utilizaron EDTA en la síntesis de nanopartículas de Ni-Fe aplicadas en campos como biomedicina, catálisis y fluidos magnéticos. El efecto que tuvo el ligante fue aumentar la pureza de las partículas sintetizadas reduciendo los iones de Fe y Ni libres en solución, evitando así la formación de impurezas (óxidos metálicos). También ayudó a disminuir la temperatura requerida durante el proceso de preparación, haciéndolo más controlable. La temperatura se considera importante ya que afectará el tamaño y morfología de los cristales obtenidos y en consecuencia el desempeño de los mismos [54, 55].

En general para los catalizadores NiMo ocupados para HDS e hidrotreatmento, los ligantes aumentaron la temperatura de sulfuración del Ni (retardando su sulfuración), logrando una mejor dispersión de la fase activa y mayor promoción por Ni, reflejándose en una actividad de hidrosulfuración superior [56-60, 62-66].

Y. S. Cho et al. concluyeron que el uso de EDTA en la preparación de sus catalizadores (Ni/SBA-15), mejoró la dispersión de las partículas de Ni sobre la superficie del soporte, aumentando su capacidad para contener carga metálica. La actividad catalítica de los catalizadores preparados con el ligante aumentó y además los materiales resultaron más resistentes a la desactivación [61].

OBJETIVOS

CAPÍTULO 3

3.1. Objetivo general

Sintetizar una serie de catalizadores de Ni/SBA-15 con y sin el uso de agente quelante (EDTA), caracterizarlos y evaluar su desempeño en la reacción de hidrogenación de naftaleno. Se espera encontrar una correlación entre la dispersión de nanopartículas de Ni en los catalizadores y su actividad catalítica.

3.2. Objetivos específicos

- i. Síntesis del soporte SBA-15 de sílice pura.
- ii. Caracterización del soporte sintetizado por fisorción de nitrógeno y microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM).
- iii. Síntesis de catalizadores de Ni soportados en material SBA-15 preparado. Se prepararán seis catalizadores en total con la carga de Ni metálico entre 1 % y 5 % en peso. Tres de estas muestras se prepararán sin el uso de agentes quelantes (siendo las muestras de referencia), las otras tres utilizando el EDTA como ligante.
- iv. Análisis de las soluciones de impregnación con la técnica de espectroscopía en el rango UV-vis.
- v. Caracterización de catalizadores de Ni calcinados por medio de fisorción de N₂, microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersa (SEM-EDX), espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-vis (DRS), reducción a temperatura programada (TPR) y difracción de rayos X de polvos (DRX).
- vi. Evaluación del desempeño catalítico de las formulaciones preparadas en la hidrogenación de naftaleno (HID).
- vii. Comparación de la actividad y selectividad de las nuevas formulaciones desarrolladas con las características de Ni soportado y su carga.
- viii. Explicación del comportamiento presentado.
- ix. Análisis y discusión de los resultados obtenidos.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 4



En este capítulo se describen los procedimientos experimentales, la metodología y las técnicas utilizadas para la síntesis y caracterización de los catalizadores preparados para el presente trabajo.

A continuación en la Figura 4.1 se esquematiza de manera general el desarrollo experimental llevado a cabo:

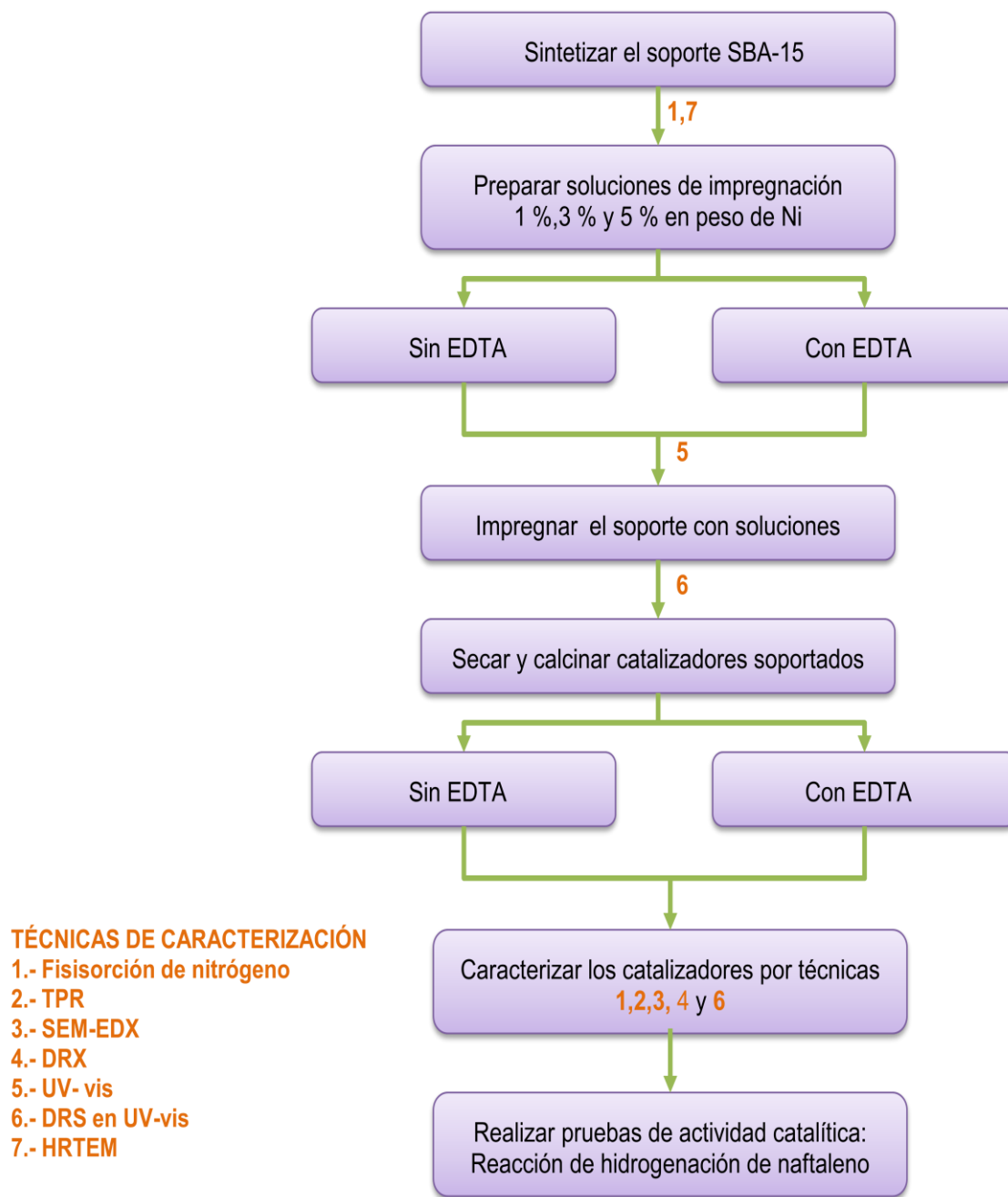


Figura 4.1. Diagrama general del desarrollo experimental.

4.1. Síntesis del soporte SBA-15

La metodología ocupada para obtener el soporte SBA-15 fue la descrita por Katarina Flodström [33, 70] triplicando las cantidades de las sustancias propuestas para obtener 3 g de soporte en lugar de 1 g. El soporte SBA-15 se obtuvo por el método sol-gel utilizando como agente director de la estructura al copolímero anfifílico de tres bloques Pluronic P123 (Polioles) y como precursor de sílice el ortosilicato de tetraetilo (TEOS, Aldrich 98 %). En la Tabla 4.1 se presentan las cantidades usadas para la síntesis de 3 g de SBA-15, en la Tabla 4.2 las principales propiedades de los reactivos y en la Figura 4.2 un diagrama del procedimiento realizado.

Tabla 4.1. Cantidades necesarias para preparar 3 g de SBA-15.

| Sustancia | Cantidades (g) |
|------------------|----------------|
| Pluronic 123 | 5.76 |
| Agua desionizada | 135 |
| HCL (4M) | 90 |
| TEOS | 12 |

Tabla 4.2. Principales propiedades y funciones de los reactivos.

| Propiedad | Reactivo | | | |
|--------------|--|------------------|-------------------|--|
| | Pluronic 123 | Agua desionizada | Ácido clorhídrico | TEOS |
| Fórmula | (EO) ₂₀ -(PO) ₇₀ -(EO) ₂₀ | H ₂ O | HCl | C ₈ H ₂₀ O ₄ Si |
| P.M. (g/mol) | 5750 | 18 | 36.46 | 208.33 |
| Pureza (%) | 100 | 100 | 36.5-38 | 98 |
| ρ (g/mL) | ---- | 1 | 1.185 | 0.933 |
| Función | Agente director | Disolvente | Medio ácido | Precursor de sílice |

Se pesaron 5.76 g de Pluronic P123 y se disolvieron en una solución de 135 mL de agua desionizada con 90 mL de HCl 4M (J.T. Baker) a temperatura ambiente. Una vez homogeneizada la mezcla, se colocó la misma en un reactor autoclave marca Parr, a una temperatura de 35 °C y con agitación constante. Se adicionaron 12 g de TEOS (Aldrich 98%) manteniendo la agitación y temperatura por 24 horas más. Posteriormente se maduró el gel de sílice a una temperatura de 80 °C sin agitación durante un periodo de 24 h. El producto obtenido fue lavado, filtrado y secado al vacío. Para finalizar el sólido sintetizado fue calcinado.

Resumiendo la metodología descrita anteriormente [33]:

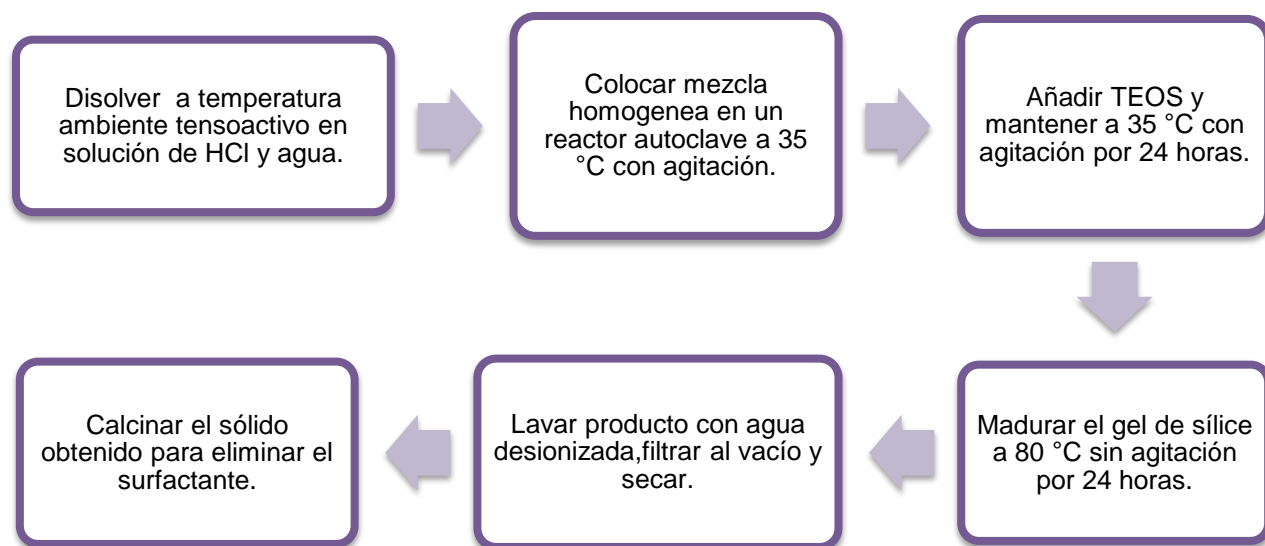


Figura 4.2. Diagrama de flujo experimental para sintetizar SBA-15.

La rampa de calentamiento [33] usada para calcinar el sólido obtenido se muestran enseguida (ver Figura 4.3).

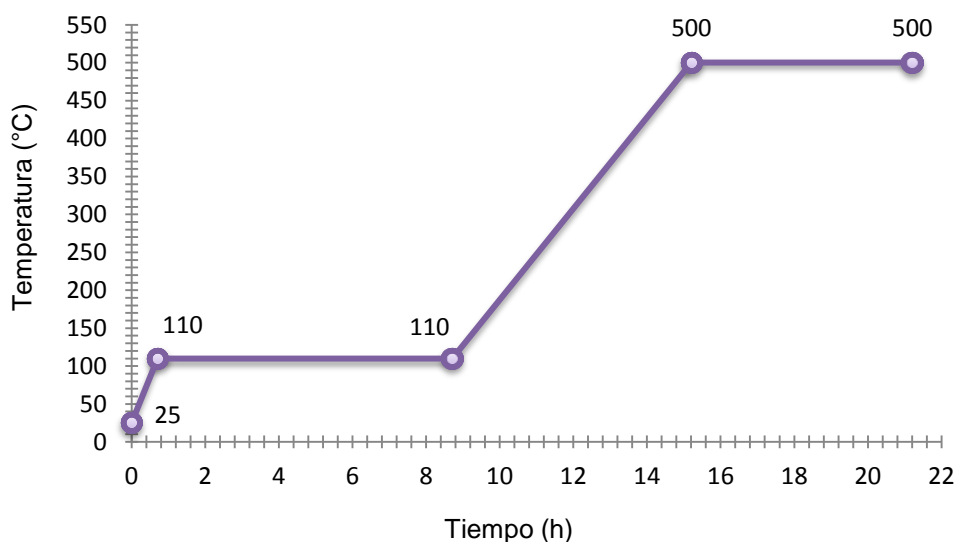


Figura 4.3. Rampa de calcinación para soporte SBA-15.

Rapidez de calentamiento:

Primera rampa: 2 °C/min

Segunda rampa: 1 °C/min

4.2. Preparación de catalizadores

Los catalizadores se prepararon mediante el método de impregnación por humedad incipiente que mide el volumen total de los poros y consiste en impregnar el sólido con un líquido hasta que el sólido ya no puede retener más. El volumen de líquido utilizado corresponde al volumen de los poros del sólido.

El soporte se impregnó con una solución acuosa que contenía el precursor de níquel (nitrato de níquel). Para realizar la impregnación se midió empíricamente el volumen de impregnación, que es el volumen de agua requerido para llenar completamente los poros de 1 g de soporte. Una vez obtenido el volumen de poro, se procedió a preparar las soluciones de impregnación a diferentes cargas de níquel. Las cargas que se utilizaron fueron 1 %, 3 % y 5 % en peso de níquel. Se prepararon catalizadores adicionales con las mismas cargas de Ni empleando EDTA como ligante. En la Figura 4.4 se muestra un resumen de los catalizadores preparados.

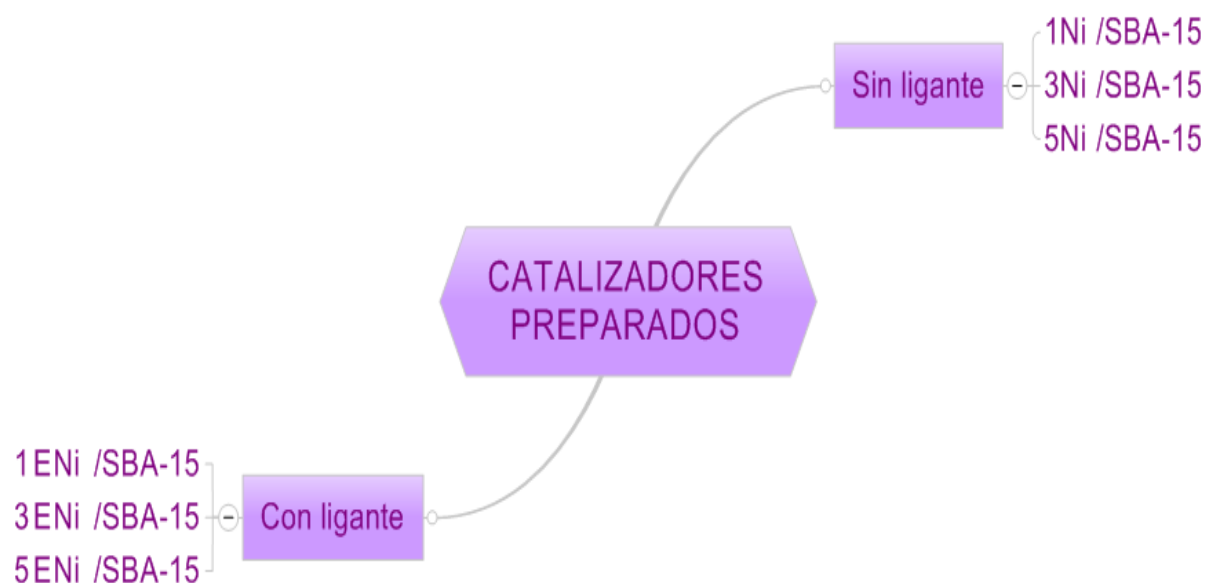


Figura 4.4. Diferentes catalizadores preparados.

Los reactivos utilizados para preparar las soluciones de impregnación fueron nitrato de níquel II hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Baker), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (Aldrich 99.99%) e hidróxido de amonio (NH_4OH) (Sigma Aldrich 28-30%).

La Figura 4.5 presenta los pasos seguidos para impregnar las soluciones de níquel con y sin EDTA en el soporte.

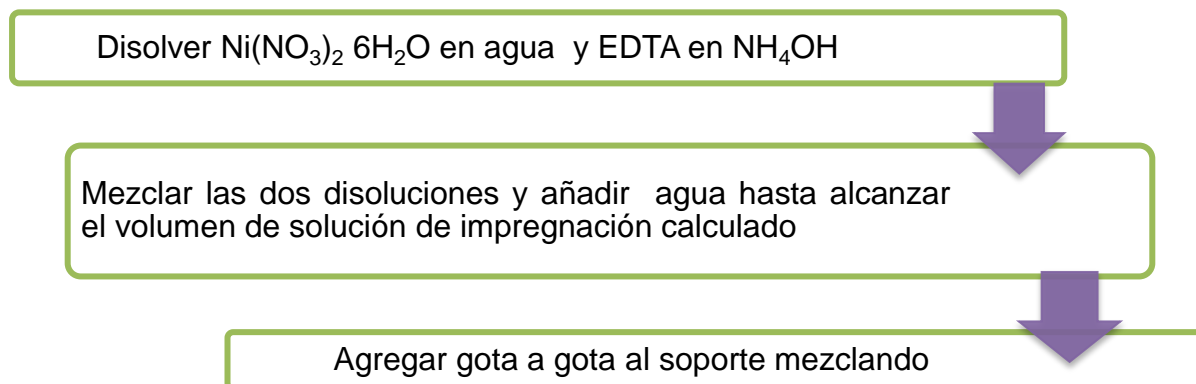


Figura 4.5. Diagrama de flujo para impregnar catalizadores.

Una vez impregnados los catalizadores con las soluciones de níquel, se procede a secarlos y calcinarlos en la mufla (Figura 4.6) mediante la siguiente rampa de calentamiento:

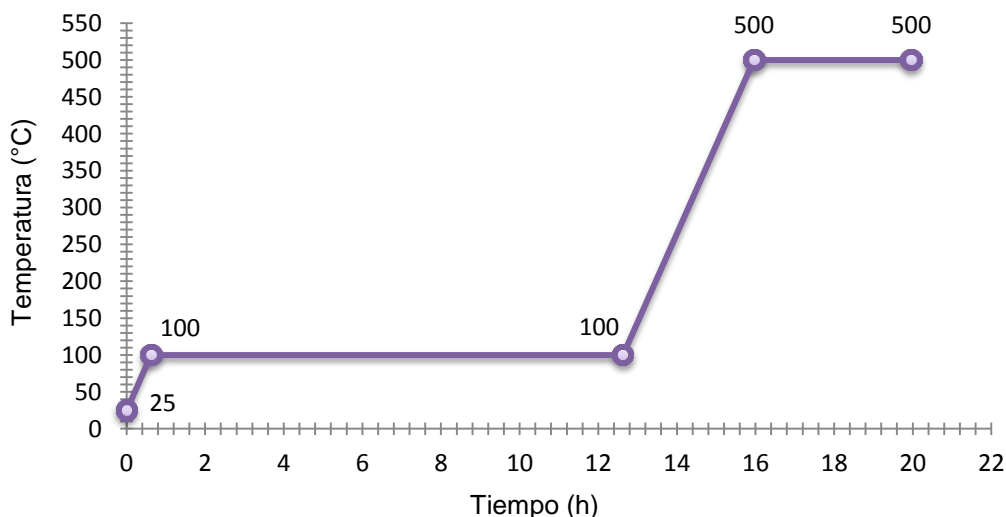


Figura 4.6. Rampa de calcinación para catalizadores.

Rapidez de calentamiento:

Primera rampa: 2 °C/min

Segunda rampa: 2 °C/min

A continuación se presentan las cantidades de precursor de níquel y EDTA utilizadas para preparar los catalizadores a 1 %, 3 % y 5 % en peso de níquel (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Cantidades de precursor y ligante empleadas.

| Catalizador | % Ni | % NiO | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (g) | EDTA (g) |
|--------------|------|-------|--|----------|
| 1Ni /SBA-15 | 1 | 1.28 | 0.1791 | ----- |
| 1ENi /SBA-15 | | | 0.3582 | 0.360 |
| 3Ni /SBA-15 | 3 | 3.96 | 0.5518 | ----- |
| 3ENi /SBA-15 | | | 1.1036 | 1.109 |
| 5Ni /SBA-15 | 5 | 6.79 | 0.9447 | ----- |
| 5ENi /SBA-15 | | | 1.8895 | 1.898 |

En el Anexo 1 se incluyen los cálculos realizados para obtener los porcentajes y cantidades para preparar las soluciones que se utilizaron para impregnar el soporte. Algunas figuras de la síntesis se muestran abajo (Figura 4.7 y Figura 4.8).

a)



b)

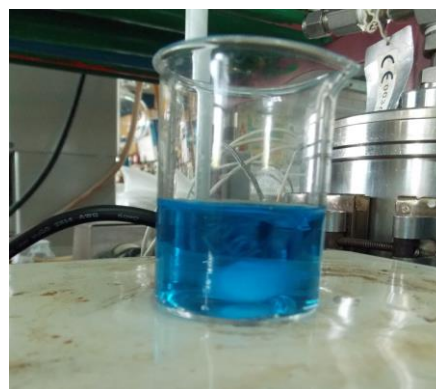


Figura 4.7. Soluciones de Ni a) sin EDTA y b) con EDTA usadas para impregnar.



Figura 4.8. Catalizador impregnado con solución de níquel y EDTA.

4.3. Técnicas de caracterización

Los soportes y los catalizadores preparados en este trabajo fueron analizados mediante las siguientes técnicas de caracterización:

- Fisisorción de nitrógeno
- Reducción a temperatura programada (TPR)
- Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersa (SEM-EDX)
- Difracción de rayos X de polvos (DRX)
- Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-vis (DRS)
- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Las disoluciones utilizadas para la preparación de catalizadores se caracterizaron mediante la espectroscopía en el rango UV-vis.

4.3.1. Fisisorción de nitrógeno

Debido a que las reacciones heterogéneas catalizadas tienen lugar en la superficie del catalizador, el área superficial, la forma y el tamaño de los poros influirán en la selectividad y actividad catalítica del mismo. Resulta entonces relevante determinar las características texturales que posee el catalizador.

Existen una variedad de técnicas para determinar estas características que dependen del tipo de poro y se basan generalmente en la adsorción de moléculas gaseosas sobre la superficie del sólido.

La adsorción de nitrógeno a 77 K es la técnica más usada para determinar las propiedades texturales de un sólido poroso. Dicha técnica registra las variaciones de presión en la fase gas que posteriormente transforma en variaciones de volumen adsorbido. Las medidas de la cantidad adsorbida se obtienen a pequeños intervalos de presión relativa dentro del rango común 0-1. A menudo la adsorción está seguida de su proceso inverso (desorción) en el cual la presión va disminuyendo [71].

La variación de cantidad adsorbida respecto a la presión relativa del adsorbato a temperatura constante, constituyen la isoterma de adsorción del sólido poroso la cual dependerá directamente de la textura del mismo. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, existen seis tipos de isotermas (Figura 4.9) de las cuales cuatro sirven para caracterizar los sólidos porosos [31, 72].

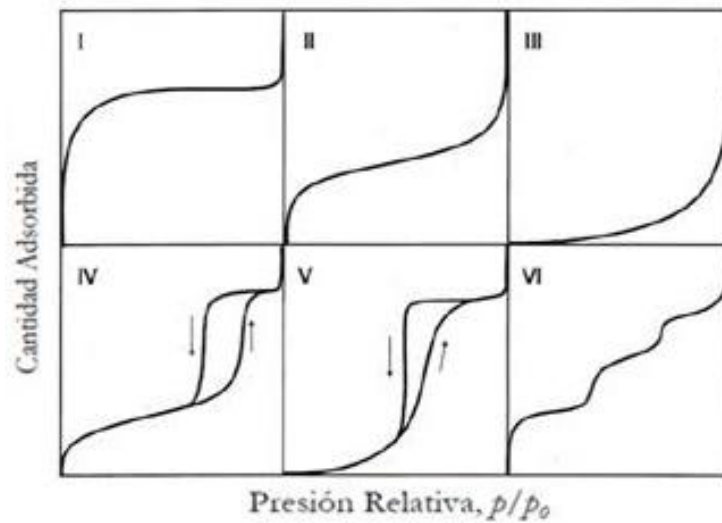


Figura 4.9. Los seis tipos de isothermas de adsorción según la IUPAC [72].

