



"Síntesis y Caracterización de Catalizadores NiW/MCM41-Al"

TESIS

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

I.Q. Gloria Isabel Hernández Cedeño

Director de Tesis:

Dra. Rebeca Silva Rodrigo

Co-Director de Tesis

Dr. Alfredo Guevara Lara

CD. Madero, Tamaulipas

Noviembre de 2013



Subsecretaría de Educación Superior
 Dirección General de Educación Superior Tecnológica
 Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

"2013, Año de la Lealtad Institucional y Centenario del Ejército Mexicano"

Ciudad Madero, Tamps; a **04 de Octubre de 2013.**

OFICIO No.: U1.549/13
 AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
 DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
 ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. GLORIA ISABEL HERNÁNDEZ CEDEÑO
 NO. DE CONTROL G00070343
 PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SECRETARIO :	DR. ALFREDO GUEVARA LARA
VOCAL :	DR. ALFREDO CASTILLO MARES
SUPLENTE:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
DIRECTOR DE TESIS :	DRA. REBECA SILVA RODRIGO

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NiW/MCM41-AI"

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
"Por mi patria y por mi bien"

M. Yolanda Chávez Cinco
 M.P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
 JEFA DE LA DIVISIÓN



c.c.p.- Minuta
 Archivo
 MYCHC/JLCA



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, CP. 89440 Cd. Madero, Tam.
 Tel. (833) 357 48 20, Fax, Ext. 1002, e-mail: itcm@itcm.edu.mx



www.itcm.edu.mx

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a las personas más importantes en mi vida, en primera instancia mis padres, que a pesar de las circunstancias nunca han dejado de creer en mí, gracias por su apoyo, confianza y por enseñarme que todo puede ser posible.

Mis hermanos Javier y José Juan, quienes a pesar de las adversidades de la vida nunca me han dejado sola.

Isa, Meli, Javi y Eli mis sobrinos que llenan de alegría mi vida y son mi motor para seguir adelante cada día.

A mis primos, Karina (†) y Francisco (†), gracias por compartir tantos momentos felices durante nuestra niñez, la vida no nos permitió seguir juntos, pero algún día nos volveremos a encontrar, los extraño y los quiero mucho.

A mis abuelitos, María (†), Francisca (†), Refugio y Venancio (†), gracias por enseñarnos el valor de la familia.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría con número: 387471/252650.

Al Banco Santander por la beca de movilidad nacional otorgada para realizar mi estancia de investigación en Pachuca Hidalgo.

A la Dra. Rebeca Silva Rodrigo por su apoyo y consejos durante la realización de mi proyecto de investigación.

A Elizabeth gracias por apoyarme y soportarme durante varios meses en los que estuvimos trabajando juntas.

A esas personas que siempre te levantan el ánimo y te alientan a seguir adelante, mis amigas Samantha, Isabel, Alma y Vicky gracias por su apoyo y por ser cómplices en cada una de mis locuras.

A mis amigos y compañeros de la DEPI, Yara, Gustavo, Jose Miguel, Lucas, Oscar, David y Nacho gracias por compartir conmigo esta ventura.

Al Dr. Alfredo Guevara Lara, por darme la oportunidad de trabajar con él, gracias por su tiempo consejos y sobre todo por compartir un poco de sus conocimientos.

Al Dr. Alfredo Castillo Mares por sus compartir sus conocimientos, apoyo y su paciencia.

Al Dr. Melo por su apoyo, conocimientos y sus bromas en momentos difíciles.

Al personal docente y administrativo de la Depi en especial al Sr. Rocha, gracias por hacer más amenas las estancias en la biblioteca. Al Dr. Alamilla, la Dra. Estefanía y el Dr. Sandoval por sus consejos, bromas e interesantes pláticas. Al Dr. Tomas por su apoyo para realizar las caracterizaciones.

A mis amigos de la UAEH en Pachuca, Acela, Judith, Julio y Charly, gracias por hacerme sentir como en casa.