- Tipo I sólidos microporosos: La formación de la monocapa ocurre a $P < 1$ (Langmuir).
- Tipo II sólidos macroporosos o no porosos: se presenta la formación de multicapas a presiones relativas altas.
- Tipo IV sólidos mesoporosos: ocurre condensación capilar de N_2 líquido en los poros que genera histéresis.
- Tipo VI materiales ultramicroporosos: la adsorción sobre el sólido se da en pasos o capas.

Un cambio en la geometría en el poro hace que existan diferencias en las trayectorias de las isothermas de adsorción y desorción de las moléculas. A este fenómeno se le denomina histéresis (Figura 4.10). La IUPAC tiene una clasificación de los materiales de acuerdo al tipo de histéresis que presentan [72]:

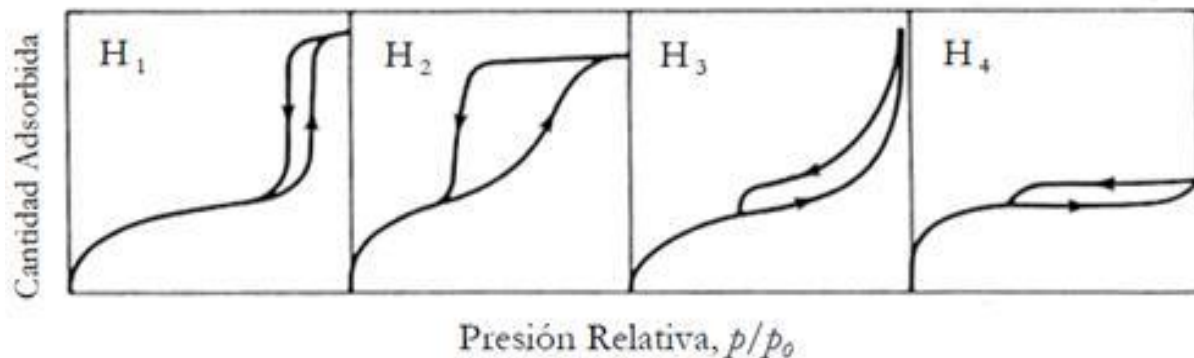


Figura 4.20. Clasificación de los distintos tipos de histéresis según la IUPAC [72].

- Tipo H1: poros cilíndricos uniformes.
- Tipo H2: poros cilíndricos no uniformes.
- Tipo H3: poros de rendija no uniformes.
- Tipo H4: poros de rendija uniformes.

Para determinar las características texturales de los catalizadores obtenidos para este trabajo, se llevó a cabo la adsorción física de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K) en el equipo ASAP 2020 de Micromeritics (Figura 4.11). Previo al análisis de adsorción, las muestras fueron desgasificadas por 4 horas a 543.15 K y a una presión de vacío menor a 5 $\mu\text{m Hg}$, con el objetivo de eliminar los gases y agua que pudieran encontrarse adsorbidos en el sólido muestra [28].



Figura 4.31. Equipo ASAP 2020 [28].

- | | |
|--|---|
| a. Puertos de desgasificación | b. Mantillas de calentamiento |
| c. Trampa | d. Dewar con N_2 líquido para trampa |
| e. Puerto para realizar análisis | f. Celda porta muestras |
| g. Dewar con N_2 líquido para celda | h. Elevador del Dewar |

A continuación se ilustran las diferentes etapas que presentan las isothermas de adsorción y desorción (Figura 4.12) [10]:

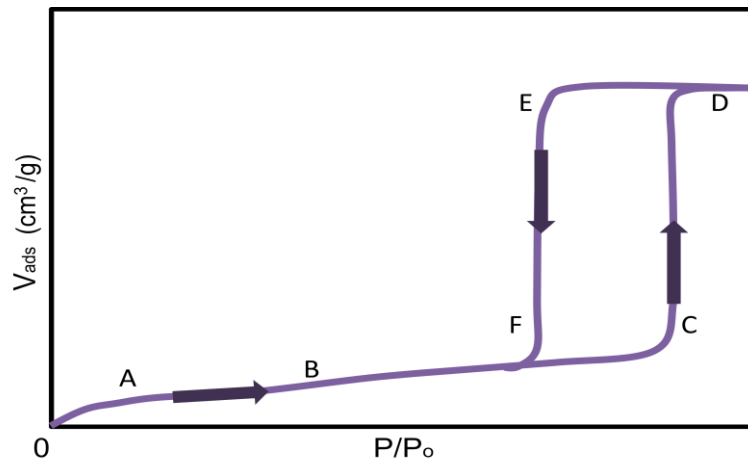


Figura 4.42. Isotherma con las diferentes etapas del fenómeno de adsorción y desorción.

- Zona A: Formación de la monocapa a bajas presiones sobre la superficie del sólido. Determinación del área superficial específica del material.
- Zona B: Formación de multicapas.
- Zona C: Condensación capilar dentro del poro.
- Zona D: Poro completamente saturado. Termina la etapa de adsorción.
- Zona E: Una vez iniciada la desorción, en este punto ocurre la evaporación del líquido contenido dentro del poro. La presión a la que se evapora el líquido es menor en comparación a la presión en la cual ocurre la condensación capilar (zona C), presentándose entonces una histeresis.
- Zona F: A presiones bajas comprendidas entre los puntos F y A, es donde se aprecia la reversibilidad de la adsorción física del nitrógeno permitiendo retornar a las condiciones iniciales del análisis.

De las distintas ecuaciones y modelos existentes para interpretar las isothermas de adsorción, las más importantes son las de Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Dubinin-Radushkevich [71]. El método seguido para el presente trabajo fue el BET, el cual fue propuesto en 1938. Está basado en el mecanismo de formación en una monocapa de Langmuir (1916) pero enfocado en multicapas adsorbidas sobre un sólido (ver Anexo 2 y 3).

Las consideraciones que toma en cuenta son [31]:

- ✓ El calor de adsorción es constante para la monocapa (primera capa) pues la superficie del sólido es energéticamente uniforme.
- ✓ No hay interacción lateral entre las moléculas adsorbidas.
- ✓ Las moléculas adsorbidas pueden actuar como una superficie de adsorción y propiciar las multicapas.
- ✓ El calor de adsorción de todas las capas posteriores a la monocapa, será igual al calor de condensación.

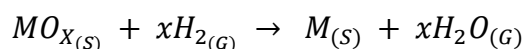
El desarrollo matemático de las ecuaciones que describen el modelo de BET puede ser consultado en el Anexo 3.

4.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

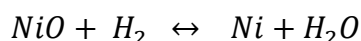
La reducción a temperatura programada o TPR por sus siglas en inglés es una técnica de caracterización termoanalítica que a partir de reacciones oxido-reducción permite determinar el número de especies reducibles, la temperatura a la cual las mismas se reducen y las fuerzas con las que interactúan las fases metálicas con el soporte.

La técnica consiste en exponer al catalizador en su estado oxidado a un incremento lineal en la temperatura, así como a una corriente de gas, generalmente H_2 mezclado con algún gas inerte como N_2 o Ar, promoviendo así la reducción de las especies metálicas presentes en el catalizador.

De manera general la reacción de reducción entre el óxido metálico y el hidrógeno está dada por:



De manera particular la reacción de reducción de los catalizadores preparados para el presente trabajo es:



Mediante esta técnica se obtienen los perfiles de reducción de las especies metálicas. Las señales obtenidas en el termograma pueden ser relacionadas con las diferentes etapas de reducción de las especies químicas [10, 73].

El equipo utilizado para este estudio fue AutoChem II 2920 Micromeritics con detector de conductividad térmica integrado (Figura 4.13) [28]. Se empleó una mezcla de 10 % en volumen de H_2/Ar para reducir el óxido de níquel soportado en el catalizador a níquel metálico. El intervalo de temperatura fue de temperatura ambiente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ con una rapidez de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.



Figura 4.53. Equipo AutoChem II 2920 [28].

a. Dewar b. Soporte c. Horno d. Mantilla

Para llevar a cabo esta técnica fue necesario desgasificar previamente la muestra a analizar (Figura 4.14), así como preparar una mezcla refrigerante o frigorífica con nitrógeno líquido e isopropanol, la cual se ocupó como trampa fría en el análisis.

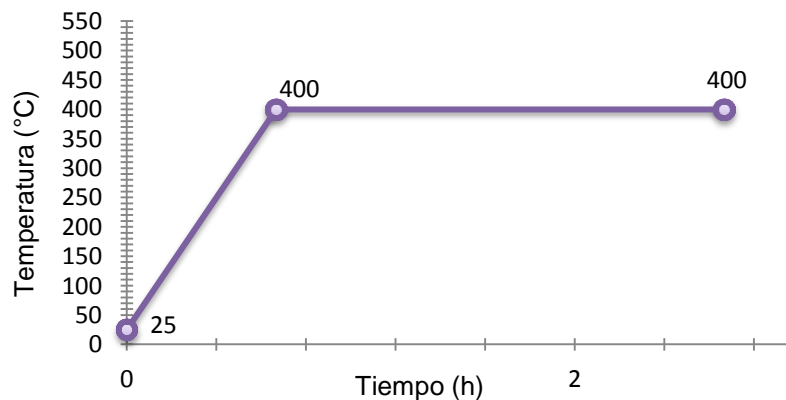


Figura 4.64. Rampa de desgasificación previa a TPR.

4.3.3. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersa (SEM-EDX)

Permite entender la topografía, morfología y composición de los materiales sólidos las cuales son necesarias para comprender el comportamiento de superficies.

Para realizar esta técnica se requirió combinar dos equipos, el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y el detector de energía dispersa de rayos X (EDX).

➤ SEM

Los microscopios electrónicos de barrido pueden visualizar estructuras más pequeñas que los microscopios ópticos, debido a que la longitud de onda de los electrones es menor comparada con la longitud de onda de la luz visible. La resolución de los microscopios electrónicos esta alrededor de 3 nm (30 Å), mejorada aproximadamente en dos órdenes de magnitud que la de los ópticos [73-75].

La técnica consiste en barrer una muestra sólida mediante un rastreo programado con un haz de electrones, de energía elevada, focalizado. Como consecuencia de las interacciones entre las especies presentes en el sólido y el haz de electrones, se producen en la superficie diferentes tipos de señales. Dichas señales son registradas y cuantificadas por un detector. El barrido se realiza en el plano (x, y) de la muestra. El haz de electrones se desplaza a lo largo del eje x en un punto constante del plano y. Una vez que recorre por completo el eje x, el haz se incide sobre un punto diferente al del barrido anterior, en una posición desplazada en un incremento establecido. Este proceso se repite hasta que el área del sólido deseada ha sido barrida en su totalidad. Durante el barrido se recibe una señal por encima de la superficie (eje z) y se almacena en un sistema computarizado donde posteriormente se convierte en una imagen [74,76].

El microscopio se compone principalmente por un cañón de electrones encargado de la emisión de los mismos, por un campo de lentes magnéticas (cuya función es detectar las señales producidas por el choque de los electrones con la superficie sólida) y

de un sistema de vacío que sirve para extraer el aire evitando así que los electrones sean desviados por éste [73,74].

La Figura 4.15 ilustra los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido de barrido [76]:

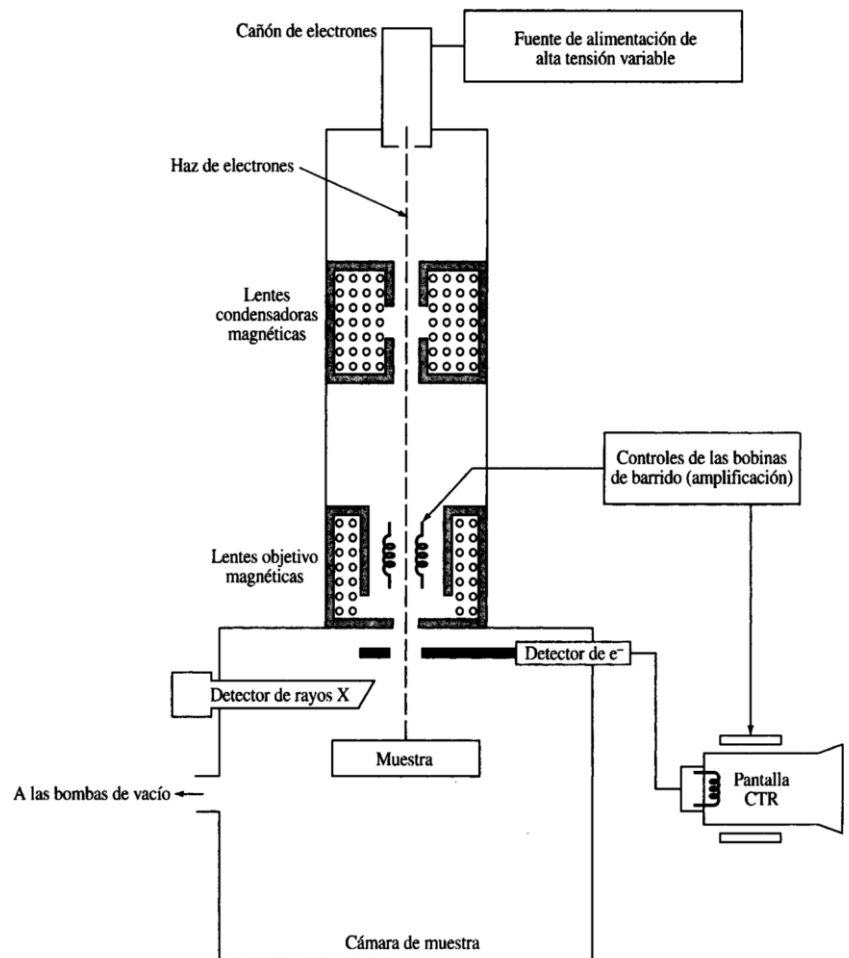


Figura 4.75. Microscopio electrónico de barrido [76].

La técnica se ha aplicado en el estudio de materiales fibrosos, cerámicas, metales, catalizadores, polímeros y materiales biológicos [75]. La aplicación de la técnica en los metales resulta muy adecuada debido a que los metales son materiales eléctricamente conductores [77].

Otros detectores o módulos de procesamiento pueden ser incorporados al microscopio para detectar y analizar otros tipos de señales emitidas por la muestra. Dentro de los detectores más comunes está el de energía dispersa de rayos X [74].

➤ EDX

Se utiliza para determinar los elementos presentes en la muestra así como la concentración de los mismos [74].

Se basa en la emisión de fotones de rayos X a través de un tubo de rayos X para excitar la muestra y posteriormente, detectar la longitud de rayos X arrojada característica de cada elemento que compone la muestra. Hasta una profundidad de 1000 nm en la muestra es posible medir la concentración de los elementos presentes ya que a esta profundidad los rayos X tienen la energía suficiente para escapar de la superficie de la muestra [74].

La configuración primaria y secundaria para excitar la muestra a partir de rayos X se muestra en la Figura 4.16 [74].

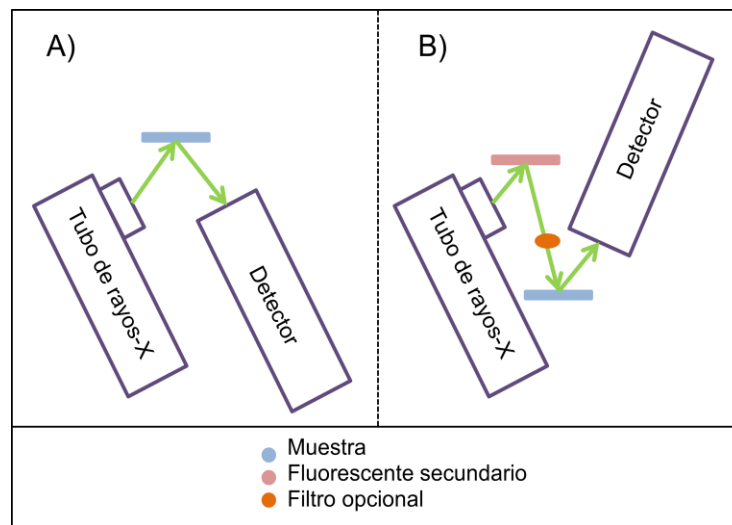


Figura 4.86. Configuraciones modulares de excitación de muestras.

El diagrama modular de un espectrómetro de energía dispersa de rayos X está compuesto por (Figura 4.17) [74]:



Figura 4.97. Diagrama modular de un espectrómetro EDX.

Para el presente trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo JOEL 5900 LV con equipo OXFORD ISIS para realizar el análisis químico (EDX) y poder determinar la composición química de los soportes.

4.3.4. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por W. C. Röntgen. Son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde 10^{-5} Å hasta 100 Å; sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å [76,78].

Para fines analíticos, los rayos X se obtienen de cuatro maneras [76]:

- i. Por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía.
- ii. Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X, con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X.
- iii. Utilizando una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración da lugar a una emisión de rayos X.
- iv. A partir de una fuente de radiación sincrotrón.

En un tubo de rayos X, los electrones producidos en un cátodo caliente son acelerados hacia un ánodo metálico (el blanco) mediante una diferencia de potencial, en la colisión, parte de la energía del haz de electrones se convierte en rayos X. La corriente de electrones producida se controlará mediante la temperatura del filamento del cátodo.

La dispersión se genera a partir de la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa. La difracción ocurre esencialmente por la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas. Para este caso en particular se da cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal. Debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la onda de la radiación suceden interferencias

(constructivas y destructivas) entre los rayos dispersados. La difracción, es entonces un fenómeno de dispersión o esparcimiento [76,79].

Un cristal se define como un sólido compuesto por átomos, iones o moléculas ordenadas mediante un patrón que se repite periódicamente en tres dimensiones. El cristal presenta una celda unitaria (elemento que se repite indefinidamente en la red) que es útil para especificar las diferentes direcciones y distancias interatómicas [78].

En 1913 dos físicos ingleses, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg, desarrollaron un modelo para predecir el fenómeno de difracción. Dicho modelo es conocido como la ley de Bragg y postula las condiciones necesarias que se deben dar si la difracción ocurre [79].

La ley de Bragg emplea los índices de Miller, y da la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados en función de la longitud de onda de los rayos X y del espaciamiento interplanar de los planos cristalinos, considera que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión [28].

Los índices de Miller de un plano cristalino se definen como el recíproco de las fracciones de intersección que el plano presenta con los ejes cristalográficos (x, y, z) de las aristas no paralelas a la celda unitaria. Se denotan como (h, k, l) y representan a los ejes (x,y,z) respectivamente. Los índices de Miller se presentan en la Figura 4.18:

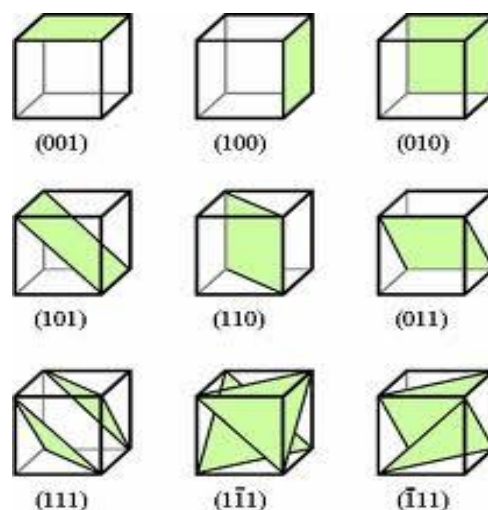


Figura 4.18. Índices de Miller [28].

La ecuación que describe la ley de Bragg está dada por (consultar desarrollo matemático en el Anexo 4) [75,79]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Donde:

- ✓ n = orden de difracción con valores de números enteros (1, 2, 3...)
- ✓ θ = ángulo de incidencia
- ✓ d_{hkl} = espacio interplanar
- ✓ λ = longitud de onda del haz

Desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado una cantidad considerable de información a la ciencia e industria, es por esto que en la actualidad resultan de primordial importancia. La mayor parte de los conocimientos sobre espaciado y ordenación de átomos en los materiales cristalinos se ha deducido a través de estudios de difracción. Dichos estudios han aportado un entendimiento más claro de las propiedades físicas de los metales, materiales poliméricos y de otros sólidos. La difracción de rayos X también proporciona un medio práctico y adecuado para la identificación cualitativa de los compuestos cristalinos [79].

Los métodos de rayos X de polvos son los únicos métodos analíticos capaces de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida. Están basados en el principio de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. De este modo al realizar la técnica, los diagramas arrojados por una muestra desconocida se comparan con los de una muestra fiable obteniendo así su identidad química [76, 78, 79].

Para los estudios analíticos de difracción, la muestra cristalina debe pulverizarse de manera homogénea, para que los numerosos cristales estén orientados en todas las direcciones posibles. De esta manera se asegura que cuando un haz de rayos X atraviese el material se logre que un número significativo de partículas se orienten cumpliendo la ley de Bragg.

En la Figura 4.19 se muestra un esquema de un difractómetro de rayos X [75].

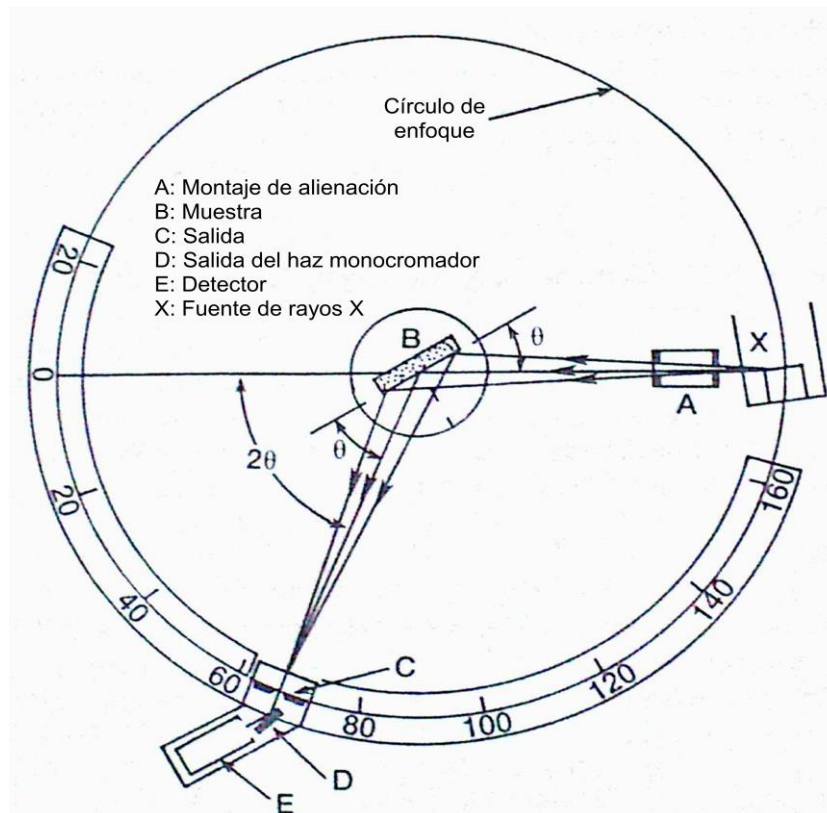


Figura 4.19. Esquema de un difractómetro de rayos X [75].

El equipo empleado fue un difractómetro SIEMENS D 5000. El equipo cuenta con un tubo de cobre; el barrido se hizo en la escala de 2θ en un intervalo de 3° a 70° , con una velocidad de $1^\circ (2\theta)/\text{min}$, a 35 kV, 30 mA y con una longitud de onda (λ) de 1.5406 \AA . Las fases cristalinas son detectables por este método si el tamaño del cristal es mayor a 50 \AA .

4.3.5. Espectroscopía en el rango UV-vis

Debido a que un gran número de métodos de análisis instrumentales involucran la medida de absorción y emisión de luz en una muestra, es necesario entender los parámetros de la luz así como las bases de la teoría moderna de la misma.

La teoría moderna de la luz dice que la luz tiene una naturaleza dual debido a que presenta las propiedades de las ondas (teoría de las ondas) como las de las partículas (teoría de las partículas) [80].

La teoría de las ondas enuncia que la luz viaja a través de series de ondas repetitivas. Por su parte la teoría de las partículas expone que la luz está conformada por un flujo de partículas (fotones) que emanan de una fuente.

Las ondas de la luz no requieren de materia para moverse o existir a diferencia de otras ondas, por ejemplo las de agua. Son sólo disturbios electromagnéticos que pueden viajar en el vacío [80].

Los principales parámetros que presentan las ondas son la longitud de onda, la frecuencia y la energía.

La luz está compuesta de una serie de ondas repetitivas, la distancia física entre un punto de la onda hasta el mismo punto en la onda siguiente corresponde a la longitud de onda (λ) (Figura 4.20).

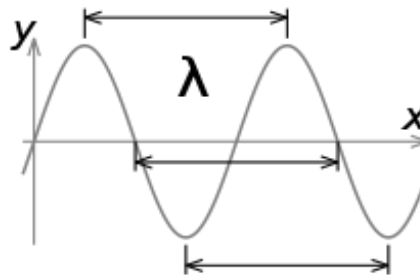


Figura 4.100. Longitud de onda [80].

Debido a las diferentes magnitudes en la longitud de onda, la luz presenta un espectro electromagnético con diferentes regiones (Figura 4.21).

La frecuencia (ν) está definida como el número de ondas que atraviesan un punto en 1 segundo. Será inversamente proporcional a la longitud de onda. La expresión matemática de la frecuencia es:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Donde: c = velocidad de la luz 3×10^8 m/s.

La energía que posea una onda será directamente proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda. Es decir, una onda con una longitud

mayor presentará una menor energía. La expresión matemática de la energía está dada por la siguiente ecuación:

$$E=h\frac{c}{\lambda}$$

Donde: h = constante de Planck 6.62×10^{-27} erg s/fotón.

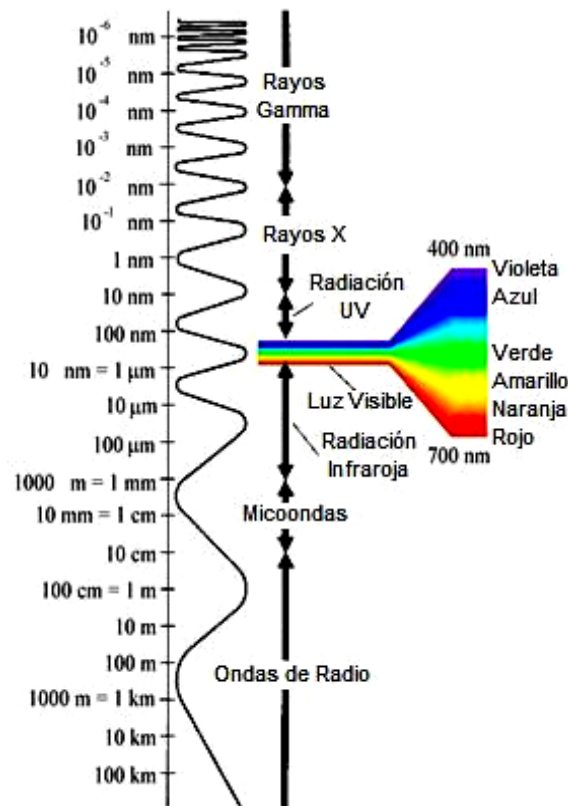


Figura 4.111. Espectro electromagnético [80].

Uno de los ejemplos de aplicación más antiguos de la espectrofotometría como un método cualitativo es el de identificar materiales basándose en su coloración y como método cuantitativo el de predecir el grado de concentración a partir de la intensidad del color.

Este tipo de mediciones y observaciones fueron los antecedentes para la espectrofotometría pero presentaban muchas limitantes ya que utilizaban el ojo humano como detector y la luz del día o artificial como fuente de luz. Con el tiempo se implementaron mejoras en el método de este tipo de mediciones ampliando así el rango de aplicación de la técnica y permitiendo la caracterización de nuevos materiales [80].

Esta técnica se basa en el principio de absorción. Las regiones del espectro electromagnético donde trabaja esta técnica serán la ultravioleta (UV) de 200 a 400 nm y la visible (vis) de 400 a 800 nm.

La absorción en la región UV-vis cambia la estructura electrónica de iones y moléculas. Los átomos pueden absorber energía de una fuente energética y llevar a sus electrones a vacantes en los niveles superiores es decir ocurren transiciones electrónicas de energía de un estado basal a un estado excitado entre los orbitales moleculares [80-82].

Si al incidir el haz de luz sobre la muestra, la luz se absorbe, entonces la energía que proporciona la fuente de luz es igual a la diferencia de energía existente entre dos niveles electrónicos de la muestra [80].

Las muestras en espectroscopía UV-visible pueden ser sólidos, líquidos o gases que se disuelven en algún líquido, estos líquidos son contenidos por celdas generalmente de cuarzo. Las celdas deben cumplir principalmente con estas condiciones [82]:

- Construidas uniformemente, con espesores constantes y superficies ópticamente planas.
- El material de fabricación debe ser inerte a los disolventes.
- Deben transmitir la luz de la longitud de onda utilizada.

A la celda con la muestra se le incide un haz de luz con radiación electromagnética dentro del intervalo del UV y del visible. Cuando el haz de luz atraviesa la muestra existen pérdidas de reflexión y dispersión, y el haz resultante es diferente al de un inicio. El haz resultante pasa por un sistema de detección y posteriormente a un sistema de registro en donde se obtiene un espectro UV-visible [73].

Los componentes esenciales de un espectrofotómetro son la fuente de luz, el monocromador, el compartimiento para muestra y el detector (Figura 4.22) [80-82].

La fuente de luz para el rango visible es una bombilla con filamento de tungsteno y para el rango UV es una descarga de deuterio.

El monocromador es el encargado de dividir la luz en todas sus regiones y seleccionar así el haz que proporcione la longitud de onda deseada. Consta de tres principales partes:

- Abertura de entrada (de espesor variable).
- Elemento dispersante, generalmente un prisma o una rejilla difractante encargada de dividir la luz en todas sus regiones.
- Abertura de salida, encargada de elegir la luz monocromática (de espesor variable).

También posee una red de espejos encargados de alinear la corriente de luz antes de que incida en la muestra.

El compartimiento para muestra es donde se coloca la celda que contiene a la solución.

El detector será el encargado de captar la intensidad de la señal, amplificarla y reportarla en el lector.

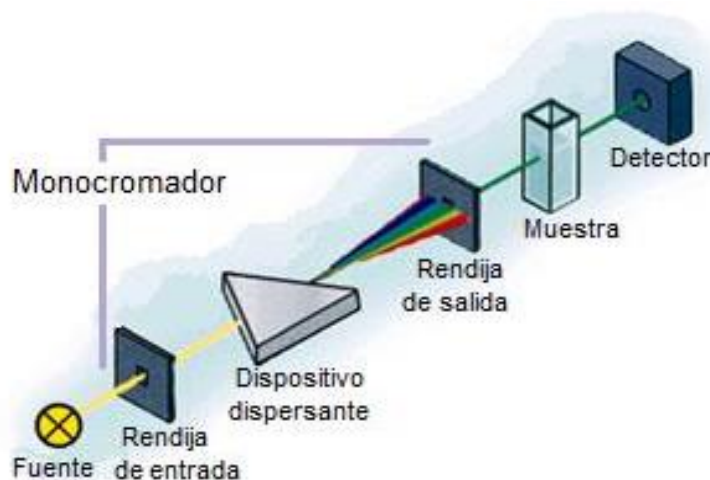


Figura 4.22. Principales componentes del espectrofotómetro [81].

4.3.6. Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-vis (DRS)

La espectroscopía de reflectancia difusa (DRS por sus siglas en inglés “diffuse reflectance spectroscopy”) mide cambios en la energía de las moléculas. Esta técnica

irradia un haz de radiación en la región UV-vis del espectro electromagnético con longitudes de onda entre (200-800) nm.

En catálisis tiene una importante aplicación debido a que permite obtener información sobre la coordinación y los estados de oxidación de las especies presentes en la superficie del sólido muestra. Este tipo de muestras generan una reflexión especular en cada superficie plana, sin embargo, como hay muchas superficies planas aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas direcciones teniendo entonces una reflexión difusa [28,81].

La reflexión difusa se origina cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. Al irradiar una muestra pueden ocurrir transiciones electrónicas generando el desplazamiento de un electrón a otro orbital de mayor energía. Está técnica cuantifica la luz difusa que no es absorbida por la muestra.

Algunos factores que afectan la medición de la muestra son [81]:

- Tamaño de partícula
- Índice de refracción
- Homogeneidad
- Empaquetamiento

Los espectros de DRS y de UV-vis se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Varian Cary (5E) UV-vis (Figura 4.23), equipado con un aditamento Harrick Praying Mantis.



Figura 4.123. Espectrofotómetro.

4.3.7. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Los microscopios electrónicos pueden ser divididos en dos grandes tipos: En los microscopios de barrido (SEM), expuestos anteriormente, y los de transmisión (TEM).

Las principales diferencias están en que para el primero los electrones escanean la superficie de la muestra, al ser reflejados y detectados por un sensor producen imágenes que parecen en tres dimensiones. Para el segundo, los electrones que proyecta a través de una capa delgada de muestra generan una imagen bidimensional [28].

La microscopía electrónica de transmisión es una herramienta que permite conocer el arreglo de la estructura atómica de los materiales. Debido a que maneja imágenes a escalas nanométricas hace factible que las fases cristalinas se aprecien [10, 74].

Los microscopios electrónicos de alta resolución o High Resolution Transmission Electron Microscopes (HRTEM por sus siglas en inglés) se basan en el mismo principio que los TEM, la diferencia es que tienen mayor resolución misma que permite distinguir detalles observables sólo a escalas más pequeñas [70]. Los HRTEM tienen una resolución de 0.1 nm permitiendo ver la estructura atómica de cristales. Estos microscopios emplean ondas de radiación electromagnética que propagan hasta impactarlas con la muestra provocando que una serie de ondas sean emitidas desde la muestra objeto dando lugar a la difracción [10, 28, 73].

Los microscopios electrónicos de transmisión están compuestos principalmente por un sistema de iluminación, un sistema de imagen, un sistema de manipulación de la muestra y un sistema de vacío [28, 73, 74, 79].

El sistema de iluminación abarca al cañón encargado de emitir los electrones y a las lentes condensadoras encargadas de dirigir el flujo de electrones emitido por el cañón.

El sistema de imagen se integra por los diferentes tipos de lentes. Las lentes objetivas están encargadas de redirigir los electrones emitidos por la muestra hacia el

plano de imagen. Las lentes intermedias encargadas de decidir que fenómeno se quiere apreciar ya sea la difracción o la imagen. Por último la lente del proyector se ocupa de enfocar y aumentar el tamaño de la muestra.

El sistema de manipulación de la muestra lo conforman la plataforma de la muestra, el porta-muestras y en algunos microscopios automatizados el hardware que permite orientar a la muestra.

El sistema de vacío tiene como función impedir que las moléculas de aire interfieran con el flujo de electrones.

Esta técnica se utilizó para poder observar la estructura mesoporosa y el arreglo hexagonal que tiene el soporte SBA-15.

El equipo empleado fue un microscopio electrónico HRTEM 2010 JEOL con resolución de punto a punto de 1.9 Å, y un voltaje de 200 kV, que emplea una celda de cobre con una malla de grafito.

4.4 Actividad catalítica

La reacción modelo utilizada para evaluar las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) de los catalizadores obtenidos fue la hidrogenación de naftaleno. El mecanismo de reacción se ilustra en la Figura 4.24.

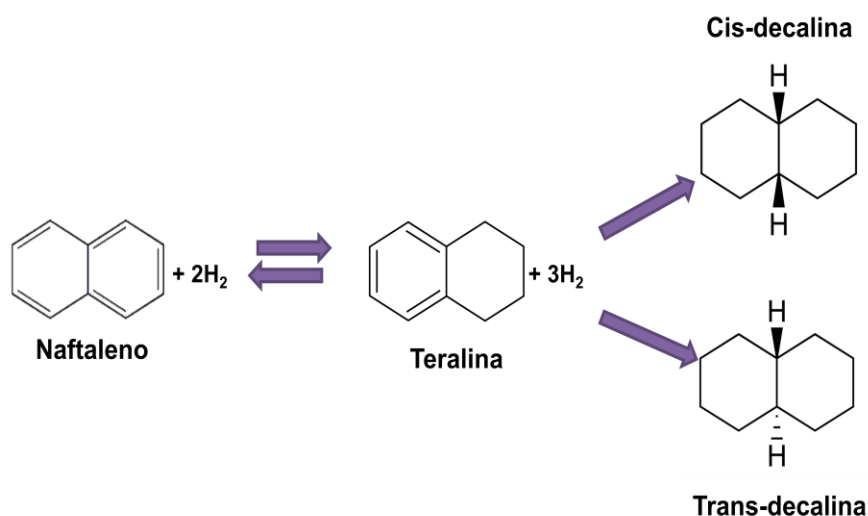


Figura 4.134. Reacción de hidrogenación de naftaleno.

La hidrogenación de naftaleno es una reacción consecutiva donde primero ocurre una hidrogenación parcial de uno de los anillos aromáticos de la molécula, dando lugar a la formación de tetralina. Posteriormente el anillo aromático que posee la tetralina es hidrogenado para formar la decalina (en sus formas cis- y trans-). Es justo hasta este momento cuando la molécula inicial (naftaleno) queda totalmente hidrogenada.

Antes de llevar a cabo la reacción de hidrogenación de naftaleno, los catalizadores sintetizados fueron activados.

La activación consistió en la reducción del óxido de níquel a níquel metálico que corresponde a la fase activa. Para dicho tratamiento se empleó un sistema continuo conformado por un reactor de vidrio en forma de U. Se pesaron 0.1 g de catalizador y se colocaron en el reactor, se le hizo pasar una corriente de gas inerte (N_2) a un flujo de 20 mL/min durante un tiempo de 20 min, alcanzando una temperatura de 150 °C. Después el flujo de N_2 se cambió por uno de 15 mL/min de una mezcla 29.5% de Ar y 70.5% de H_2 , que se mantuvo durante 4 horas a una temperatura de 400 °C.

En la Figura 4.25 (A y B) se ilustra el sistema de activación utilizado, así como al catalizador en el interior del reactor en U de vidrio después de la activación.

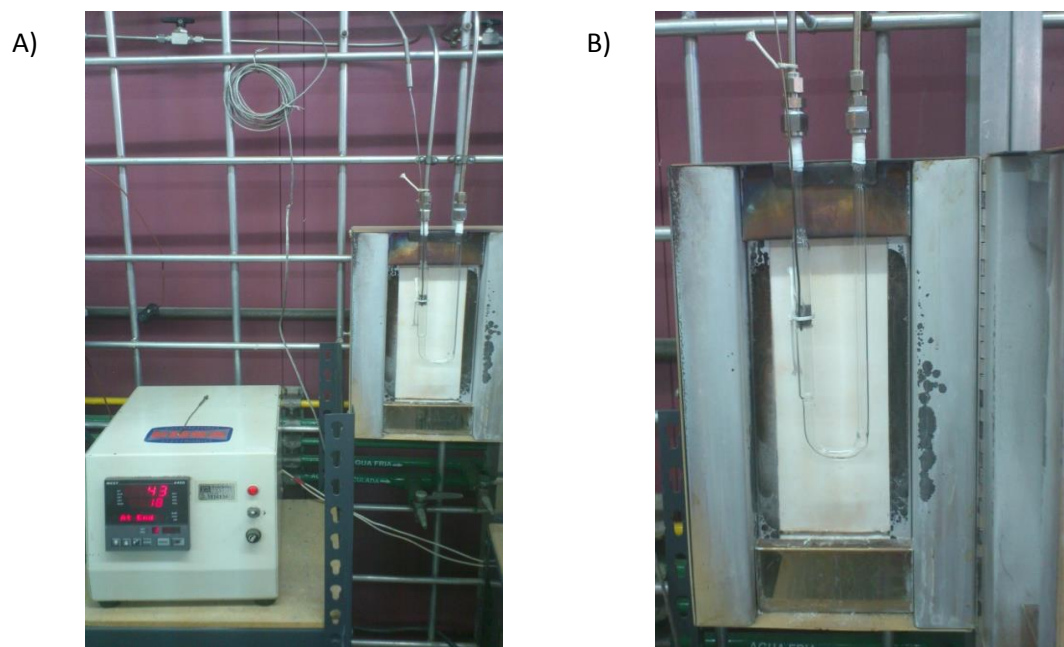


Figura 4.25. Sistema de activación.

Una vez activado el catalizador se procedió a realizar la evaluación catalítica. El catalizador activado se adicionó junto con 40 mL de solución modelo (1 % en peso de naftaleno en hexadecano) a un reactor marca Parr de 300 mL de capacidad.

El reactor se purgo dos veces y se cargó con hidrógeno a una presión de 700 psi. La reacción se realizó a una temperatura de 300 °C, alcanzando una presión de 1000 psi, manteniendo esas condiciones durante seis horas. El muestreo se hizo de la siguiente manera:

0. Blanco
1. 15 minutos
2. 30 minutos
3. 45 minutos
4. 60 minutos
5. 90 minutos
6. 120 minutos

A partir de los 120 minutos (2 horas), las muestras se tomaron cada hora hasta alcanzar las seis horas de reacción.

Las muestras se analizaron en un cromatógrafo de gases marca Agilent serie 6890 con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud. Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron las siguientes:

- ✓ Temperatura del inyector: 180 °C
- ✓ Temperatura del detector: 225 °C
- ✓ Flujo de aire: 400 mL/min
- ✓ Flujo de N₂: 14 mL/min
- ✓ Flujo de H₂: 40 mL/min
- ✓ Flujo de He: 1 mL/min

En la Figura 4.26 se puede apreciar el reactor (A) así como el cromatógrafo (B) utilizados para el análisis de las muestras.

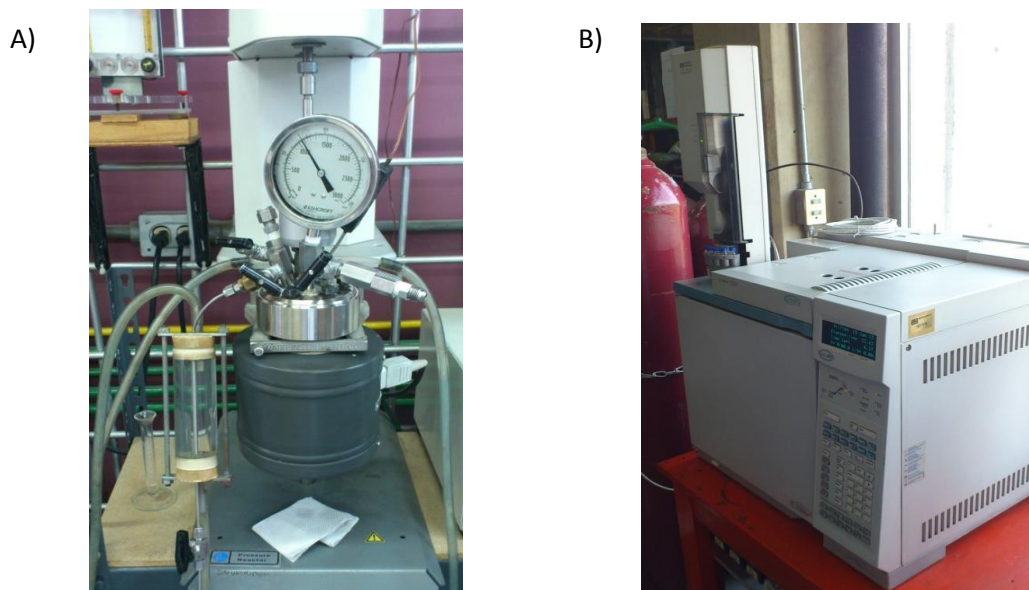
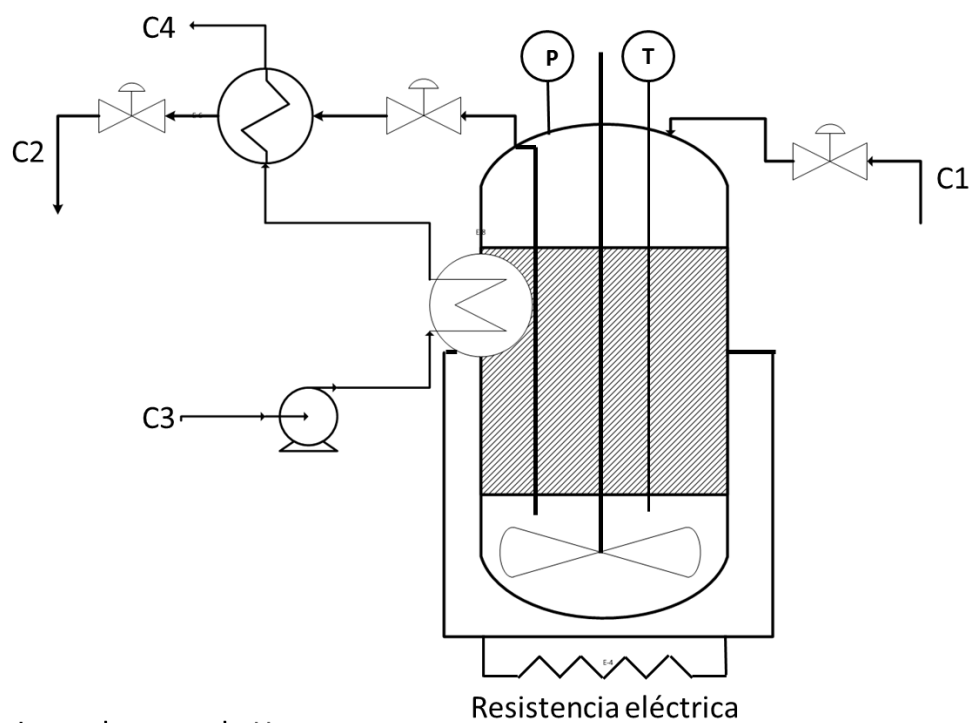


Figura 4.146. Reactor y cromatógrafo.



- C1= corriente de carga de H_2
 C2= corriente de salida (HXD, TET, NAF, C-DEC y T-DEC)
 C3= corriente agua de enfriamiento (fría)
 C5= corriente agua de enfriamiento (caliente)

Figura 4.27. Esquema del reactor.

La reacción se llevó a cabo de la misma manera para cada catalizador preparado con y sin EDTA.

Debido a que el hidrógeno se encuentra en exceso, la reacción de hidrogenación de naftaleno se consideró de pseudoprimer orden respecto al naftaleno y de orden cero respecto al hidrógeno.

Los resultados de las conversiones obtenidas se reportarán en el capítulo de resultados y discusión así como las constantes de velocidad calculadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 5

5.1. Soporte

5.1.1. Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales y las isotermas de adsorción y desorción para el soporte SBA-15 se presentan a continuación (Tabla 5.1 y Figura 5.1):

Tabla 5.1. Propiedades texturales del soporte.

| Propiedades Texturales | | | | |
|------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Muestra | A _{BET} (m ² /g) | A _μ (m ² /g) | V _P (cm ³ /g) | D _{P(ads)} (Å) |
| Soporte SBA-15 | 996 | 214 | 1.13 | 75 |

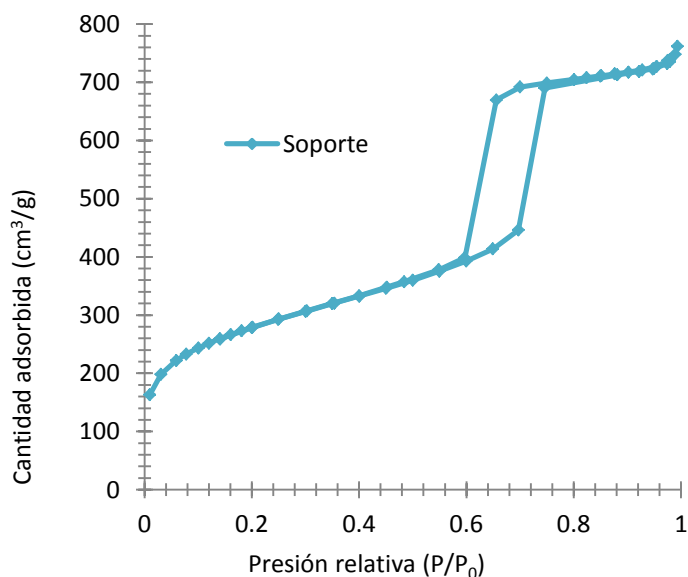


Figura 5.1. Isotermas de adsorción y desorción para el soporte SBA-15.

En la Figura 5.1 se observa que la forma de las isotermas corresponde al tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Figura 4.9). Este tipo de isoterma es característica de una adsorción en múltiples capas para sólidos mesoporosos. Las isotermas también presentan una histeresis H1 (Figura 4.10) que indica la presencia de poros cilíndricos de tamaño y forma uniforme.

Otro parámetro que se midió mediante la adsorción de nitrógeno usando el método BJH, fue la distribución del tamaño de los poros. Esta distribución permite conocer el diámetro y el volumen promedio de los poros y se mide tanto en la etapa de

adsorción como en la de desorción, arrojando dos valores de diámetro de poro promedio. En la Figura 5.2 se presentan las distribuciones de tamaño de poro del soporte SBA-15.