Índice General

Nomenclatura	I
RESUMEN.....	V
ABSTRACT	VI
INTRODUCCIÓN.....	1
Justificación	2
Hipótesis.....	3
Objetivo general	3
Objetivos específicos.....	3
CAPÍTULO 1	
FUNDAMENTO TEÓRICO	4
1.1.Hidrotratamiento (HDT).....	4
1.2. Hidrodesulfuración (HDS)	5
1.2.1. Proceso de HDS.....	5
1.2.2. Catalizadores usados en HDS	7
1.2.3. Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno (DBT)	9
1.3 Soporte.....	11
1.4 Materiales Mesoporosos	12
1.5 MCM41.....	15
1.5.1. Síntesis de la MCM41	16
1.6 Alúmina	18
1.6.1. Método sol-gel.....	20
CAPITULO 2	
ANTECEDENTES	23
CAPITULO 3	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
3.1 Síntesis del soporte γ -Al ₂ O ₃ (Al) mediante el método sol-gel.....	27
3.2 Síntesis de la MCM41	28
3.3 Síntesis del soporte MCM41-Alúmina (AMS)	30
3.4 Impregnación de las fases activas NiW al soporte AMS	32

3.5 Técnicas de caracterización	34
3.5.1. Difracción de rayos X (DRX)	35
3.5.2. Fisisorción de N ₂ Método BET	36
3.5.3. Espesor de pared (δ).....	37
3.5.4. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	38
3.5.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis.....	38
3.5.6. Espectroscopia Raman	39
3.5.7. Actividad Catalítica.....	40
3.5.7.1. Sulfuración del catalizador	42
3.5.7.2 Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno.....	42
CAPITULO 4	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
4.1.Caracterización de los Soportes AMS.....	45
4.1.1.Propiedades Estructurales (Difracción de rayos X)	45
4.1.1.2. Efecto de la adición de γ -Al ₂ O ₃	47
4.1.2.Propiedades Texturales de los Soportes (Fisisorción de N ₂)	52
4.1.3.Espesor de pared (δ).....	56
4.1.4.Grupos funcionales (FTIR)	57
4.1.4.1. Efecto de la adición de γ -Al ₂ O ₃	58
4.2.Caracterización de los Catalizadores	61
4.2.1.Propiedades Texturales de los Catalizadores (Fisisorción de N ₂).....	61
4.2.2.Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (ERD UV-Vis).....	66
4.2.3.Espectroscopia Raman	79
4.3.Actividad catalítica.....	86
CAPÍTULO 5	
CONCLUSIONES.....	92
BIBLIOGRAFIA.....	96
APÉNDICES.....	101
Apéndice 1	101
Apéndice 2	103

Índice de Figuras

Figura

1.1.	Proceso típico de Hidrodesulfuración (HDS).....	6
1.2.	Principales compuestos azufrados presentes en el petróleo.....	7
1.3.	Mecanismo de reacción de la HDS del DBT.....	10
1.4.	Distribución del tamaño de poro de materiales micro, meso y macro poros.....	13
1.5.	Patrones de difracción de rayos X de MCM41, MCM48 y MCM50.....	14
1.6.	Mecanismo probable de formación de la MCM.....	16
1.7.	Mecanismo de formación de MCM41 propuesto por Cong-Yang.....	17
1.8.	Diagrama térmico de las fases de transición de la alúmina.....	19
1.9.	Esquema del método sol-gel.....	21
3.1.	Diagrama de la síntesis del soporte γ -Al ₂ O ₃ (método sol-gel).....	28
3.2.	Diagrama de la síntesis de la MCM41.....	30
3.3.	Diagrama de la síntesis del soporte AMS10, 25 y 50.....	31
3.4.	Diagrama de la impregnación de las fases activas NiW al soporte AMS.....	33
3.5.	Reacción de Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.....	41
3.6.	Proceso de Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno.....	43
4.1.	Difracción de rayos X de la γ -Al ₂ O ₃	46
4.2.	Diffractograma del soporte MCM41.....	47
4.3.	Diffractograma de los soportes AMS10, 25 y 50, escala 0-10° en 2 θ	48
4.4.	Ampliación del Diffractograma de los soportes AMS10, 25 y 50, escala 0-10° en 2 θ	49
4.5.	Diffractograma de los soportes AMS10, 25 y 50, escala 10-80° en 2 θ	50
4.6.	Ampliación del Diffractograma de los soportes AMS10, 25 y 50, escala 10-80° en 2 θ	51
4.7.	Isoterma y distribución del diámetro de poro del soporte γ -Al ₂ O ₃	53
4.8.	Isoterma y distribución del diámetro de poro del soporte MCM41.....	53