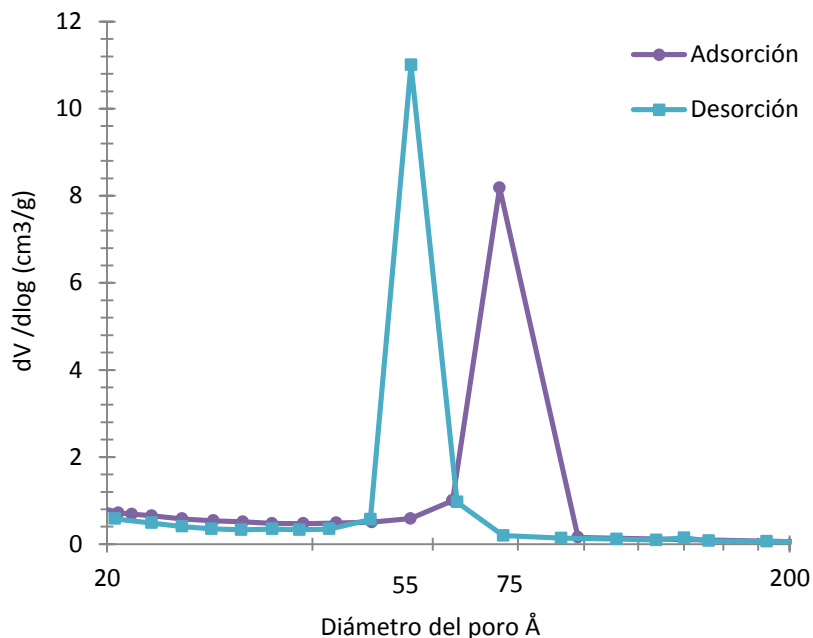


Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro para soporte SBA-15.

Los diámetros de poro en la adsorción y desorción para el soporte SBA-15 corresponden aproximadamente a 75 Å y 55 Å, respectivamente (Figura 5.2). Comparando estos diámetros, se observa que el de la adsorción es ligeramente mayor al de la desorción. Este fenómeno tiene relación con el método BJH empleado para medir el tamaño de poro promedio. La forma de las paredes al interior del poro es ligeramente irregular (el poro no presenta un diámetro constante) de modo que al adsorberse el N_2 , es el interior del poro el que comienza a llenarse y el valor del diámetro reportado es el medido en dicha zona. Por el contrario al desorberse, la boca del poro es la que se empieza a vaciar dando como resultado un diámetro de poro menor en comparación con el de la adsorción. En general el diámetro al interior del cuerpo del poro es mayor al diámetro correspondiente a la boca del poro.

5.1.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución permitió observar el arreglo hexagonal en forma de panal de abeja (honey-comb) de los poros del soporte

SBA-15, así como la estructura tubular en el rango mesoporoso que posee el soporte nanoestructurado, sintetizado a partir de un copolímero agente director de la estructura y una fuente de sílice. En las micrografías presentadas a continuación se puede apreciar la estructura tubular (Figura 5.3) y la hexagonal (Figura 5.4).

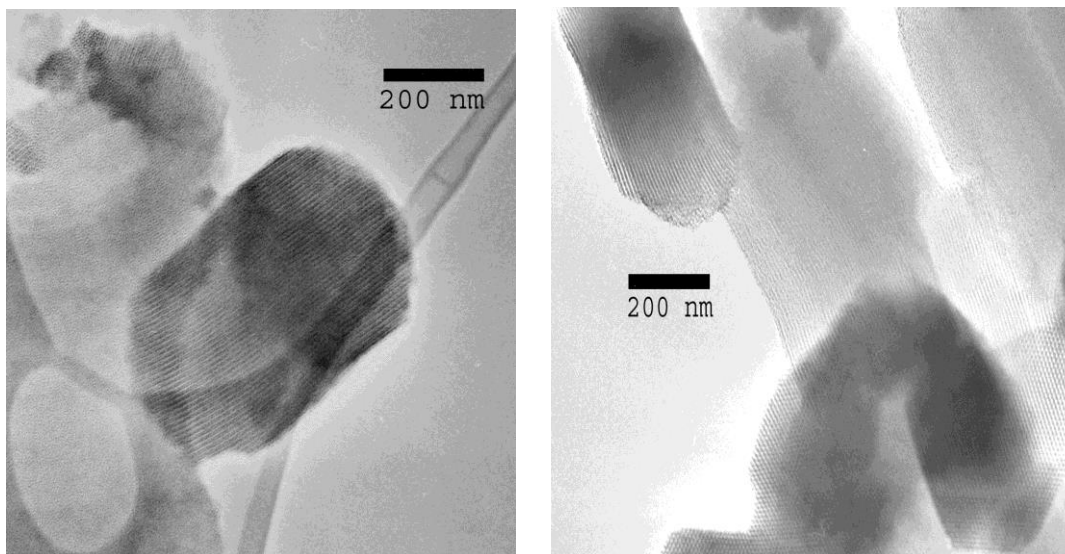


Figura 5.3. Estructura tubular en el rango mesoporoso del soporte.

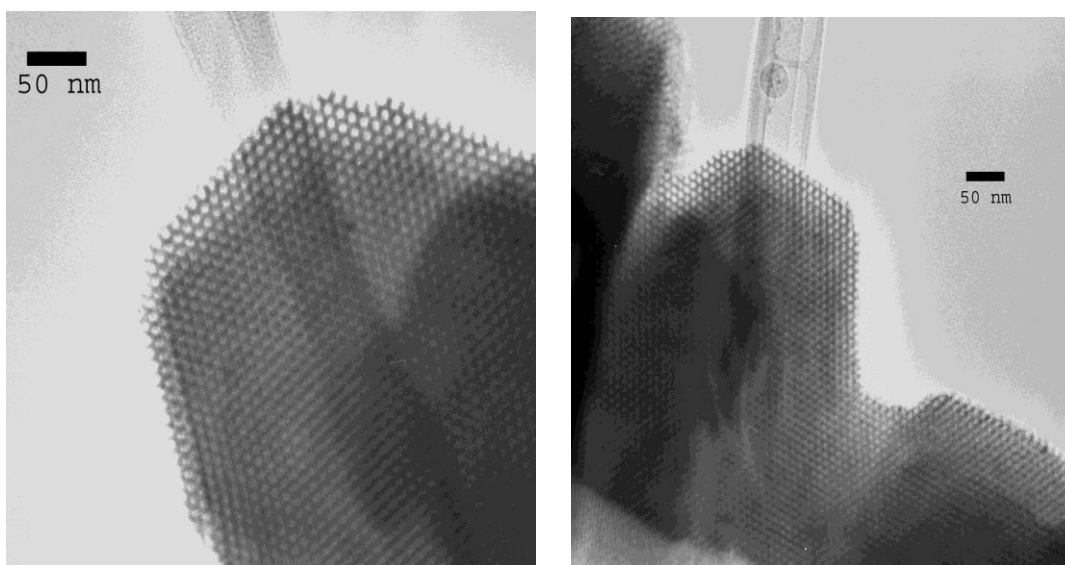


Figura 5.4. Estructura hexagonal del soporte.

A partir de las micrografías de la Figura 5.4, se midió el espesor de pared de la estructura hexagonal del soporte. El valor que se obtuvo fue de 51 Å.

5.2. Disoluciones

5.2.1. Caracterización de disoluciones por UV-vis

Los espectros de las disoluciones de impregnación precursor y precursor-ligante para la carga 5 % en peso de Ni se ilustran en la Figura 5.5.

En el espectro de la disolución sin EDTA se observaron bandas en 300 nm, 390 nm, 650 nm y 730 nm que son las bandas características del Ni^{2+} en solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

En el espectro de la solución con EDTA, la primera banda se observa en 300 nm y corresponde a transiciones electrónicas $\pi - \pi^*$ (del contranión nitrato). Para la segunda y tercera bandas ocurre un desplazamiento a 370 nm y 580 nm, respectivamente. Estas bandas corresponden a transiciones electrónicas $\nu - \pi^*$, lo que indica la formación del complejo entre el níquel y el EDTA [83].

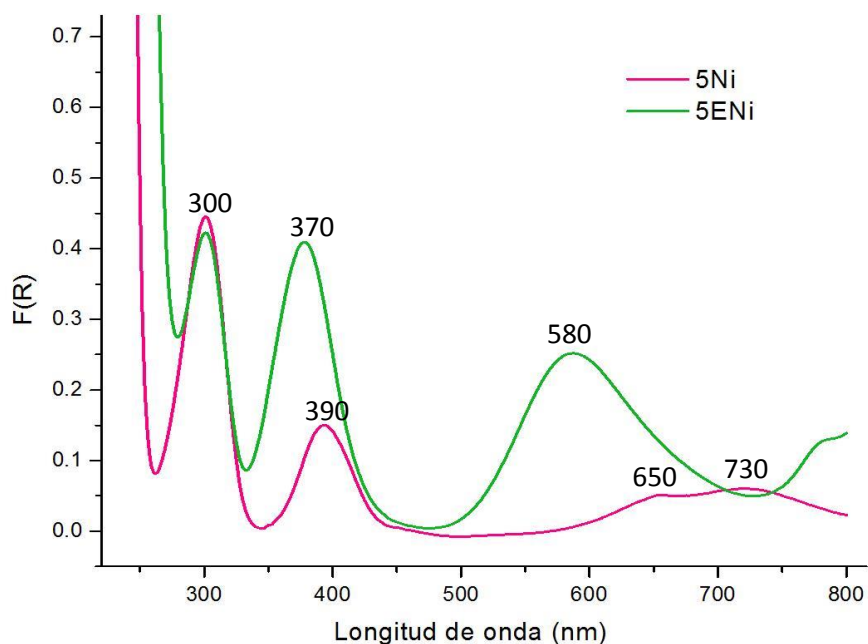


Figura 5.5. Espectros de las disoluciones de impregnación utilizadas para preparar catalizadores con 5 % en peso de Ni con y sin EDTA.

Este comportamiento también fueron observados para las disoluciones con cargas 1 % y 3 % en peso de níquel.

5.3. Catalizadores

5.3.1. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersa (SEM-EDX)

La microscopía electrónica de barrido con análisis químico permitió conocer la carga real de níquel depositado en el soporte. Durante el barrido se realizaron veinte mediciones en diferentes regiones de la muestra. El porcentaje de carga de níquel depositado en el soporte se reporta en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Composición química de los catalizadores.

| Catalizador | % Ni | % NiO |
|--------------|------|-------|
| 1Ni /SBA-15 | 1.05 | 1.34 |
| 3Ni /SBA-15 | 3.12 | 3.98 |
| 5Ni /SBA-15 | 5.06 | 6.44 |
| 1ENi /SBA-15 | 1.05 | 1.34 |
| 3ENi /SBA-15 | 3.19 | 4.05 |
| 5ENi /SBA-15 | 5.06 | 6.44 |

Si se comparan los valores de níquel obtenidos mediante la técnica SEM-EDX contra los valores calculados para llevar a cabo la impregnación (ver anexo I), se observa que los catalizadores impregnados poseen las cargas reales muy cercanas a los valores teóricos de 1 %, 3 % y 5 % en peso de Ni. De este modo se comprueba que los cálculos y la impregnación se realizaron correctamente.

5.3.2. Fisisorción de nitrógeno

La Tabla 5.3 muestra las propiedades texturales de los catalizadores preparados.

Tabla 5.3. Propiedades texturales de los catalizadores.

| Propiedades Texturales | | | | |
|------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| Catalizador | A_{BET} (m ² /g) | A_{μ} (m ² /g) | V_{P} (cm ³ /g) | $D_{\text{P (ads)}}$ (Å) |
| 1Ni /SBA-15 | 783 | 159 | 0.91 | 69 |
| 3Ni /SBA-15 | 809 | 192 | 0.93 | 70 |
| 5Ni /SBA-15 | 659 | 263 | 0.72 | 69 |
| 1ENi /SBA-15 | 657 | 76 | 0.87 | 77 |
| 3ENi /SBA-15 | 589 | 59 | 0.95 | 75 |
| 5ENi /SBA-15 | 563 | 66 | 0.87 | 74 |

Comparando las propiedades texturales de la Tabla 5.1 con la Tabla 5.3 se observa que los catalizadores presentan áreas superficiales específicas menores que la

del soporte utilizado. Esto sucede debido a que al impregnar Ni en el soporte su área superficial ha sido disminuida por los sitios que ocupó el metal. Para los catalizadores preparados sin ligante el área superficial específica es mayor que para los preparados con EDTA. Se puede suponer que para los últimos, quedan pequeñas partículas de carbón después de calcinar el material impregnado con la disolución acomplejada.

Si ahora se compara el área específica en relación a la carga de níquel, la tendencia muestra que al aumentar la carga el área específica disminuye. Este comportamiento se debe a que al trabajar con cargas mayores, la cantidad de níquel que debe depositarse es mayor. En los catalizadores preparados sin ligante de carga 1 % y 3 %, se aprecia que el comportamiento del área por carga no es el esperado, esto puede suceder por el error experimental del método.

En la Figura 5.6 (a y b) se presentan las isotermas de adsorción-desorción para el soporte SBA-15 y los catalizadores con 1 %, 3 % y 5 % en peso de Ni preparados sin y con EDTA, respectivamente. La forma de las isotermas, al igual que en la Figura 5.1, de acuerdo a la IUPAC es de tipo IV, característica de una adsorción en múltiples capas para sólidos mesoporosos. La histéresis también es H1 indicando la presencia de poros cilíndricos de tamaño y forma uniforme. Dado que las curvas de adsorción y desorción para los materiales impregnados conservan la forma de la isoterma del soporte, se puede decir que éste último al ser impregnado no modifica su estructura porosa característica.

El área superficial específica está determinada por la cantidad de nitrógeno adsorbido. Los factores principales que afectaron al área superficial específica fueron la carga de níquel y el uso de EDTA.

De la misma manera que en la Tabla 5.1 y Tabla 5.3, el soporte puro es el material que adsorbe la mayor cantidad de nitrógeno. En los materiales impregnados, una mayor carga de níquel corresponde a una menor área superficial, si además se utiliza ligante en la preparación de dichos materiales, el área superficial específica disminuye aún más.

Analizando a detalle las curvas de desorción para los materiales impregnados, se observa una ligera deformación en la zona donde termina la evaporación y un ensanchamiento de la histéresis a presiones relativas menores (P/P_0 entre 0.3 y 0.5).

Esto probablemente sucede porque las partículas de NiO bloquean, en ocasiones, las entradas a los poros del soporte. La deformación resulta más evidente para cargas de Ni mayores y en los catalizadores que fueron preparados sin ligante.

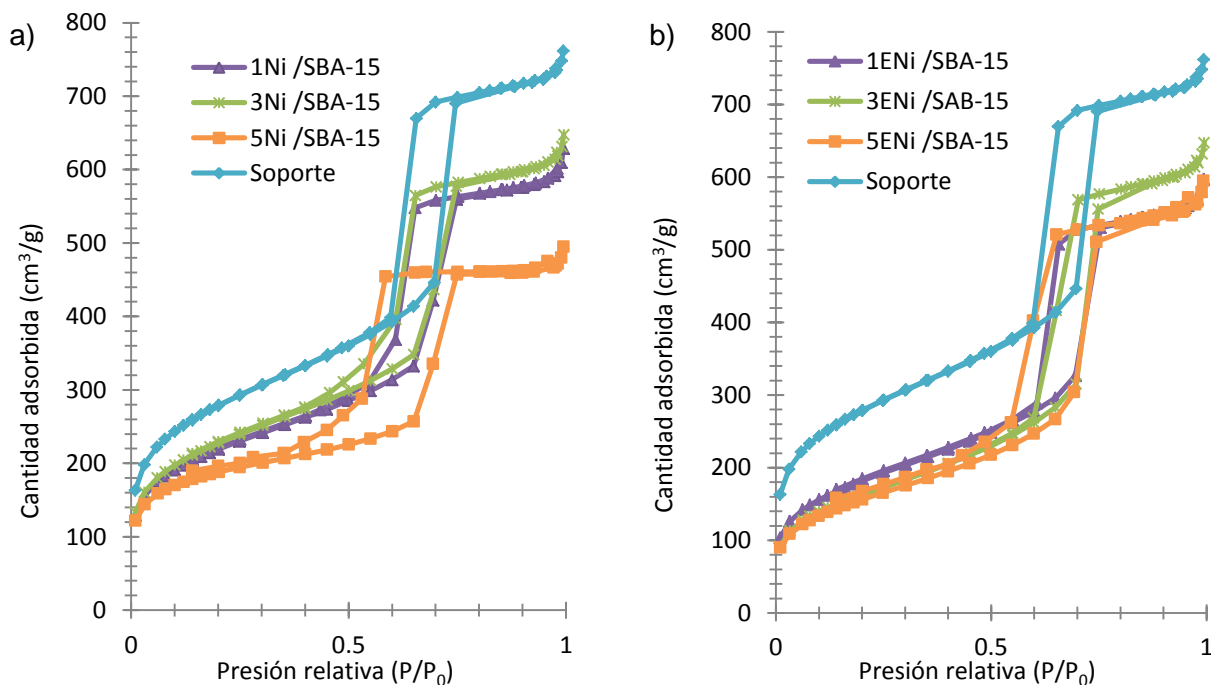


Figura 5.6. Isothermas para el soporte SBA-15 y catalizadores con y sin EDTA.

En la Figura 5.7 y en la Figura 5.8 se presentan las distribuciones de tamaño de poro para el soporte y para los catalizadores sin y con ligante.

En la Figura 5.7 (a) todas las distribuciones de tamaño de poro de los materiales (soporte y catalizadores) son monomodales.

El soporte SBA-15 es el material que presenta la distribución más estrecha, es decir es el que tiene poros con diámetros más uniformes centrados aproximadamente en 75 Å. En los catalizadores con Ni, las distribuciones de poros son más amplias. Esto resulta lógico pues el soporte, como ya se mencionó, tiene una estructura ordenada, y aunque ésta se conserva al llevar a cabo la impregnación, es razonable que las partículas de NiO reduzcan y modifiquen el diámetro de los poros. De este modo se tiene como resultado una mayor variedad de diámetros, es decir una distribución más amplia.

El diámetro de poros de los materiales impregnados se sitúa aproximadamente entre 55 y 98 Å.

Para la Figura 5.7 (b) la distribución de tamaño de poro resulta bimodal para los catalizadores, con una tendencia más marcada para los de mayor carga. La bimodalidad indica la presencia de dos diámetros predominantes en la entrada al poro, es decir son poros con diámetro no uniforme pues la entrada de los mismos es más estrecha en comparación con su parte interna. Este tipo de poros tienen forma de botella (Figura 2.8) y adquieren ese aspecto debido a que la fase de óxido de Ni se deposita en la boca o entrada de los mismos. Los diámetros corresponden a los valores de 38 Å y 55 Å para la carga de 1 % y 3 % en peso de Ni y de 38 Å y 48 Å para 5 % en peso de Ni.

Al igual que en la Figura 5.2, el valor del diámetro de poro que se obtiene de la adsorción es mayor contra el de la desorción.

Para finalizar, se puede notar que el volumen de poro de los catalizadores tiende a disminuir al aumentar la carga de níquel.

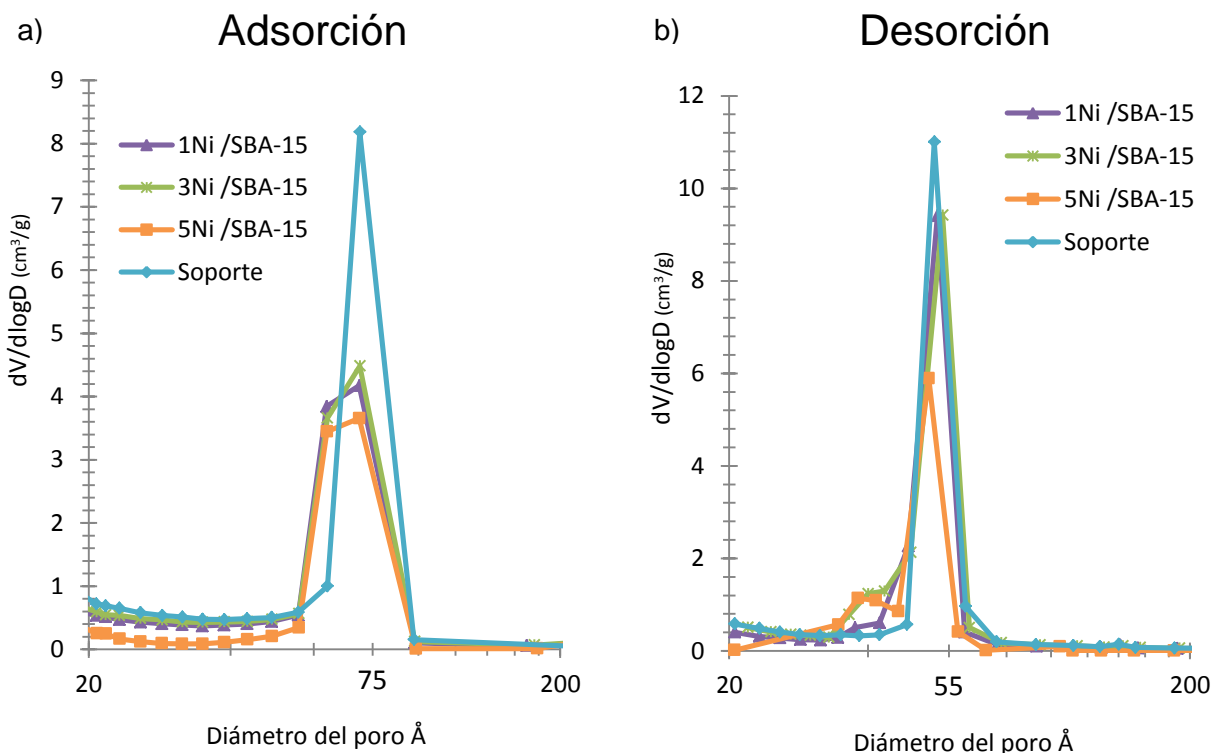


Figura 5.7. Distribución de tamaño de poro para catalizadores sin EDTA.

En la Figura 5.8 (a y b) se encuentran las distribuciones de poro de adsorción y desorción para los catalizadores preparados con ligante. Las distribuciones para ambos gráficos son monomodales y ya no presentan la bimodalidad que tenían las curvas de la Figura 5.7 (b). Es el uso del ligante que elimina la bimodalidad y parece dispersar mejor las partículas de NiO evitando que se aglomeren en la boca del poro.

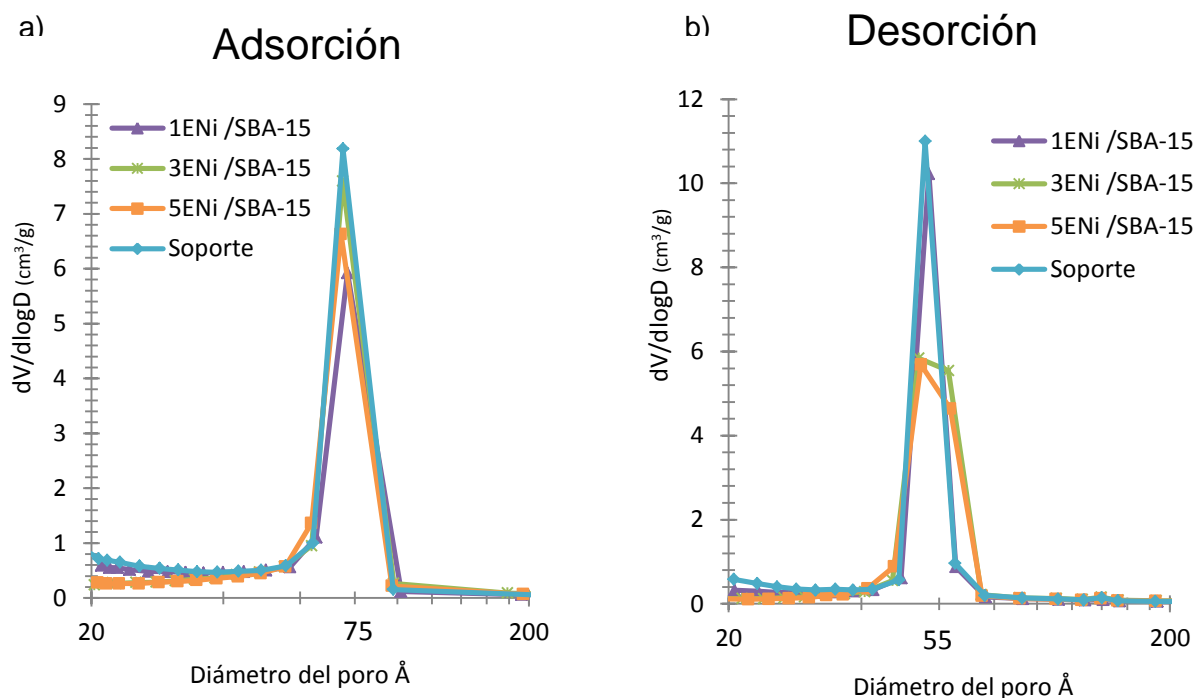


Figura 5.8. Distribución de tamaño de poro para catalizadores con EDTA.

Los diámetros de poro para los catalizadores con EDTA en la adsorción y desorción corresponden aproximadamente a 75 Å y 55 Å, respectivamente. Estos valores son superiores a los reportados en la Figura 5.7, corroborando nuevamente que la aplicación del ligante tiene un efecto en las propiedades texturales de los materiales.

Se advierte que los valores de los diámetros de poros medidos durante la desorción son menores a los medidos en la adsorción presentando el mismo comportamiento que en la Figura 5.7 y la Figura 5.2.

En la gráfica de desorción, Figura 5.8 (b), se observa que los catalizadores preparados con EDTA tienden a formar distribuciones de tamaño de poro más anchas, sugiriendo la aparición de poros más grandes. Algunos autores atribuyen este efecto a

fenómenos de percolación y cavitación ocasionados por los cristales de NiO depositados en el interior de los poros del catalizador [84-86].

5.3.3. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los difractogramas obtenidos mediante esta técnica se ilustran a continuación (Figura 5.9):

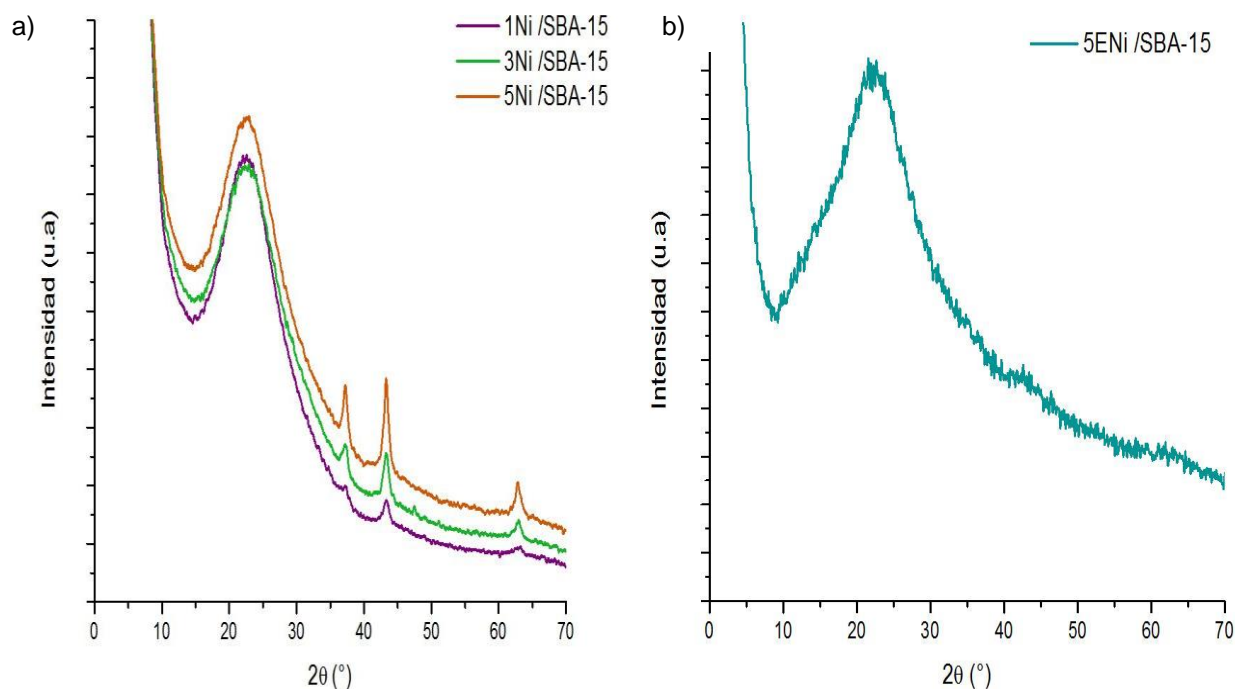


Figura 5.9. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores.

En los difractogramas para los catalizadores con 1 %, 3 % y 5 % en peso de Ni se detectaron señales en el eje 2θ en 37.2° , 43.2° y 62.8° , que indican la presencia de cristales de óxido de níquel de acuerdo a la tarjeta No. 44-1159 (JCPDS-ICCD). La intensidad de las señales tiende a aumentar conforme la carga metálica es mayor (Figura 5.9 (a)).

El difractograma del catalizador con 5 % en peso de Ni preparado con EDTA, no presenta señales, esto muestra que la fase de NiO se encuentra bien dispersa en este catalizador y que el tamaño del cristal es menor a 50 \AA . Este comportamiento se extiende a los catalizadores preparados con EDTA para las cargas 1 % y 3 % en peso de níquel.

En los cuatro difractogramas, la señal ancha que se presenta entre 15° y 35° en el eje 2θ, corresponde al material amorfo SBA-15.

En la Tabla 5.4 se reportan los tamaños de cristal de NiO en cada catalizador preparado sin ligante que fueron calculados con la ecuación de Scherrer (Anexo 5):

$$D = \frac{79.4435}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

β = FWHM-0.12.

θ = Ángulo de la posición del pico de difracción.

FWHM = Full Wide at Half Maximum (ancho de pico a altura media).

Tabla 5.4. Tamaño de cristal de NiO en catalizadores preparados sin EDTA.

| Catalizador | Tamaño de cristal de NiO (Å) |
|-------------|------------------------------|
| 1Ni /SBA-15 | 79 |
| 3Ni /SBA-15 | 109 |
| 5Ni /SBA-15 | 137 |

A partir de los resultados numéricos del tamaño de cristal, se observa que éste crece al incrementar la carga metálica, sugiriendo que la fase metálica de NiO comienza a aglomerarse en los catalizadores para cargas más altas.

5.3.4. Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-vis (DRS)

Los espectros de DRS para los catalizadores con 5 % en peso de Ni sin calcinar se presentan en la Figura 5.10. Para el catalizador preparado sin EDTA se observan 3 bandas correspondientes al precursor nitrato de níquel. Las longitudes de onda en que se ubican son 260 nm, 390 nm y 600 nm. Al utilizar la solución con EDTA ocurrió un desplazamiento análogo al que ocurrió en las disoluciones de impregnación analizadas por UV-vis (Figura 5.5). Dicho desplazamiento nos indica nuevamente la presencia del complejo de níquel con EDTA en la superficie del material SBA-15, aún después de ser secado.

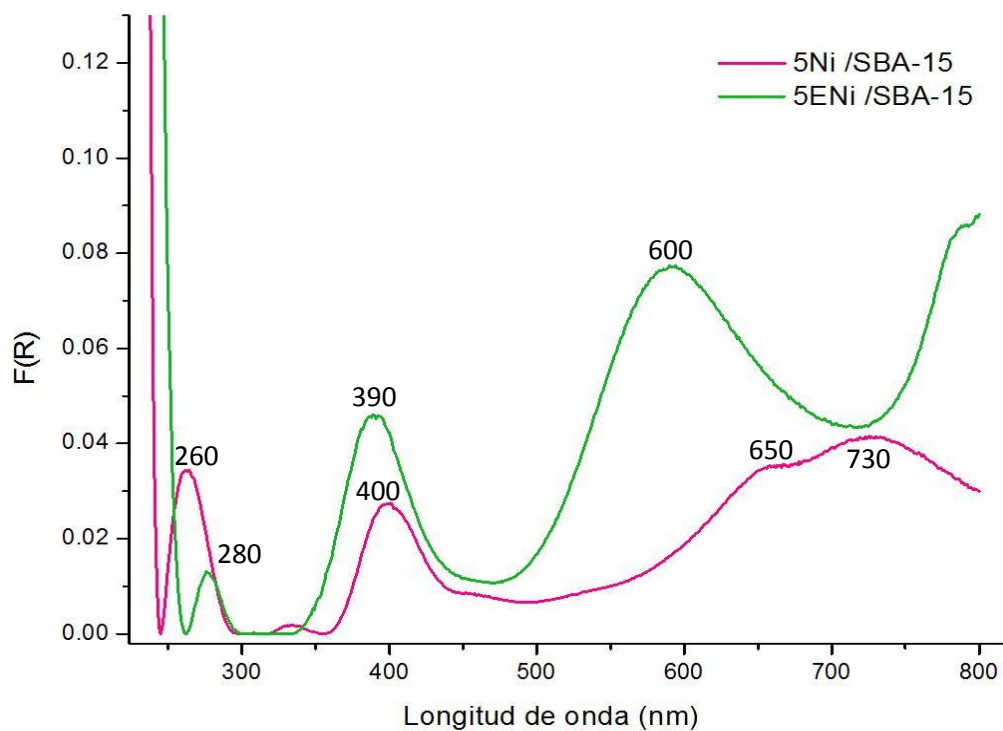


Figura 5.10. Espectros de DRS para catalizadores sin calcinar con carga 5 % en peso de Ni.

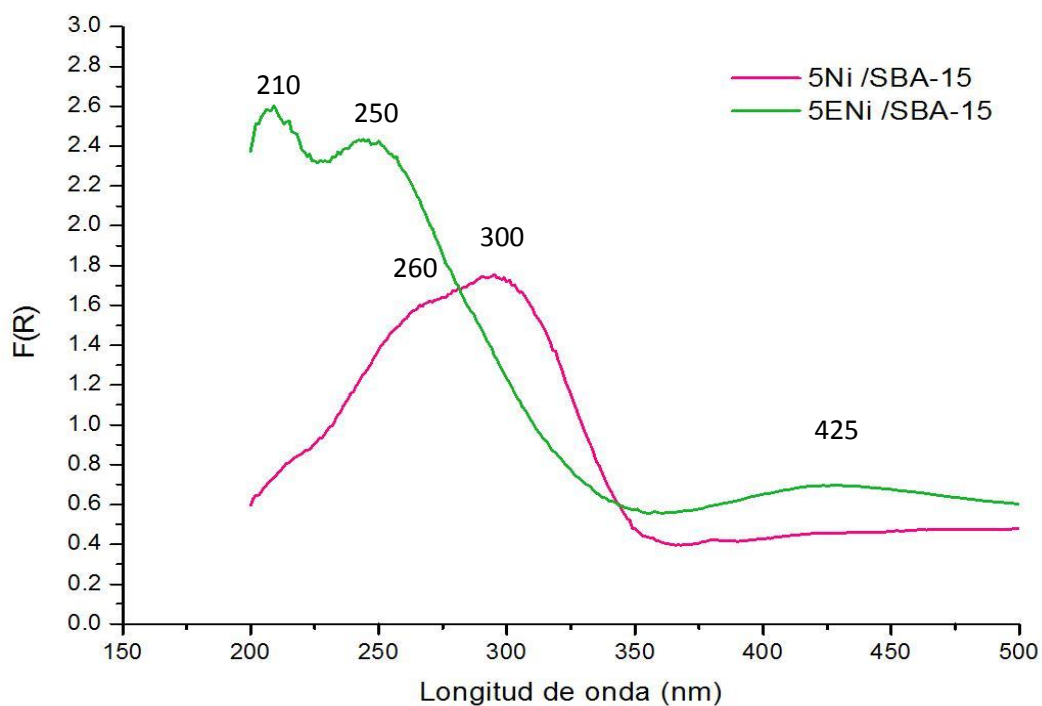


Figura 5.11. Espectros de DRS para catalizadores calcinados con carga 5 % en peso de Ni.

En la Figura 5.11 se muestran los espectros de DRS para los catalizadores calcinados con carga 5 % en peso de Ni. Para el catalizador preparado sin EDTA, aparecen dos bandas de absorción características del óxido de níquel. Están centradas en 260 nm y 300nm [87]. Estas bandas se desplazan a longitudes de onda menores para el catalizador preparado con EDTA (210 y 250) nm, lo que nos indica que los cristales de NiO tienen un tamaño de partícula menor. Esto señala que al calcinar los catalizadores en atmósfera de aire, se elimina el EDTA, pero no desaparece el efecto dispersivo que éste mismo generó en los cristales de NiO.

5.3.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los termogramas de los catalizadores preparados se presentan a continuación; en ellos es posible apreciar la temperatura a la que se reduce la fase de NiO y la cantidad de H₂ consumido (Figura 5.12 y Figura 5.13).

En la Figura 5.12 y en la Figura 5.13 el intervalo de temperatura en el cual se lleva a cabo la reducción es entre (300-500) °C y (300-600) °C, respectivamente. El consumo de hidrógeno aumenta para cargas de níquel más elevadas debido a que existe una cantidad mayor de níquel que se reduce. Esto es evidente en el aumento de área bajo la curva que muestran los termogramas para todos los catalizadores. El níquel se reduce de Ni²⁺ a Ni⁰ (metálico), consumiendo 1 mol de H₂ por cada mol de Ni.

En los catalizadores sin ligante, el de carga 1 % en peso de Ni tiene un pico de reducción centrado aproximadamente en 360 °C, mientras que para las cargas 3 % y 5 % presentan un hombro en 320 °C y un pico de reducción en 425 °C. Estos resultados indican que las muestras con 3 % y 5 % en peso de Ni en la Figura 5.12 presentan mezclas de especies de NiO con diferentes grados de aglomeración, que aumenta con la carga de Ni. Este comportamiento concuerda con las observaciones hechas por DRX.

Realizando la comparación entre los catalizadores que fueron preparados sin y con ligante (Figura 5.12 y Figura 5.13) se observa que el uso del ligante tiene un efecto en la temperatura de reducción en las especies presentes en los catalizadores.

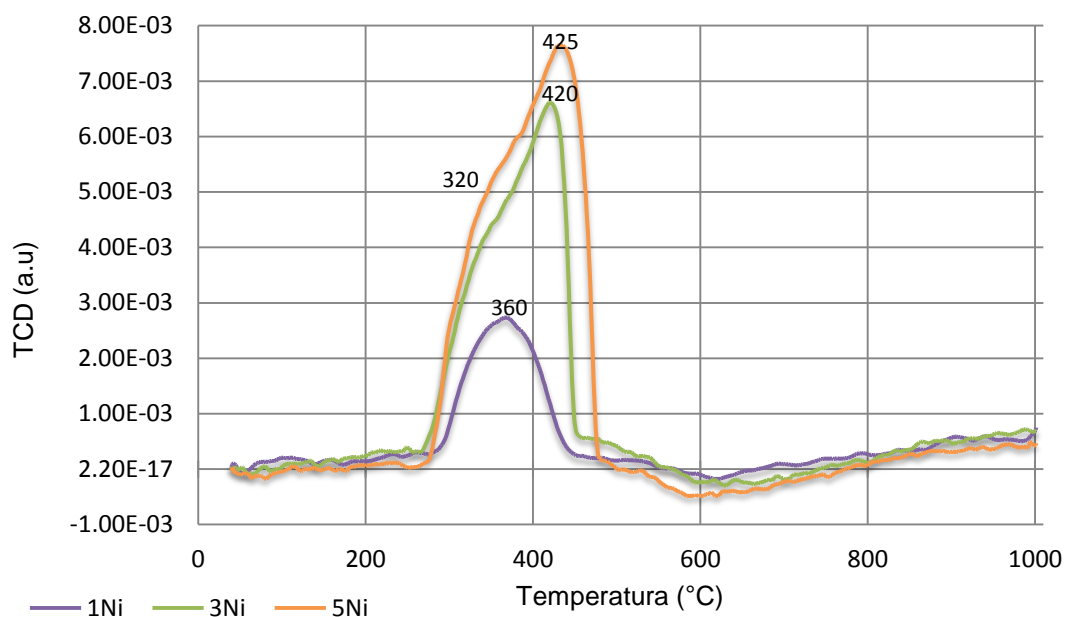


Figura 5.12. Termogramas de reducción para catalizadores con carga (1, 3 y 5) % en peso de Ni sin ligante.

Así los catalizadores que fueron preparados con EDTA presentan una distribución de especies de Ni más homogénea con un perfil de reducción centrado entre 415 °C y 450 °C. Este aumento de temperatura, indica una mayor interacción entre el soporte y la fase activa de estos materiales.

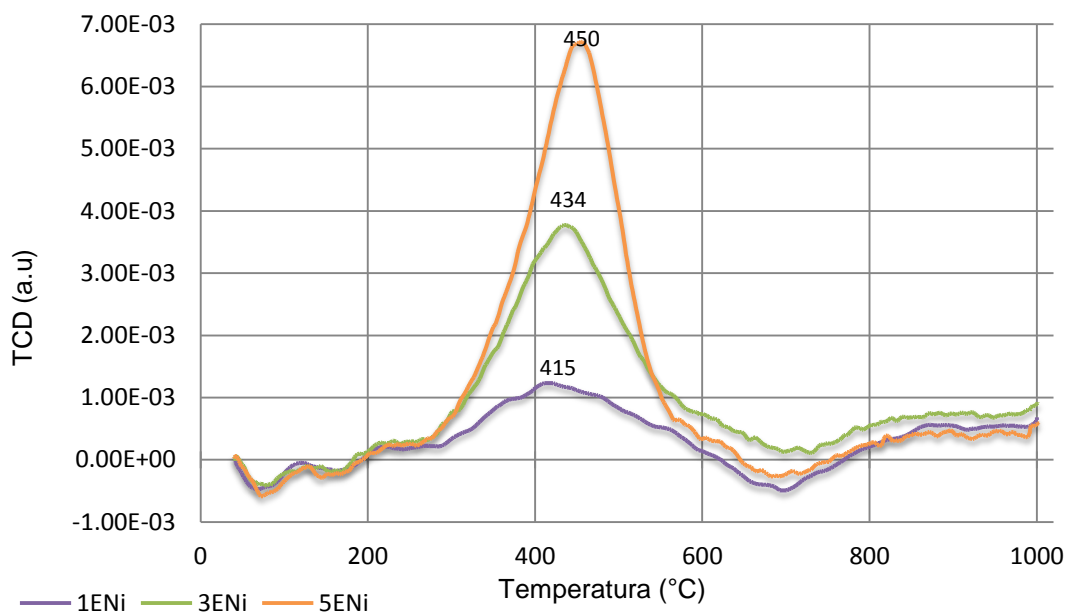


Figura 5.13. Termogramas de reducción para catalizadores con carga (1, 3 y 5) % en peso de Ni preparados con EDTA.

En la Tabla 5.5 se muestra el consumo de hidrógeno teórico que se requiere para reducir completamente el óxido de níquel, presente en los catalizadores sintetizados, a níquel metálico. También se observa el consumo de hidrógeno experimental, así como el grado de reducción (Anexo 6).

Tabla 5.5. Consumo de H₂ y porcentaje de reducción.

| Carga (% peso) | Consumo H ₂ (mL) | | α grado de reducción | |
|-------------------|-----------------------------|--------------|-------------------------|------|
| | Teórico | Experimental | | |
| 1 Ni | 3.81 | sin EDTA | 3.81 | 0.99 |
| | | con EDTA | 2.81 | 0.73 |
| 3 Ni | 11.45 | sin EDTA | 10.26 | 0.89 |
| | | con EDTA | 9.18 | 0.80 |
| 5 Ni | 19.09 | sin EDTA | 14.90 | 0.78 |
| | | con EDTA | 14.00 | 0.73 |

Para los catalizadores preparados sin EDTA el consumo de hidrógeno experimental se aproximó más al consumo teórico. Para los materiales preparados con EDTA el consumo de hidrógeno disminuyó, alejándose del valor teórico encontrado. Esto indica que una menor cantidad de óxido de níquel fue reducida y por consecuencia el grado de reducción fue menor. Esta variación ocurrió por los efectos dispersivos del ligante, que propiciaron interacciones más fuertes entre el óxido metálico y el soporte. Otra evidencia que puede corroborar estos resultados son los aumentos en las temperaturas de reducción presentadas en los termogramas de la Figura 5.13.

Mediante la Tabla 5.5 se puede corroborar que el consumo de hidrógeno es mayor a cargas de níquel más elevadas como se mostró anteriormente en los termogramas.

5.4. Actividad catalítica

Los catalizadores preparados se evaluaron en la reacción de hidrogenación de naftaleno realizada durante 6 horas. Los porcentajes de conversión de naftaleno obtenidos después este periodo se muestran en la Figura 5.14.

Se puede ver que los catalizadores con la conversión de naftaleno más alta corresponden a los materiales modificados con EDTA y que a una mayor carga de níquel la conversión también aumenta.

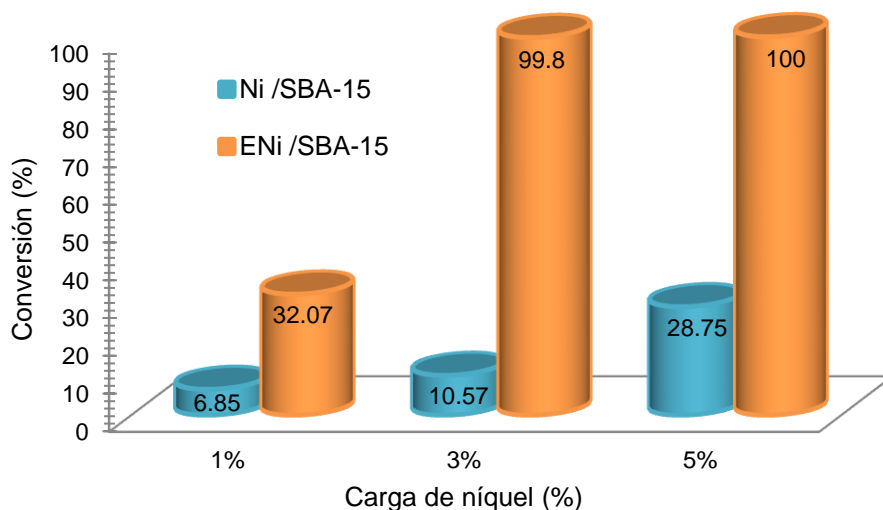


Figura 5.14. Conversión final de naftaleno obtenida con los catalizadores preparados a 6 h de reacción.

Debido a que el níquel es la fase activa de nuestro catalizador, una mayor carga proporciona más sitios activos mejorando entonces la conversión. Si además se utiliza ligante en la preparación de los catalizadores, el complejo formado entre el óxido de níquel y el EDTA dispersa las especies de níquel, aumentando exponencialmente la superficie de contacto en donde se efectúa la reacción. Lo anterior puede constatarse en la conversión de naftaleno que se alcanzó al emplear los catalizadores preparados con ligante.

En la Tabla 5.6 se reportan las conversiones de naftaleno obtenidas realizando un muestreo en diferentes intervalos de tiempo en el transcurso de la reacción.

Tabla 5.6. Conversión de naftaleno (%).

| t (min) | Catalizador | | | | | |
|---------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1Ni /SBA-15 | 3Ni /SBA-15 | 5Ni /SBA-15 | 1ENi /SBA-15 | 3ENi /SBA-15 | 5ENi /SBA-15 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 0.1 | 0.2 | 6.6 | 19.2 | 80.5 | 90.1 |
| 30 | 0.8 | 0.6 | 8.3 | 20.1 | 86.7 | 93.5 |
| 45 | 1.2 | 1.2 | 11.9 | 20.3 | 92.9 | 97.7 |
| 60 | 1.5 | 1.9 | 13.3 | 20.3 | 95.9 | 98.7 |
| 90 | 2.4 | 2.5 | 14.8 | 20.5 | 97.3 | 100 |
| 120 | 2.3 | 3.4 | 17.0 | 21.6 | 98.3 | 100 |
| 180 | 3.4 | 5.3 | 18.2 | 23.5 | 98.8 | 100 |
| 240 | 4.6 | 7.1 | 21.7 | 26.0 | 99.5 | 100 |
| 300 | 5.3 | 8.7 | 23.5 | 29.5 | 99.6 | 100 |
| 360 | 6.8 | 10.6 | 28.7 | 32.1 | 99.8 | 100 |

Se puede observar que para los catalizadores preparados sin ligante, conforme el tiempo de reacción transcurre, la conversión de naftaleno aumenta gradualmente. Sin embargo, para los materiales preparados con EDTA, la mayor conversión se da en los primeros 15 minutos de reacción.

El aumento en la carga metálica también influye, mejorando la conversión de naftaleno.

El catalizador con 5 % en peso de níquel preparado con EDTA alcanzó una conversión del 100 % desde los 90 minutos de reacción (Tabla 5.6).

El cálculo de las constantes de velocidad de pseudoprimer orden de los distintos catalizadores proporciona una mayor información respecto a la actividad catalítica de los materiales sintetizados. A continuación en la Tabla 5.7, se presentan las constantes de velocidad de reacción de los distintos catalizadores (la metodología empleada para el cálculo de las constantes se describe en el Anexo 7):

Tabla 5.7. Constantes de velocidad de reacción de pseudoprimer orden los distintos catalizadores.

| Cataizador | k | |
|---------------------|---------|-------------------------|
| | (1/min) | (L/h g _{cat}) |
| 1Ni /SBA-15 | 0.0003 | 0.0072 |
| 3Ni /SBA-15 | 0.0004 | 0.0096 |
| 5Ni /SBA-15 | 0.0018 | 0.0432 |
| 1ENi /SBA-15 | 0.0031 | 0.0744 |
| 3ENi /SBA-15 | 0.0354 | 0.8496 |
| 5ENi /SBA-15 | 0.0479 | 1.1496 |

Mediante estos resultados se puede corroborar que la actividad catalítica de los catalizadores preparados fue mayor para aquellos con una carga de níquel más alta y que además fueron modificados con EDTA.

En la Tabla 5.8 se pueden apreciar las composiciones de los productos obtenidos después de 6 h de reacción, al igual que la conversión de naftaleno alcanzada. Las concentraciones de los productos se calcularon utilizando curvas de calibración que se realizaron para los productos y reactivo que participan en la reacción (ver Anexo 8).

Tabla 5.8. Composición de productos a las 6 h de reacción para los diferentes catalizadores.

| Catalizador | Conversión NAF ¹ (%) | Composición de productos (mmol / L) | | |
|--------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------|---------|
| | | [TET] | [C-DEC] | [T-DEC] |
| 1Ni /SBA-15 | 6.9 | 4.1 | 0 | 0 |
| 3Ni /SBA-15 | 10.6 | 6.3 | 0 | 0 |
| 5Ni /SBA-15 | 28.8 | 17.7 | 0 | 0 |
| 1ENi /SBA-15 | 32.1 | 19.8 | 0 | 0 |
| 3ENi /SBA-15 | 99.8 | 2.3 | 28.5 | 30.3 |
| 5ENi /SBA-15 | 100 | 0 | 27.2 | 34.2 |

En la Tabla 5.8 se observa que las concentraciones de los productos para los catalizadores de cargas menores, fueron más pequeñas. Conforme la carga de níquel aumentó, la conversión de naftaleno fue mayor (Figura 5.14), resultando en el aumento de las concentraciones finales de los productos. Para los catalizadores preparados con ligante la concentración de sus productos también se incrementó en comparación con aquellos que se prepararon sin ligante.

El producto obtenido en casi todos los catalizadores fue la tetralina, con excepción de los catalizadores preparados con EDTA para las cargas de 3 % y 5 % en peso de níquel. En éstos dos últimos, se obtuvieron productos completamente saturados lo que indica que presentan una mayor actividad. El naftaleno (reactivo) se hidrogenó produciendo tetralina que posteriormente se volvió a hidrogenar y formó la cis- y trans-decalinas (ver esquema de reacción Figura 4.24).

En la Figura 5.15 se muestran los perfiles de distribución del reactivo y los productos obtenidos con los catalizadores preparados sin ligante.

Para todos los perfiles de distribución presentes en este trabajo, las líneas que unen los puntos que representan los resultados del muestreo, tienen la finalidad de líneas de tendencia y no de puntos obtenidos experimentalmente.

¹ De forma abreviada:

Naftaleno = NAF, Tetralina = TET, Cis-Decalina = C-DEC, Trans-Decalina = T-DEC

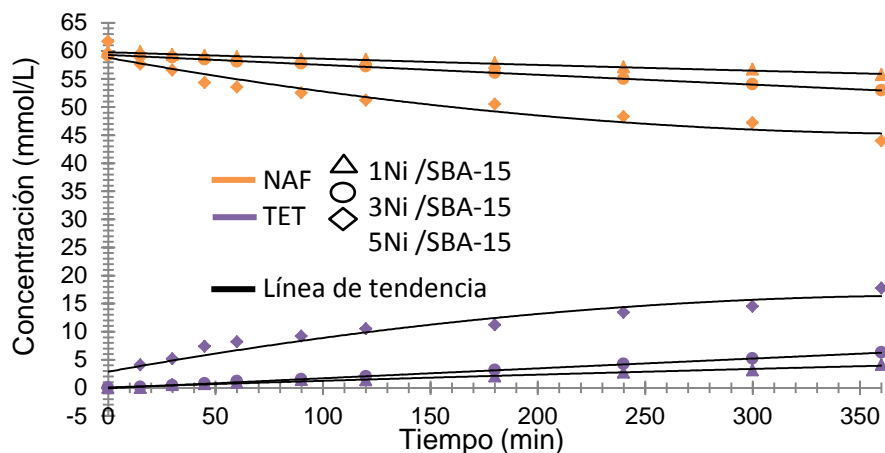


Figura 5.15. Perfiles de distribución de reactivo y producto obtenido con los catalizadores preparados sin EDTA.

. Puede apreciarse que en el transcurso del tiempo, el naftaleno se convierte disminuyendo su concentración y aumentando la de la tetralina. Estos perfiles también permiten comparar el efecto que tuvo la carga de níquel de los catalizadores, utilizados para efectuar la reacción de hidrogenación. Puede observarse que se convirtió más naftaleno a cargas de níquel mayores. Para estos perfiles no se obtuvieron productos completamente saturados a diferencia de los catalizadores que utilizaron EDTA en su preparación.

En la Figura 5.16, la Figura 5.17 y la Figura 5.18 se presentan los perfiles de distribución del reactivo y los productos en función del tiempo de reacción para los catalizadores preparados con EDTA.

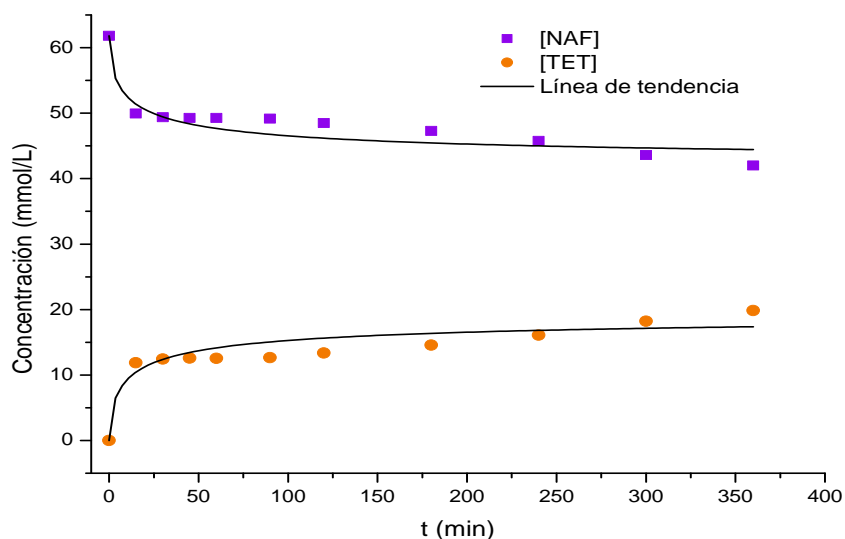


Figura 5.16. Perfiles de distribución de reactivo y producto obtenido con el catalizador 1Ni /SBA-15.

Al igual que en la Figura 5.15, el naftaleno se convierte disminuyendo su concentración y aumentando la de la tetralina. Si se comparan los perfiles obtenidos con el catalizador 1ENi /SBA-15 (Figura 5.16) contra los del catalizador con 5 % en níquel preparado sin EDTA (Figura 5.15), se puede observar que la conversión de naftaleno para el primero es mayor, aun cuando la carga de níquel que presenta es cinco veces menor. Esta comparación permite apreciar la mejora que estos materiales presentaron al emplear ligante en su preparación así como la importancia del mismo.

Los perfiles obtenidos con los catalizadores 3ENi /SBA-15 y 5ENi /SBA-15 (Figura 5.17 y la Figura 5.18) corresponden al comportamiento típico de una reacción consecutiva. El naftaleno se consume a medida que pasa el tiempo produciendo tetralina cuya concentración pasa por un máximo y luego comienza a disminuir para dar lugar a la formación de los isómeros saturados (cis- y trans-) de la decalina (ver esquema de reacción Figura 4.24). La concentración de la tetralina alcanza un máximo entre los 15 y 20 min.

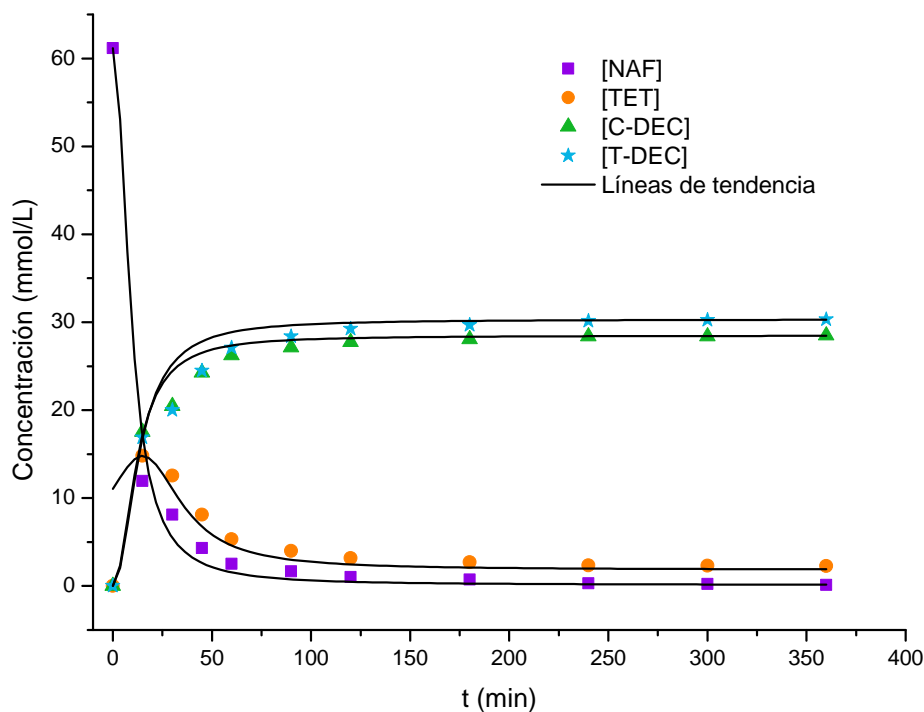


Figura 5.17. Perfiles de distribución de reactivo y productos obtenidos con el catalizador 3ENi /SBA-15.

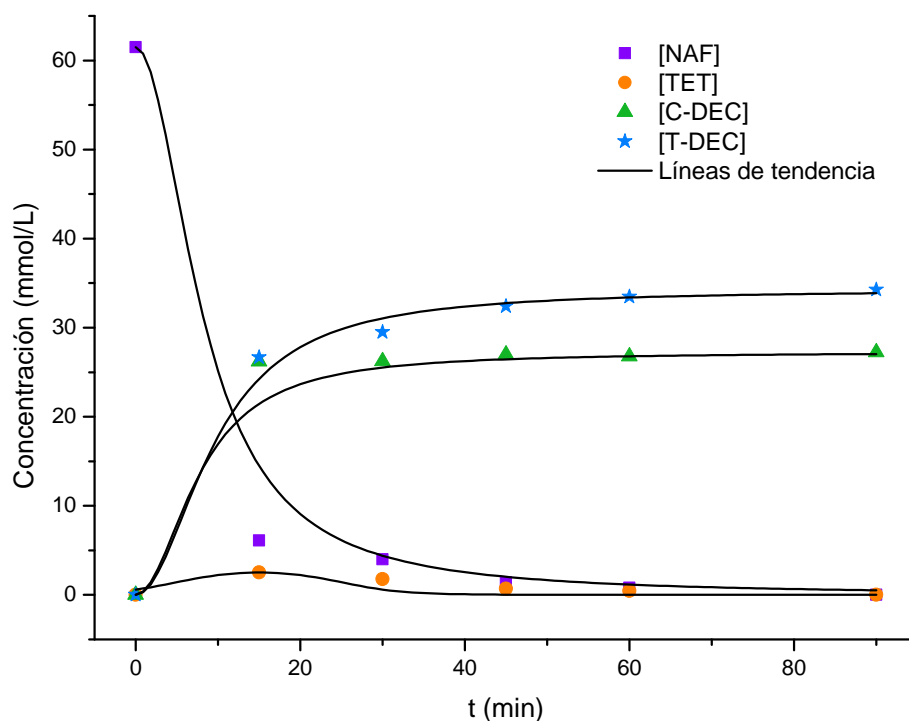


Figura 5.18. Perfiles de distribución de reactivo y productos obtenidos con el catalizador 5ENi/SBA-15.

La obtención de decalina en estos catalizadores confirma el elevado poder hidrogenante de los mismos, lo que explica su actividad catalítica mayor en comparación con los catalizadores de cargas menores y los que no poseen EDTA.

Al observar la cantidad presente de cis- y trans- decalina en la Figura 5.17 puede notarse que predomina ligeramente la trans-. Esta diferencia se puede apreciar con mayor claridad en la Figura 5.18. La proporción de trans- y cis- decalina en los productos obtenidos, se da por cuestiones de la estructura u orientación tridimensional de los átomos del isómero en cuestión. Como se sabe, para la posición trans-, los sustituyentes (en este caso hidrógenos) se encuentran en caras opuestas del plano formado por el compuesto (ciclohexano). Para la posición cis-, los sustituyentes estarán en una misma cara o lado encontrándose los átomos más impedidos. De esta manera al llevarse a cabo la reacción, la decalina producida se ordena de una manera estéricamente menos impedida generando trans- decalina en una mayor cantidad.

A continuación se presentan las concentraciones de los diferentes productos obtenidos al 30 % de conversión de naftaleno.

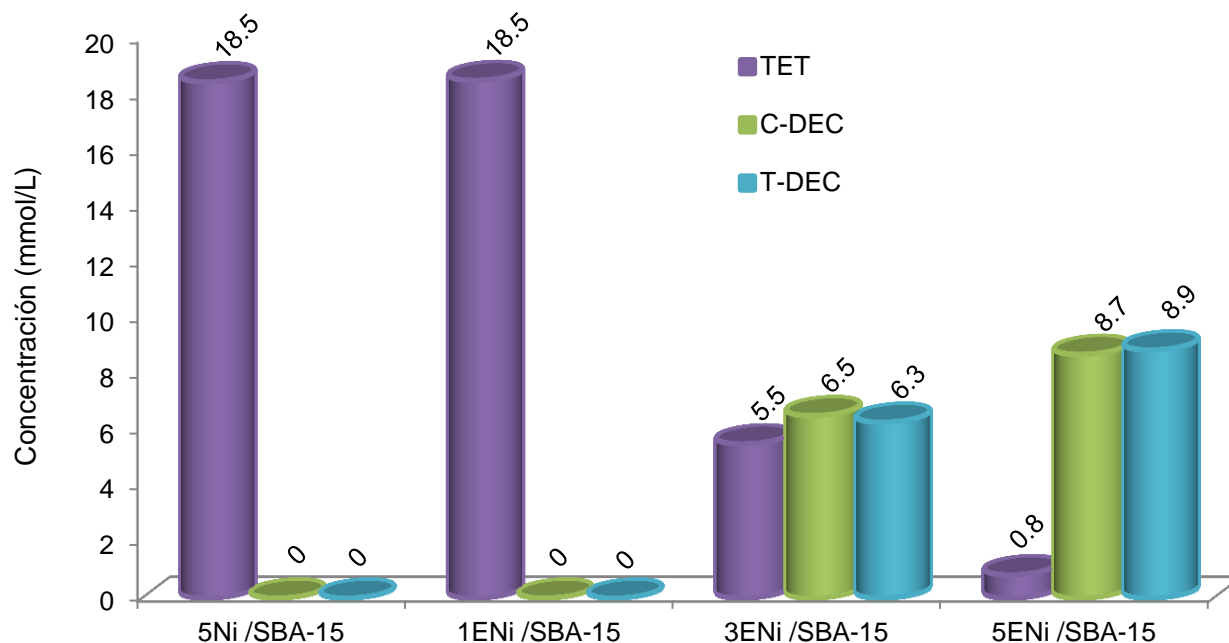


Figura 5.19. Concentración de productos al 30 % de conversión de naftaleno.

Se observa que para una conversión del 30 % de naftaleno, el catalizador con 5 % en peso de níquel preparado sin EDTA y el de 1 % en peso de níquel preparado con EDTA, llevan a la formación de tetralina como único producto. Los materiales preparados con EDTA para las cargas 3 % y 5 % en peso de níquel obtienen además de tetralina, las cis- y trans-decalinas como productos. Aun cuando en las concentraciones reportadas en la Figura 5.11 no se ha alcanzado la conversión máxima de naftaleno, se corroboran los resultados presentados en la Tabla 5.6, la Figura 5.17 y la Figura 5.18 donde se evidencia el alto poder hidrogenante de los catalizadores de mayor carga preparados con EDTA.

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 6

6.1. Conclusiones

Utilizando un tensoactivo neutro y ortosilicato de tetraetilo (TEOS) como fuente de sílice, se sintetizó un material mesoporoso del tipo SBA-15. Dicho material se utilizó como soporte para preparar catalizadores con y sin EDTA con cargas de 1 %, 3 % y 5 % en peso de níquel.

Mediante la espectroscopía en el rango UV-vis, se observó la formación del complejo entre el níquel y el EDTA de las disoluciones de impregnación.

Las propiedades texturales del soporte y los catalizadores se analizaron mediante diferentes técnicas que permitieron observar el efecto que tuvo la carga de níquel, así como el uso de EDTA en la preparación de los catalizadores obtenidos.

Con las técnicas de fisisorción de N_2 , HRTEM y DRX se comprobó que el soporte presenta una estructura hexagonal de poros cilíndricos en el rango mesoporoso, característica del material SBA-15. Además se concluyó que la carga metálica no destruyó ni modificó dicha estructura.

La microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersa permitió conocer la cantidad real de níquel y óxido de níquel presentes en los catalizadores, corroborando así, que se trabajó con las cargas previamente establecidas.

Los resultados de TPR para los catalizadores mostraron que se requirió de una mayor cantidad de hidrógeno para reducir cargas más altas de óxido de níquel y que las fases de los catalizadores preparados con ligante, se redujeron a temperaturas más elevadas a causa de las interacciones más fuertes entre el soporte y la fase activa.

El estudio de DRX también sirvió para constatar la presencia de cristales de NiO en los catalizadores preparados sin EDTA. Para los catalizadores preparados con EDTA no se pudieron detectar cristales ya que el tamaño de éstos fue menor a 50 Å, lo que indica que la fase de NiO presentó una mejor dispersión.

Con DRS en el rango UV-vis, se observó el efecto que tiene el ligante en la dispersión de los cristales de NiO. Permitted concluir que los catalizadores al ser

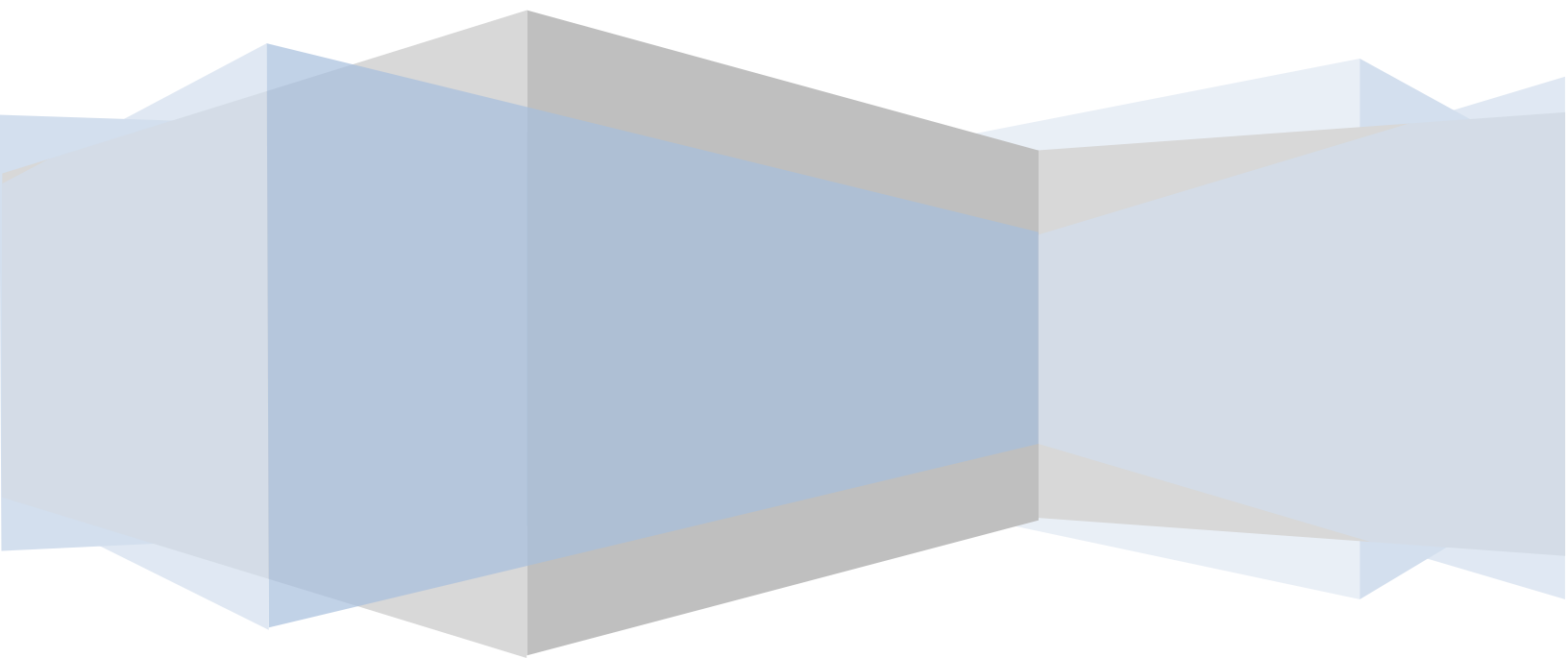
calcinados, eliminan al nitrato, proveniente del precursor y al ligante, pero el efecto dispersivo del EDTA en el óxido de níquel permanece.

Mediante DRS y DRX se puede concluir que la función que tuvo el ligante EDTA fue la de dispersar la fase metálica depositada.

Al evaluar los catalizadores en la reacción de hidrogenación de naftaleno, se observó que la carga de níquel influyó en la actividad de los materiales. Los preparados con EDTA presentaron una mejor actividad que aquellos que no se prepararon con el uso del ligante. Con los catalizadores 3 % y 5 % en peso de Ni preparados con EDTA, a diferencia del resto de los catalizadores sintetizados, se obtuvieron productos completamente hidrogenados. El catalizador que presentó una mayor conversión de naftaleno y tetralina fue el de carga 5 % en peso de Ni preparado con EDTA. Se concluye que a una mayor carga de níquel, la actividad aumenta, si además se utiliza EDTA en la preparación del catalizador, la dispersión de las partículas de níquel impregnadas mejorará, logrando entonces una actividad superior del catalizador.

En este trabajo se encontró que la adición de EDTA como agente ligante, tuvo un efecto benéfico para la preparación de catalizadores empleados en la reacción de hidrogenación de naftaleno.

REFERENCIAS



1. S. Albertazzi, E. Rodríguez-Castellón, M. Livi, A. J. López, A. Vaccari, *Journal of Catalysis* 228 (2004) 218–224.
2. T. Halachev, R. Nava, L. Dimitrov, *Applied Catalysis, A: General* 169 (1998) 111-117.
3. F. Sánchez-Minero, J. Ramírez, R. Cuevas-García, J. Ríos-Castillo, *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 9, No.2 (2010) 151-158.
4. A. Stanislaus, B.H. Cooper, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1994) 75-123.
5. K. Weissmermel, H.J. Arple, *Industrial organic chemistry*, Wiley-VCH, 4th ed. 2003 Weinheim.
6. A.J. Dillen, R.M. Terörde, D.J. Lensveld, J.W. Geus, K.P. Jong, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 257-264.
7. F. Li, X.D. Yi, W.P. Fang, *Catal. Lett.*, 130 (2009) 335-340.
8. C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *J. Catal.*, 45 (1976) 41-53.
9. S. Ren, P. Zhang, H. Shui, Z. Lei, Z. Wang, S. Kang, *Catalysis Communications* 12 (2010) 132-136.
10. Juan Arturo Mendoza Nieto, “Catalizadores de NiMo soportados en materiales nanoestructurado de sílice y titania para hidrodesulfuración profunda”, Tesis Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2010, México D.F., México.
11. “Alejandro Soriano Zárate, Efecto de la presencia de compuestos nitrogenados y aromáticos en el comportamiento de catalizadores de HDS profunda”, Tesis Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2010, México D.F., México.
12. C. Song, *Catalysis Today* 86 (2003) 211–263.
13. http://faolex.fao.org/cgi-bin/faolex.exe?rec_id=051823&database=faolex&search_type=link&table=result&lang=eng&format_name=@ERALL (6/01/2013).
14. M. Mandreoli, A. Vaccari, E. Veggetti, M. Jacquin, D. J. Jones, J. Roziere, *Applied Catalysis A: General* 231 (2002) 263-268.
15. P. A. Rautanen, J. R. Aittamaa, A. O. Krause, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1247-1254.
16. Eun-Jae Shin, M. A. Keane, *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998) 241-250.
17. M. A. Keane, D. Yu. Murzin, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 3185-3195.

18. W. Wu, J. Xu, R. Ohnishi, *Applied Catalysis B: Environmental* 60 (2005) 129-137.
19. M. A. Keane, G. Pina, G. Tavoularis, *Applied Catalysis B: Environmental* 48 (2004) 275-286.
20. D. Liu, Xian-Yang Quek, H. H. A. Wah, G. Zeng, Y. Li, Y. Yang, *Catalysis Today* 148 (2009) 243-250.
21. M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Applied Catalysis A: General* 142 (1996) 73-96.
22. Gary, J. H. Handwerk, "Petroleum Refining: Technology and Economics", Dekker, New York, 3rd Ed., (1994) pp. 1-31 y 125-131.
23. F. Daniels, "Fisicoquímica", Continental 1963 pp. 333,682.
24. Kallinka Cano Carballedo, M. Lucía Teixeira Mendonca, "Síntesis y caracterización de catalizadores metálicos con diferentes soportes para las reacciones de hidrogenación de aromáticos" Tesis Licenciatura, Universidad central de Venezuela, 2002, Caracas Venezuela.
25. http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_6.htm. (20/02/2013).
26. G.W. Castellan, "Physical chemistry", Addison-Wesley Publishing Co. 2nd edition 1973 pp 791.
27. J. Smith, "Ingeniería de la Cinética Química", CECSA 1991, México, pp. 351-417.
28. Claudia Paola Peñaloza Orta, "Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ni soportadas en SBA-15" Tesis Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013, México D.F., México.
29. P. Atkins, "Physical Chemistry", W.H. Freeman & Co. 9th edition 2010 pp. 888-899.
30. S. E. Droguett, "Elementos de catálisis heterogénea", Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico [spi].
31. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219.
32. María Dolores Esquivel Merino, "Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos", Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, 2011, Córdoba, España.

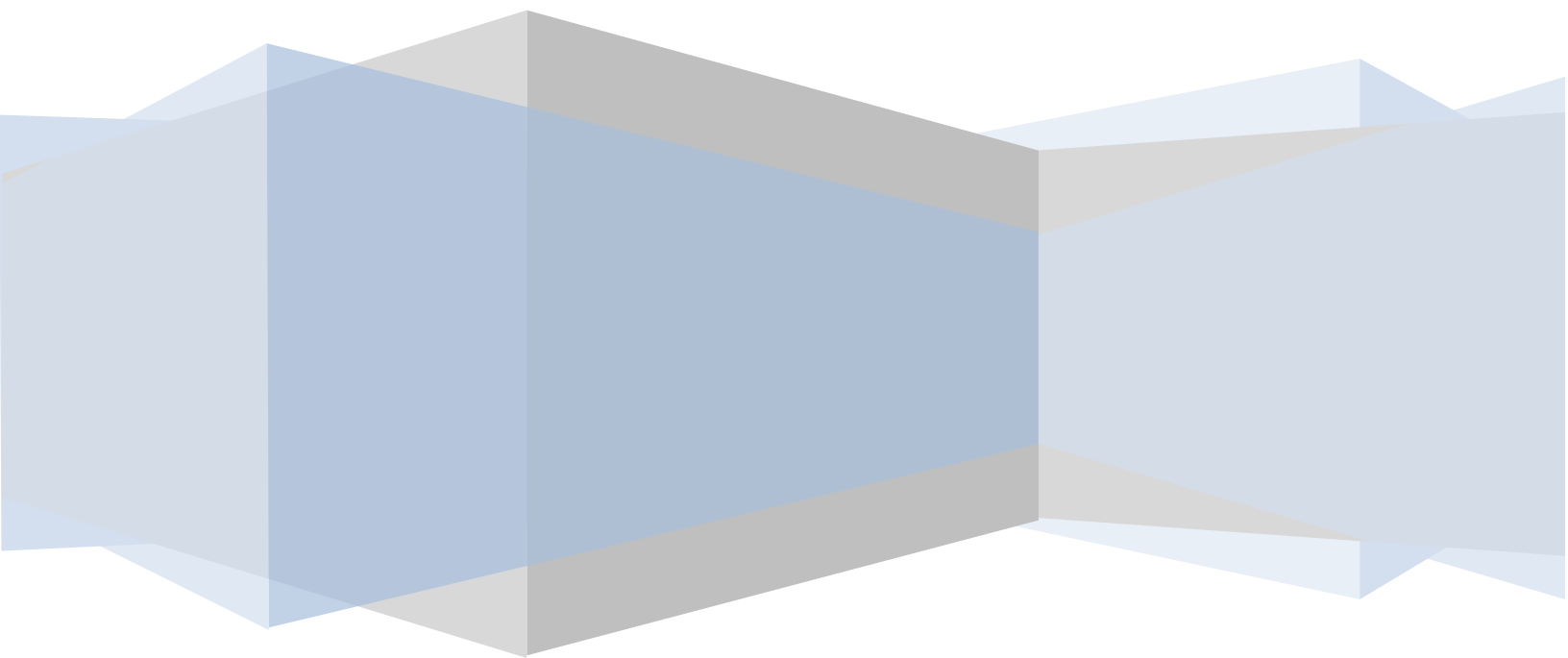
33. K. Flodström, V. Alfredsson. *Microporous and Mesoporous Materials*, 59 (2003) pp 167-176.
34. M. Elena Leal Gutiérrez, “Efecto de la incorporación de Al, Ti y Zr al soporte SBA-15 sobre el desempeño de catalizadores de NiW en reacciones de HDS y HDA”, Tesis Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007, México D.F., México.
35. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
36. R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, “Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure”, Wiley & Sons 2009 pp. 467-538.
37. D. Gerardo Valencia Mendoza, “Efecto del promotor (Ni y Co) en catalizadores de HDS soportados en materiales nanoestructurados SBA-15”, Tesis Maestría, Facultad de Química, UNAM, 2009, México D.F., México.
38. M. S. Lylykangas, P. A. Rautanen, A. O. I. Krause, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, (2002), 5632-5639.
39. M. P. G. Marcos, J. I. G. Ortiz, C. G. O. de Elguea, J. R. G. Velasco, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 120 (1997) 185-196.
40. T. Halachev, P. Atanasova, A. L. Agudo, M. G. Arias, J. Ramírez, *Applied Catalysis A: General* 136 (1996) 161-175.
41. S. Tjandra, F. Zaera, *Journal of Catalysis* 164 (1996) 82-93.
42. P. Salage, J. L. G. Fierro, F. Medina, J. E. Sueiras, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 106 (1996) 125-134.
43. P. A. Rautanen, M. S. Lylykangas, J. R. Aittamaa, A. O. I. Krause, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, (2002), 5966-5975.
44. M. S. Lylykangas, P. A. Rautanen, A. O. I. Krause, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5632-5639.
45. P. A. Rautanen, J. R. Aittamaa, A. O. I. Krause, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1247-1257.
46. L. Y. L. Wangliang, L. C. C. Min, L. Chenguang, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 49 (2004) 64-67.

47. J.R. Grzechowiak, I. Szyszka, J. Rynkowski, D. Rajski, *Applied Catalysis A: General* 247 (2003) 193-206.
48. E. Bayambajav, Y. Ohtsuka, *Applied Catalysis A: General* 252 (2003) 193-204.
49. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, J. Montón, *Journal of Catalysis* 153 (1995) 25-31.
50. F. Orozco, "Análisis Químico Cuantitativo", Porrúa 11 edición, 1979 pp. 283-292.
51. D.C. Harris, "Quantitative Chemical Analysis", W.H. Freeman and Co. 6th edition, 2003 pp. 258-270.
52. A.J. Dillen, R.M. Terörde, D.J. Lensveld, J.W. Geus, K.P. Jong, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 257-264.
53. B. Li, X. Li, J. Xu, X. Pang, X. Gao, Z. Zhou, *Journal of Colloid and Interface Science* 346 (2010) 199-207.
54. D. Sun, J. Zhang, Dexin Sun, *Advanced Materials Research* 236-238 (2011) 1893-1896.
55. H. Hajhashemi, P. Kameli, H. Salamati, *J. Supercond. Nov. Magn.* 25 (2012) 2357-2363.
56. R. Cattaneo, T. Weber, T. Shido, R. Prins, *Journal of Catalysis* 191 (2000) 225-236.
57. L. Coulier, V. H. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *Journal of Catalysis* 197 (2001) 26-33.
58. S. Badoga, K. C. Mouli, K. K. Soni, A. K. Dalai, J. Adjaye, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 67-84.
59. D. Valencia, T. Klimova, *Applied Catalysis B: Environmental* 129 (2013) 137-145.
60. D. Valencia, T. Klimova, *Catalysis Communications* 21 (2012) 77-81.
61. Y.S. Cho, J. C. Park, B. Lee, Y. Kim, J. Yi, *Catalysis Letters* 81 (2002) 89-96.
62. H.R. Reinhoudt, C. H. M. Boons, A. D. van Langeveld, J. A. R. van Veen, S. T. Sie, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis A: General* 207 (2001) 25-36.
63. L. Medici, R. Prins, *Journal of Catalysis* 163 (1996) 28-37.
64. L. Medici, R. Prins, *Journal of Catalysis* 163 (1996) 38-49.
65. B.M. Vogelaar, N. Kagami, T. F. van der Zijden, A. D. van Langeveld, S. Eijsbouts, J. A. Moulijn, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 309 (2009) 79-88.

66. G. Yu, Y. Zhou, Q. Wei, X. Tao, Q. Cui, *Catalysis Communications* 23 (2012) 48-53.
67. C.E Daza, J. Gallego, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina, *Fuel* 89 (2010) 592-603.
68. YI Qingfeng, L. Lei, Y. Wenqiang, L. Xiaoping, Z. Zhihua, N. Huidong, *Rare Metals* 29 (2010) 26-31.
69. K. Al-Dalama, A. Stanislaus, *Thermochimica Acta* 520 (2011) 67-74.
70. P.K. Kipkemboi, P.C. Kiprono, P.K. Ndalut, *Indian Journal of Chemistry* 48A (2009) 498-503.
71. Ma. Cristina Almansa Carrascosa, "Preparación de discos de carbón activado químicamente para almacenamiento de metano", Tesis de Doctorado, Universidad de Alicante, 2004, Alicante, España.
72. <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf> (9/10/2012).
73. Laura Ivette Peña Hernández, "Efecto de la modificación del soporte SBA-15 con óxidos metálicos sobre la actividad y selectividad de los catalizadores NiMo en hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2009, México D.F., México.
74. H. A. Strobel, W. R. Herneman. "Chemical Instrumentation: A systematic approach". John Wiley & Sons, 3a edición 1989 pp. 756-760, 780-790, 807-817.
75. J. P. Sibilia. "A guide to materials: Characterization and Chemical Analysis". VCH Publishers 1988 pp. 61-65, 85-87, 115-119, 124-126, 142-154.
76. D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman. "Principios de análisis instrumental". Editorial Mc Graw Hill, 5a edición New York 1984.
77. http://www.glafo.se/pdf/2006/sem_edx_analyses.pdf (25/03/2013).
78. R. D. Braun. "Introduction to instrumental analysis". McGraw-Hill 1987 pp. 535-542,
79. B. D. Cullity, S. R. Stock. "Elements of X-Ray Diffraction". Prentice Hall, 3a edición 2001 pp. 89-119, 575-579.
80. John Kenkel. "Analytical Chemistry: Refresher Manual". CRC Press. 1ª edición. 1992 pp. 103-129.

81. F.W. Fifield, D. Kealey. "Principles and practice of Analytical Chemistry". Black Science 5^a edición. 2000 pp. 363- 365.
82. J.A. Barnard, R. Chayen. "Métodos modernos de análisis químico" URMO 1970 pp. 66-72.
83. Patricia Hernández Hipólito, "Efecto de ligantes de tipo EDTA en el comportamiento de catalizadores de Ni(Co)Mo/SBA-15 en HDS profunda", Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 2010, México D.F., México.
84. K. S. W. Sing, *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77 (1998) 3-11.
85. C. Reichenbach, G. Kalies, D. Enke, D. Klank, *Langmuir* 27 (2011) 10699-10704.
86. R. Cimino, K. A. Cyxhosz, M. Thommes, A. V. Neimark, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2013.
87. A. Aslani, A. Bazmandegan-Shamili, K. Kaviani, *Physica B* 405 (2010) 3972-3976.
88. Laura I. Peña Hernández, "Desarrollo de catalizadores de HDS profunda con base en CoMo Soportado en SBA-15", Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 2011, México D.F., México.
89. S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *Journal of American Chemical Society*, 60 (1938) 300-313.

ANEXOS



Cálculos de las cantidades de precursor y ligante requeridas para preparar las soluciones de impregnación para las diferentes cargas de Ni empleadas en los catalizadores elaborados.

Información disponible:

| PM | | |
|---|---------|-------|
| Ni | 58.6934 | g/mol |
| O | 15.9994 | g/mol |
| NiO | 74.6928 | g/mol |
| Ni(NO ₃) ₂ * 6H ₂ O | 290.822 | g/mol |
| EDTA | 292.24 | g/mol |

A. Para 1 % de níquel

1. Se calculó el porcentaje de óxido de níquel que se requiere para preparar 1 g de catalizador.

$$\% \text{NiO} = \frac{(\text{PM}_{\text{NiO}} * 1\%)}{\text{PM}_{\text{Ni}}} = \frac{(74.6928 * 1\%)}{58.6934} = 1.272593\% \text{NiO} \quad (1.1)$$

2. Se calculó la cantidad de NiO requerida para 1 g de soporte SBA-15.

$$M_{\text{NiO}} = \frac{1 * \left(\frac{\% \text{NiO}}{100}\right)}{\left(1 \text{ g cat} - \frac{\% \text{NiO}}{100}\right)} = \frac{0.0127259 \text{ g NiO}}{0.987274 \text{ g SBA-15}} = 0.012889 \text{ g NiO} \quad (1.2)$$

3. Se obtuvo la masa del precursor requerida para 2.8 mL de solución.

$$M_{\text{Ni(NO}_3)_2} = (M_{\text{NiO}}) \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.6928 \text{ g}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol NiO}}\right) \left(\frac{290.822 \text{ g}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}\right) = 0.050136 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \quad (1.3)$$

4. Se calculó la masa del precursor requerida para preparar 10 mL de solución.

$$M_{\text{Ni(NO}_3)_2} = \frac{10 \text{ mL} * 0.050136 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{2.8 \text{ mL}} = 0.179147 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \quad (1.4)$$

B. Para 3 % de níquel

1. Se calculó el porcentaje de óxido de níquel que se requiere para preparar 1 g de catalizador.

$$\% \text{NiO} = \frac{(\text{PM}_{\text{NiO}} * 3 \%) }{\text{PM}_{\text{Ni}}} = \frac{(74.6928 * 3 \%) }{58.6934} = 3.817777 \% \text{NiO} \quad (1.5)$$

2. Se calculó la cantidad de NiO requerida para 1 g de soporte SBA-15.

$$M_{\text{NiO}} = \frac{1 * \left(\frac{\% \text{NiO}}{100} \right)}{\left(1 \text{ g cat} - \frac{\% \text{NiO}}{100} \right)} = \frac{0.038177 \text{ g NiO}}{0.961822 \text{ g SBA-15}} = 0.039693 \text{ g NiO} \quad (1.6)$$

3. Se obtuvo la masa del precursor requerida para 2.8 mL de agua.

$$M_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = (M_{\text{NiO}}) \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.6928 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol NiO}} \right) \left(\frac{290.822 \text{ g}}{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2} \right) = 0.154548 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \quad (1.7)$$

4. Se calculó la masa del precursor requerida para preparar 10 mL de solución.

$$M_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = \frac{10 \text{ mL} * 0.154548 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2}{2.8 \text{ mL}} = 0.551817 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \quad (1.8)$$

C. Para 5 % de níquel

1. Se calculó el porcentaje de óxido de níquel que se requiere para preparar 1 g de catalizador.

$$\% \text{NiO} = \frac{(\text{PM}_{\text{NiO}} * 5 \%) }{\text{PM}_{\text{Ni}}} = \frac{(74.6928 * 5 \%) }{58.6934} = 6.362964 \% \text{NiO} \quad (1.9)$$

2. Se calculó la cantidad de NiO requerida para 1 g de soporte SBA-15.

$$M_{\text{NiO}} = \frac{1 * \left(\frac{\% \text{NiO}}{100} \right)}{\left(1 \text{ g cat} - \frac{\% \text{NiO}}{100} \right)} = \frac{0.063629 \text{ g NiO}}{0.936370 \text{ g SBA-15}} = 6.795349 \text{ g NiO} \quad (1.10)$$

3. Se obtuvo la masa del precursor requerida para 2.8 mL de solución.

$$M_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = (M_{\text{NiO}}) \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.6928 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol NiO}} \right) \left(\frac{290.822 \text{ g}}{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2} \right) = 0.264582 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \quad (1.11)$$

4. Se calculó la masa del precursor requerida para preparar 10 mL de solución.

$$M_{\text{Ni(NO}_3)_2} = \frac{10 \text{ mL} \cdot 0.050136 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{2.8 \text{ mL}} = 0.944756 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \quad (1.12)$$

D. Para 1 % de níquel con EDTA

Los cálculos en los puntos 1,2 y 3 de la sección A se repiten.

4. Se calculó la masa del precursor requerida para preparar 20 mL de solución.

$$M_{\text{Ni(NO}_3)_2} = \frac{20 \text{ mL} \cdot 0.050136 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{2.8 \text{ mL}} = 0.358294 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \quad (1.13)$$

5. Se calculó la masa de EDTA requerida.

$$M_{\text{EDTA}} = M_{\text{Ni(NO}_3)_2} \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}{290.822 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2} \right) \left(\frac{292.24 \text{ g}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{100 \%}{99.995 \%} \right) = 0.360059 \text{ g EDTA} \quad (1.14)$$

E. Para 3 % de níquel con EDTA

Los cálculos en los puntos 1,2 y 3 de la sección B se repiten.

4. Se calculó la masa del precursor requerida para preparar 20 mL de solución.

$$M_{\text{Ni(NO}_3)_2} = \frac{20 \text{ mL} \cdot 0.050136 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{2.8 \text{ mL}} = 1.103635 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \quad (1.15)$$

5. Se calculó la masa de EDTA requerida.

$$M_{\text{EDTA}} = M_{\text{Ni(NO}_3)_2} \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}{290.822 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2} \right) \left(\frac{292.24 \text{ g}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{100 \%}{99.995 \%} \right) = 1.109072 \text{ g EDTA} \quad (1.16)$$

F. Para 5 % de níquel con EDTA

Los cálculos en los puntos 1,2 y 3 de la sección C se repiten.

4. Se calculó la masa del precursor requerida para preparar 20 mL de solución.

$$M_{\text{Ni(NO}_3)_2} = \frac{20 \text{ mL} * 0.050136 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{2.8 \text{ mL}} = 1.889512 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \quad (1.17)$$

5. Se calculó la masa de EDTA requerida.

$$M_{\text{EDTA}} = M_{\text{Ni(NO}_3)_2} \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}{290.822 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2} \right) \left(\frac{292.24 \text{ g}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{100 \%}{99.995 \%} \right) = 1.898821 \text{ g EDTA} \quad (1.18)$$

El modelo de Langmuir fue desarrollado en el año 1916 y describe el fenómeno de adsorción reversible gas-sólido. Los postulados que el modelo presenta para que el mismo sea válido son los siguientes:

- Posiciones: toda la superficie del catalizador tiene la misma actividad para la adsorción (lugares de adsorción igualmente probables).
- Monocapa: la máxima cantidad adsorbida será la correspondiente a la monocapa.
- Interacciones: las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí (alta dilución).
- Adsorción: toda la adsorción ocurre bajo el mismo mecanismo.

La idea general es que un gas se adsorberá en la superficie de un sólido formando una monocapa. Las moléculas de gas colisionarán continuamente con la superficie ocasionando que una fracción de ellas se adhiera (adsorción), sin embargo; la energía que poseen puede desprenderlas continuamente (desorción).

La velocidad de adsorción del gas por unidad de superficie estará dada por la siguiente ecuación:

$$r_a = kP \quad (2.1)$$

Donde:

- k = constante que relaciona la fracción de moléculas que se adsorben y le número de colisiones.
- P = presión del gas.

Como la adsorción se limita a las capas monomoleculares, la superficie sólida se divide en dos partes: la fracción cubierta por una capa monomolecular de moléculas adsorbidas (θ) y la fracción de superficie que se encuentra descubierta ($1 - \theta$). Debido a que sólo pueden adsorberse moléculas que golpean la superficie descubierta, la rapidez de adsorción contempla este término resultando entonces:

$$r_a = k_a P (1 - \theta) \tag{2.2}$$

La rapidez de desorción es proporcional a la fracción θ y está dada por:

$$r_d = k_d \theta \tag{2.3}$$

Un equilibrio dinámico se alcanzará entre la velocidad a la que las moléculas se adsorben en la superficie (r_a) y la velocidad a la que se desorben (r_d).

$$r_a = r_d \tag{1.4}$$

Una vez en el equilibrio, se puede llegar a la expresión de la isoterma de Langmuir (en términos de la fracción de espacios ocupados) la cual nos permitirá calcular la cantidad de gas adsorbido en el sólido:

$$\theta = \frac{\beta P}{1 + \beta P} = \frac{V}{V_m} \tag{1.5}$$

Donde β corresponde al coeficiente de reparto y V_m al volumen de la monocapa.

A continuación se presenta el desarrollo matemático realizado para llegar a la ecuación (1.5):

$$\text{i. } k_a P (1 - \theta) = k_d \theta$$

$$\text{iv. } \frac{k_a P}{k_d} = \theta \left(1 + \frac{k_a P}{k_d} \right)$$

$$\text{ii. } \frac{k_a P}{k_d} - \theta \frac{k_a P}{k_d} = \theta$$

$$\text{v. } \frac{\frac{k_a P}{k_d}}{1 + \frac{k_a P}{k_d}} = \theta$$

$$\text{iii. } \frac{k_a P}{k_d} = \theta + \theta \frac{k_a P}{k_d}$$

$$\text{vi. } \frac{k_a}{k_d} = \beta$$

La ecuación de Langmuir también se puede expresar empleando concentraciones (mol/ gramo de catalizador). Las ecuaciones 2.2 y 2.3 se expresan análogamente como [27]:

$$r_a = k_{a \text{ cat}} C_{g a} (C_m - C) \tag{2.6}$$

$$r_d = k_{d \text{ cat}} C \tag{2.7}$$

Donde

- $k_{a\ cat}$ = Constante de velocidad de adsorción para el catalizador.
- $C_{g\ a}$ = Concentración del componente (gas) de la mezcla que será adsorbido.
- C_m = Concentración correspondiente a la monocapa completa sobre el catalizador.
- C = Concentración adsorbida.

En el equilibrio y despejando la concentración adsorbida:

$$C = \frac{k_{a\ cat} C_{g\ a} C_m}{(k_{d\ cat} + k_{a\ cat} C_{g\ a})} \quad (2.8)$$

Si ahora sustituimos $K_{cat} = k_{a\ cat}/k_{d\ cat}$ obtenemos finalmente:

$$\theta = \frac{K_{cat} C_{g\ a}}{(1 + K_{cat} C_{g\ a})} = \frac{C}{C_m} \quad (2.9)$$

El modelo de BET es un modelo que describe la adsorción gas-sólido que genera la formación de multicapas. Para su deducción parte del modelo de Langmuir (Anexo 2) que describe la adsorción gas-sólido para la monocapa [27, 28, 60].

Considérese entonces que $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$ representan respectivamente la superficie que cubierta por 0, 1, 2, ... i capas de moléculas adsorbidas.

La velocidad de adsorción en la superficie s_0 será análoga a la descrita en la ecuación 1.2 teniendo como resultado:

$$r_{a\ s_0} = \underbrace{a_1 e^{\frac{-E_a}{RT}}}_{k_a} P s_0 \quad (3.1)$$

En donde a_1 es el factor preexponencial de la constante de adsorción k_a , P es la presión, E_a es el calor de adsorción para la primera capa y s_0 es la superficie de sólido vacía.

Definiendo ahora la velocidad de desorción para la superficie s_1 ¹, se tiene que:

$$r_{d\ s_1} = \underbrace{b_1 e^{\frac{-E_d}{RT}}}_{k_d} s_1 \quad (3.2)$$

En donde E_d corresponde al calor de desorción para la primera capa y b_1 es el factor pre-exponencial de la constante de desorción k_d .

En el equilibrio s_0 permanece constante y la velocidad de adsorción en s_0 es igual a la velocidad de desorción en s_1 :

$$a_1 P s_0 = b_1 s_1 e^{\frac{-E_1}{RT}} \quad (3.3)$$

En donde $E_1 = E_a - E_d$ correspondiendo al calor de adsorción para la primera capa.

Observando con cuidado, la ecuación 3.3 presenta una similitud con la ecuación que describe la adsorción monomolecular en el modelo de Langmuir, es en efecto otra

¹ Para describir la velocidad de desorción, se parte de la superficie s_1 pues la superficie s_0 corresponde a la superficie de catalizador libre de moléculas, haciendo imposible considerar una desorción de las mismas en esa región.

representación más de la misma. De ahí que el método de BET tome como base el modelo desarrollado por Langmuir.

En el equilibrio s_1 también se mantiene constante al sumar el efecto de los siguientes cuatro fenómenos que la afectan:

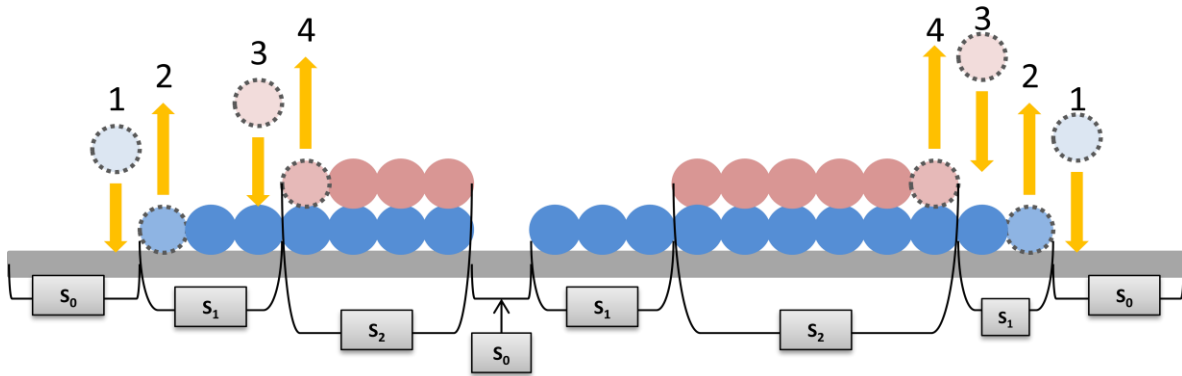


Figura A3.1. Fenómenos que afectan la superficie s_1 de acuerdo al modelo de BET.

- 1.- Adsorción en la superficie vacía s_0 (aumenta s_1).
- 2.- Desorción en la primera capa s_1 (disminuye s_1).
- 3.- Adsorción en la primera capa s_1 (disminuye s_1).
- 4.- Desorción en la segunda capa s_2 (aumenta s_1).

Las expresiones matemáticas para los fenómenos 1 y 2 corresponden a las ecuaciones 3.1 y 3.2 respectivamente, para los fenómenos 3 y 4 se tiene:

$$r_{a s_1} = k_a P s_1 = a_2 e^{\frac{-E_a}{RT}} P s_1 \tag{3.4}$$

$$r_{d s_2} = k_d s_2 = b_2 e^{\frac{-E_d}{RT}} s_2 \tag{3.5}$$

Si 1 y 4 ocurren, s_1 aumenta pero al ocurrir los fenómenos 2 y 3 disminuirá, contrarrestando así el aumento y permaneciendo constante. Matemáticamente se tiene:

$$\text{Aumentos} = \text{Disminuciones}$$

$$a_1 e^{\frac{-E_a}{RT}} P s_0 + b_2 e^{\frac{-E_d}{RT}} s_2 = b_1 e^{\frac{-E_d}{RT}} s_1 + a_2 e^{\frac{-E_a}{RT}} P s_1 \tag{3.6}$$

Dividiendo 3.6 entre $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ resulta en:

$$a_1 P s_0 + b_2 e^{\frac{-E_2}{RT}} s_2 = b_1 e^{\frac{-E_1}{RT}} s_1 + a_2 P s_1 \tag{3.7}$$

Sustituyendo ecuación 3.3 en 3.7 se tiene:

$$a_2 P s_1 = b_2 e^{\frac{-E_2}{RT}} s_2 \tag{3.8}$$

Que nos indica que la rapidez de condensación en la cima de la primera capa es igual a la rapidez de evaporación para la segunda capa. Este argumento puede extenderse para las capas consecutivas:

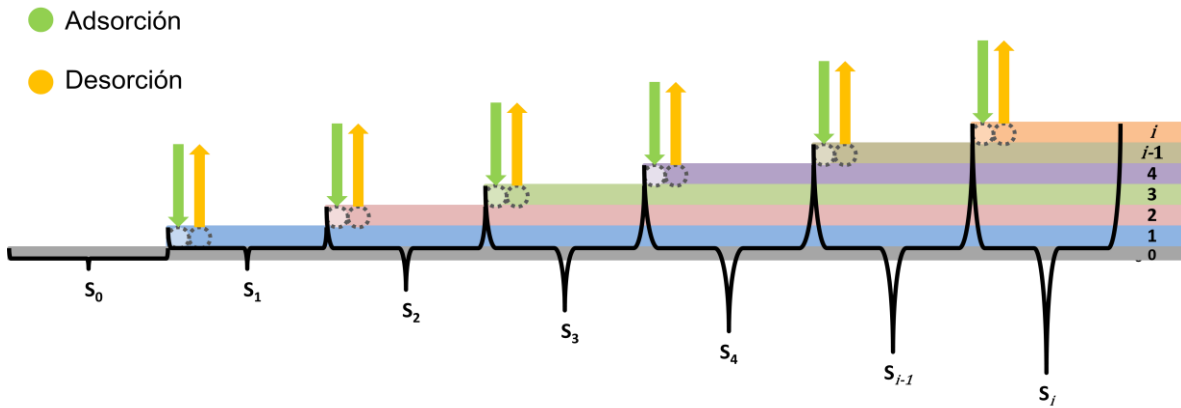


Figura A3.2. Fenómeno de adsorción y desorción en multicapas.

De modo que la ecuación que describe el equilibrio en la capa i está dada por:

$$a_i P s_{i-1} = b_i s_i e^{\frac{-E_i}{RT}} \tag{3.9}$$

La superficie total del catalizador corresponde a la suma la superficie descubierta s_0 y la superficie cubierta ya sea desde 1 hasta i capas de moléculas adsorbidas:

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} s_i \tag{3.10}$$

El número de moléculas adsorbidas en todo el sólido se denota como:

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \tag{3.11}$$

El volumen total adsorbido es:

$$V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \quad (3.12)$$

Donde:

- ✓ V_0 es el volumen de gas adsorbido en un centímetro cuadrado de la superficie, cuando ésta, está cubierta por una capa unimolecular de gas adsorbido. El valor del mismo dependerá del tamaño de la molécula de gas.

Si la ecuación 3.12 se divide entre V_0 y entre la ecuación 3.10 se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{V}{A V_0} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i} = \frac{V}{V_m} \quad (3.13)$$

El volumen de la monocapa se representa como V_m y corresponde al volumen de una capa de moléculas cubriendo homogéneamente la superficie total del catalizador.

Para resolver las sumas de la ecuación 3.13, deben hacerse las siguientes suposiciones que permitan hacer simplificaciones en las ecuaciones:

- i. El calor de adsorción será mayor que el calor de licuefacción, ya que el primero responde a interacciones más fuertes (molécula-soporte) que para las del segundo (molécula-molécula).

$$E_1 > E_L \quad (3.14)$$

- ii. El calor de licuefacción estará dado por la suma de los calores de licuefacción en cada capa.

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L \quad (3.15)$$

- iii. La proporción de colisiones para las moléculas adsorbidas y sin adsorber de una misma capa es constante (g).

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g \quad (3.16)$$

Los factores preexponenciales a_i (adsorción) y b_i (desorción) están relacionados con la frecuencia de las colisiones entre las moléculas. La

razón de las colisiones de las moléculas desorbidas entre las absorbidas, habla de la tendencia que tendrán las moléculas al acomodarse, misma que corresponde a una geometría piramidal ya que es la más estable.

Dadas las suposiciones anteriores se puede decir que las propiedades de las moléculas en evaporación-condensación de la segunda capa y para las capas superiores de moléculas adsorbidas, son las mismas que para el estado líquido.

s_1, s_2, \dots, s_i se pueden expresar en términos de s_0 . De modo que partiendo de la ecuación 3.3 se despeja s_1 :

$$\text{i. } P s_0 = s_1 \frac{b_1}{a_1} e^{\frac{-E_1}{RT}} \qquad \text{ii. } \frac{P}{\frac{b_1}{a_1} e^{\frac{-E_1}{RT}}} s_0 = s_1$$

Dividiendo s_1 entre s_0 queda:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{a_1 P e^{\frac{E_1}{RT}}}{b_1} = y \qquad (3.17)$$

$$s_1 = y s_0 \qquad (3.18)$$

Donde el inverso de y indicará que tan espaciados se encuentran los arreglos piramidales de las moléculas que integran la superficie s_1 adsorbidas en la superficie del catalizador (s_0).

Haciendo el mismo tratamiento para s_2 se parte ahora de la ecuación 3.8 y sustituyendo las ecuaciones 3.15 y 3.15:

$$\text{i. } P s_1 = s_2 \frac{b_2}{a_2} e^{\frac{-E_2}{RT}} \qquad \text{ii. } P s_1 = g s_2 e^{\frac{-E_L}{RT}}$$

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{P e^{\frac{E_L}{RT}}}{g} = x \qquad (3.19)$$

Llegando a:

$$s_2 = x s_1 \qquad (3.20)$$

De la misma forma para la capa inmediata superior se tiene:

$$s_3 = x s_2 \quad (3.21)$$

Sustituyendo ahora la ecuación 3.20 en la 3.21:

$$s_3 = x^2 s_1 \quad (3.22)$$

De manera general para i capas:

$$s_i = x s_{i-1} = x^{i-1} s_1 = y x^{i-1} s_0 = c x^i s_0$$

En donde:

$$c = \frac{y}{x} = g \frac{a_1}{b_1} e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \quad (3.23)$$

Sustituyendo 3.23 en 3.13:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c s_0 \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{\sum_{i=1}^{\infty} c x^i s_0} \quad (3.24)$$

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c s_0 \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{s_0 \{1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i\}} \quad (3.25)$$

El denominador es una progresión geométrica infinita que por el teorema de Taylor se tiene que:

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x} \quad (3.26)$$

Para el numerador resulta:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (3.27)$$

La ecuación 3.24 se simplifica de la siguiente forma:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c x}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (3.28)$$

Cuando la presión de saturación del gas (P_0) es igual a la presión del sistema (P), el gas se condensa formando un número infinito de capas ($v \rightarrow \infty$) que se precipitarán inundando el catalizador ($s_0 = 0$). Para que esto suceda es necesario que $x = 1$. Al evaluar la ecuación 3.19 en estos valores límite se llega a:

$$x = \frac{P_0 e^{\frac{E_L}{RT}}}{g} = \frac{P}{P_0} = 1 \quad (3.29)$$

Sustituyendo 3.29 en 3.28:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{P}{P_0} \frac{c}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) 1 + c - 1 \frac{P}{P_0}} \quad (3.30)$$

Rearreglando...

$$v = \frac{v_m c P}{P_0 \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) 1 + c - 1 \frac{P}{P_0}} \quad (3.31)$$

$$v = \frac{v_m c P}{(P_0 - P) 1 + c - 1 \frac{P}{P_0}} \quad (3.32)$$

La ecuación 3.32 describe la isoterma de BET, donde la constante c debe ser mayor de 1.

La isoterma de BET presenta dos regiones, una a presiones bajas dónde se realiza la adsorción y la otra a presiones más elevadas donde ocurre la condensación. La región que es de interés para este trabajo es la que corresponde a valores de $P \ll P_0$, donde se asegura que sólo existe el fenómeno de adsorción.

Linealizando la ecuación 3.32 con la finalidad de obtener la superficie de un sólido poroso o no poroso, a partir de datos experimentales medibles (presión y volumen), se llega a:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{c-1}{v_m c} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{v_m c} \quad (3.33)$$

La ecuación 3.33 tiene la forma de una ecuación de recta ($y = mx + b$) donde la pendiente y la ordenada al origen serán:

$$m = \frac{c - 1}{v_m c} \qquad b = \frac{1}{v_m c}$$

Un ejemplo gráfico de la recta $\frac{P}{v(P_0 - P)}$ vs $\frac{1}{v_m c}$ será como la que se ilustra a continuación:

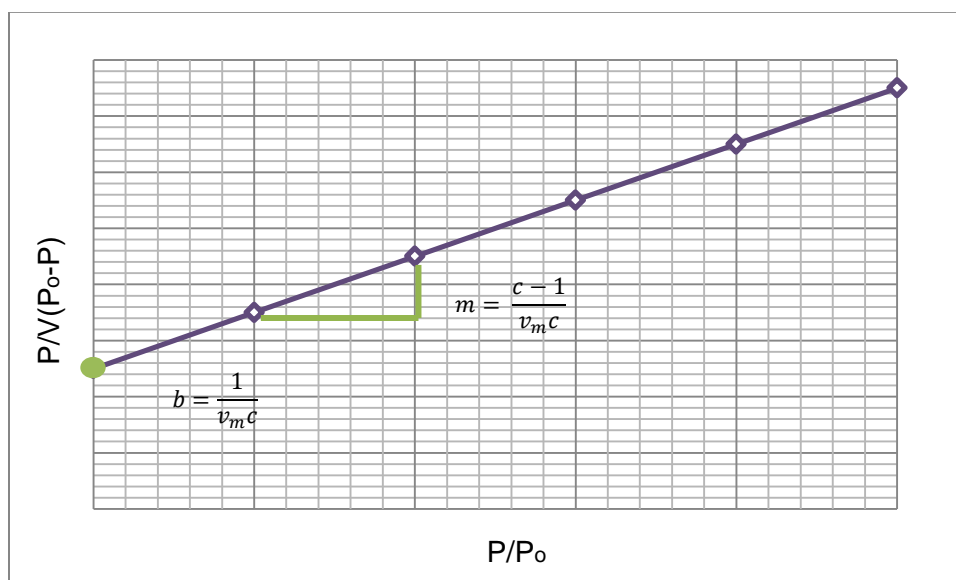


Figura A3.3. Isoterma BET (ejemplo).

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (Figura A4.1).

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como muestra la Figura A4.1.

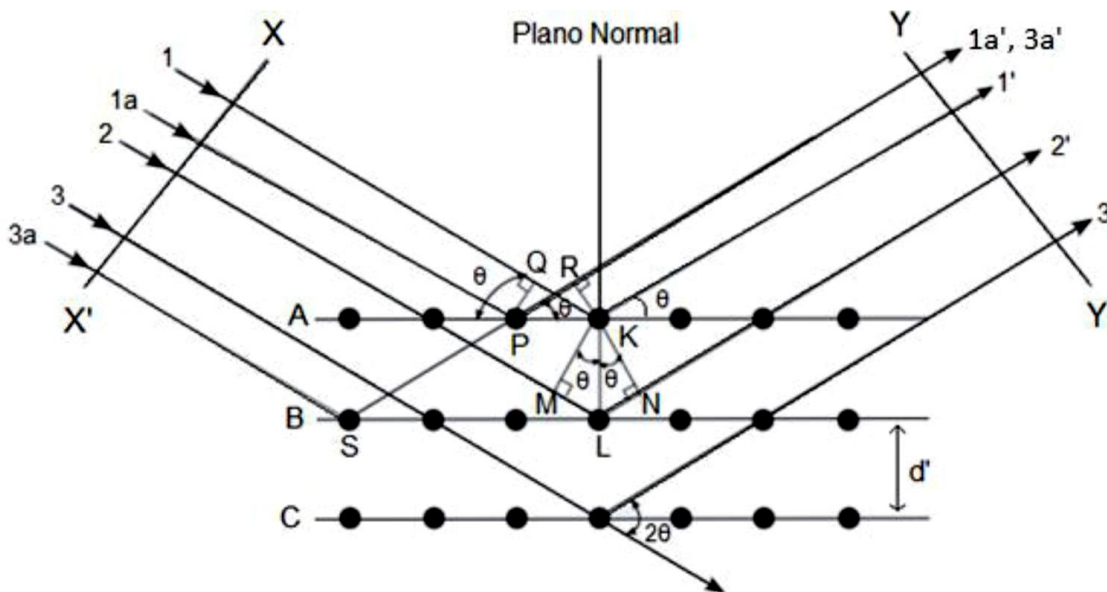


Figura A4.1. Difracción de rayos X producida por un cristal

En la figura anterior, los rayos 1 y 1a golpean a los átomos P y K del primer plano y son esparcidos en todas direcciones pero sólo 1' y 1a' son los haces que están en fase y que pueden reforzarse pues la diferencia en la longitud de la trayectoria entre los rayos XX' y YY' cumplen la siguiente igualdad:

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \tag{4.1}$$

De forma similar los rayos emitidos por todos los átomos en el primer plano en la dirección paralela a 1' están en fase y suman su contribución al haz difractado. Esto debe de cumplirse para todos los planos, por ejemplo los rayos 1 y 2 son dispersados por los átomos K y L y la diferencia entre 1K1' y 2L2' es:

$$ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta \tag{4.2}$$

Esa es también la diferencia para los rayos difractados por los átomos S y P; ya que en esta dirección no hay diferencia en los haces difractados por los átomos S y L, o

P y K; los rayos difractados 1' y 2' están completamente en fase y la diferencia en la longitud de la trayectoria es igual a un número entero n .

$$AP + PC = d \operatorname{sen}\theta \quad (4.3)$$

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (4.4)$$

La ecuación 4.4 se conoce como la ley de Bragg y muestra la condición esencial que debe cumplirse para que exista el fenómeno de difracción.

- ✓ n se le conoce como orden de difracción y es igual al número entero de longitudes de onda en la diferencia de la trayectoria entre los rayos dispersados por los planos adyacentes.
- ✓ d es la distancia interplanar del cristal.
- ✓ θ corresponde al ángulo entre el plano y el haz incidente.
- ✓ λ es la longitud de onda del haz.

Para valores determinados de longitud de onda y del espacio interplanar, pueden haber varios valores del ángulo de incidencia en el que la difracción ocurre.

La ecuación de Scherrer relaciona la ampliación de un haz de rayos X con el tamaño de un cristal:

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} 57.3 = \frac{(0.9) * (1.5406 \text{ \AA}) * (57.3)}{\beta \cos \theta} = \frac{79.45}{\beta \cos \theta}$$

- θ es el valor del ángulo que corresponde a una reflexión dada
- λ es la longitud de onda de los rayos X (1.5406 Å),
- $\beta = \text{FWHM} - b$
- FWHM por sus siglas en inglés (full width at half maximum), corresponde al ancho del pico a su altura media (Figura A5.1).
- b es el ancho del pico del equipo (0.12)
- k es una constante del equipo (0.9).

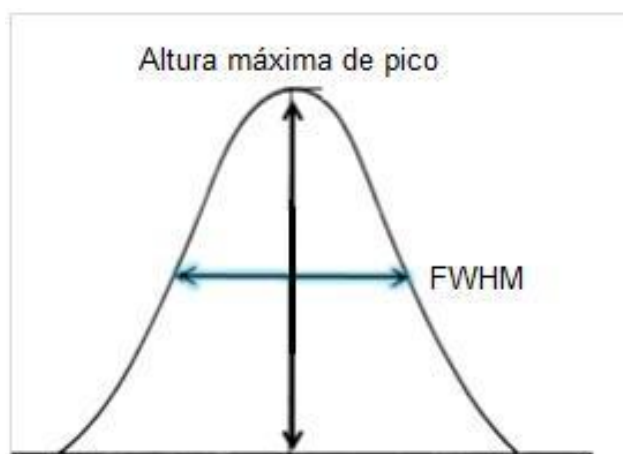
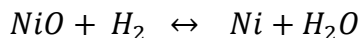


Figura A5.1. Representación de FWHM de la ecuación de Scherrer.

El cálculo del consumo de hidrógeno teórico, se obtuvo a partir de la estequiometria de la reacción de reducción del óxido de níquel a níquel metálico:



Ejemplo:

a) Para la carga 1 % en peso de níquel

$$\left(\frac{0.01 \text{ g Ni}}{1 \text{ g cat}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni}}{58.69 \text{ g}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Ni}}\right) \left(\frac{22.414 \text{ L}}{1 \text{ mol H}_2}\right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}\right) = 3.8171 \text{ mL H}_2$$

Para el consumo experimental se utilizó la siguiente ecuación:

$$V_{exp} = A_p * F_c$$

Donde:

A_p = área de la señal

F_c = factor de calibración propio del equipo

Una vez obtenidos los consumos teórico y experimental, se procede a calcular el grado de reducción mediante la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{\text{consumo experimental de H}_2}{\text{consumo teórico de H}_2}$$

Ejemplo:

a) Para la carga 1 % en peso de níquel sin EDTA

$$\frac{3.8128 \text{ mL H}_2}{3.8171 \text{ mL H}_2} = 0.99$$

Partiendo de la ecuación de rapidez para la reacción de pseudoprimer orden respecto al naftaleno se tiene que:

$$r_{naf} = -\frac{dC_N}{dt} = k C_N \quad (7.1)$$

Donde C_N corresponde a la concentración de naftaleno y k a la constante de velocidad de reacción.

Resolviendo la ecuación diferencial:

$$\frac{dC_N}{C_N} = -k dt \quad \int_{C_{No}}^{C_{Nf}} \frac{dC_N}{C_N} = -k \int_0^t dt \quad (\ln C_{Nf} - \ln C_{No}) = -k (t - 0)$$

$$-\ln \frac{C_{Nf}}{C_{No}} = k t \quad (7.2)$$

La ecuación 7.2 presenta la forma característica de la ecuación de una recta. A partir de esta expresión, se puede graficar $-\ln \frac{C_{Nf}}{C_{No}}$ contra t y obtener una recta en la cual su pendiente corresponderá al valor de la constante de velocidad.

La Figura A7.1 ilustra una de las gráficas obtenidas, a la cual se le aplicó una regresión lineal para poder así obtener el valor de k .

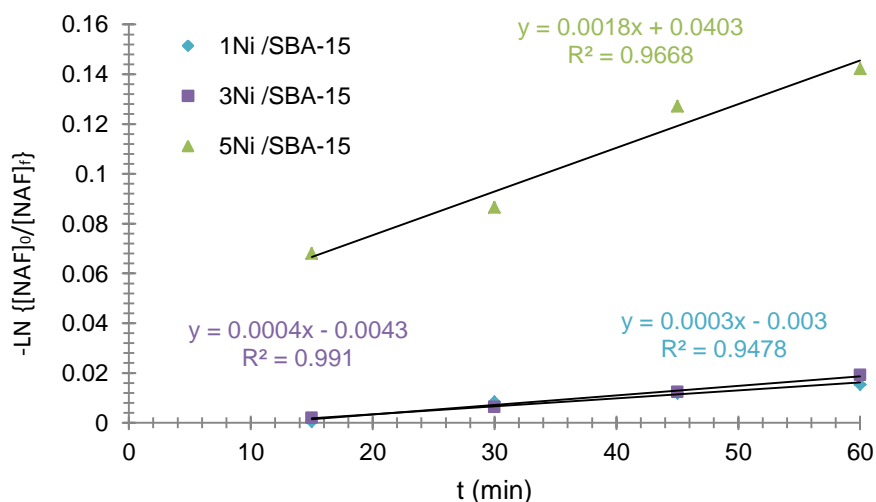


Figura A7.1. Constantes de velocidad de reacción.

Los valores de la constante de velocidad de reacción obtenidos corresponden a 40 mL de solución modelo y empleando 0.10 g de catalizador. Para calcular los valores de las constantes para cualquier volumen y cantidad de catalizador, se procede a multiplicar los valores originales por un coeficiente f .

$$k' = k f \quad (7.3)$$

Donde:

$$f = \frac{0.4 L}{g_{cat}}$$

De la misma forma se procedió a calcular las constantes para los catalizadores preparados con EDTA.

Para obtener las concentraciones del reactivo y productos que intervinieron en la reacción, se realizaron curvas de calibración. En la Figura A8.1 se muestran las curvas obtenidas para el naftaleno, la tetralina y la cis-decalina.

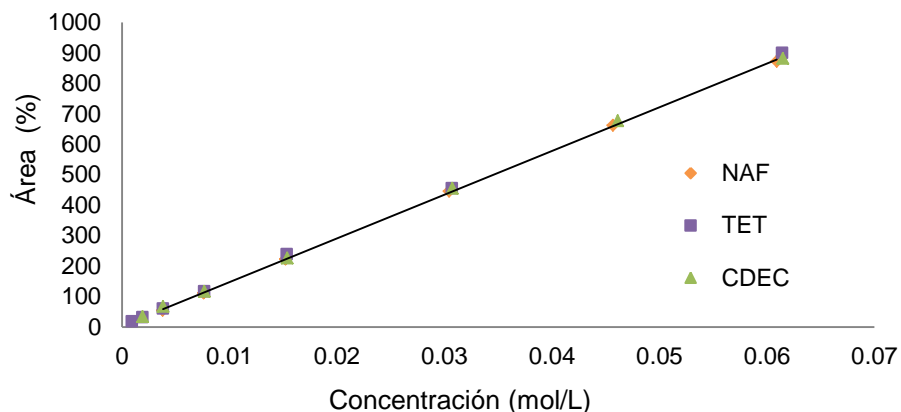


Figura A7.1. Curvas de calibración para reactivo y productos.

Debido a que las curvas para las diferentes especies resultan muy similares entre sí, se decidió utilizar la curva obtenida a partir del naftaleno para calcular las concentraciones de cada especie. A continuación se presenta la curva de calibración del naftaleno con la ecuación que describe la relación entre el porcentaje de área reportado por el cromatógrafo y la concentración de naftaleno correspondiente a esa área.

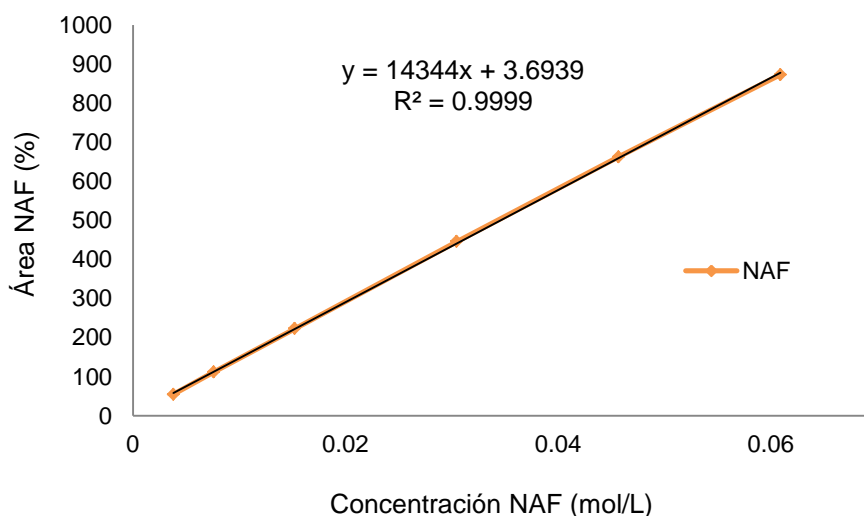


Figura A8.2. Curva de calibración del naftaleno.