4.9. Isoterma y distribución del diámetro de poro de los soportes AMS10, AMS25 y AMS50.....	55
4.10. Espectro IR del soporte γ -Al ₂ O ₃	57
4.11. Espectro IR del soporte MCM41.....	58
4.12. Espectro IR de los soportes AMS10, AMS25 y AMS50.....	60
4.13. Isotermas y distribución del diámetro de poro de los catalizadores NiW/Al ₂ O ₃ a pH7 y pH9.....	63
4.14. Isotermas y distribución del diámetro de poro de los catalizadores NiW/MCM4 a pH7 y pH9.....	64
4.15. Isotermas y distribución del diámetro de poro de los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25 y NiW/AMS50 a pH7 y pH9.....	65
4.16. Espectros UV-vis de los catalizadores NiW/Al ₂ O ₃ impregnados a pH7 y pH9.....	67
4.17. Ampliación del Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/Al ₂ O ₃ impregnados a pH7 y pH9.....	68
4.18. Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/MCM41 impregnados a pH7 y pH9.....	69
4.19. Ampliación de los Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/MCM41 impregnados a pH7 y pH9.....	70
4.20. Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS10 impregnados a pH7 y pH9.....	71
4.21. Ampliación de los Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS10 impregnados a pH7 y pH9.....	72
4.22. Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS25 impregnados a pH7 y pH9.....	73
4.23. Ampliación de los Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS25 impregnados a pH7 y pH9.....	74

4.24. Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS50 impregnados a pH7 y pH9.....	75
4.25. Ampliación de los Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS50 impregnados a pH7 y pH9.....	76
4.26. Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25, NiW/AMS50 impregnados a pH7.....	77
4.27. Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25, NiW/AMS50 impregnados a pH9.....	78
4.28. Espectros Raman de los catalizadores NiW/Al ₂ O ₃ impregnados a pH7 y pH9.....	79
4.29. Espectros Raman de los catalizadores NiW/MCM41 impregnados a pH7 y pH9.....	80
4.30. Espectros Raman de los catalizadores NiW/AMS10 impregnados a pH7 y pH9.....	81
4.31. Espectros Raman de los catalizadores NiW/AMS25 impregnados a pH7 y pH9.....	82
4.32. Espectros Raman de los catalizadores NiW/AMS50 impregnados a pH7 y pH9.....	83
4.33. Espectros Raman de los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25, NiW/AMS50 impregnados a pH7.....	84
4.34. Espectros Raman de los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25, NiW/AMS50 impregnados a pH9.....	85
4.35. Mecanismo de reacción para la conversión de DBT.....	86
4.36. Porcentaje de conversión de los catalizadores.....	88
4.37. Selectividad de los catalizadores.....	89

Índice de Tablas

Tabla

3.1.	Nomenclatura de los soportes.....	32
3.2.	Composiciones molares de los soportes.....	32
3.3.	Descripción y nomenclatura de los soportes.....	34
4.1.	Propiedades texturales de los soportes.....	52
4.2.	Espesor de pared de los soportes.....	56
4.3.	Propiedades Texturales de los catalizadores impregnados a pH7.....	61
4.4.	Propiedades Texturales de los catalizadores impregnados a pH9.....	62
4.5.	Velocidad de reacción de los catalizadores.....	87
4.6.	Energía de activación de los catalizadores.....	90
4.7.	Resultados de la reacción de HDS de DBT.....	91

Nomenclatura

°C	Grados centígrados
2θ	Angulo 2 theta
4,6-DMDBT	4,6 dimetildibenzotiofeno
4-MDBT	4, metildibenzotiofeno
Å	Armstrong
δ	Espesor de pared
λ	Longitud de onda
Al	Aluminio
Al ₂ O ₃	gamma alúmina
AMS	Soporte catalítico modificado de MCM41 y alúmina
a _o	Parámetro de celda
As	Área superficial
atm	Atmosferas
B	Boro
BCH	Biciclohexil
BJH	Berrett-Joyner-Halenda
BT	Benzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenceno
Co	Cobalto
CoMo	Metales Cobalto molibdeno

Cr	Cromo
CTAB	Bromuro de cetil trimetil amonio
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
Dp	Diámetro de poro
Dps	Diámetro de poro de los soportes
DRX	Difracción de Rayos X
DSR	Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis
Ea	Energía de activación
FCC	Desintegración catalítica
FTIR	Espectroscopia Infrarroja
g	Gramos
Ga	Galio
H ₂	Hidrogeno
H ₂ S	ácido sulfhídrico
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesimalización
HDN	Hidrodeshidrogenación
HDO	Hidrodeshidrogenación
HDS	Hidrodeshidrogenación
HDT	Hidrotratamiento
HHDBT	hexahidrodibenzotiofeno

HYD	Hidrogenación
K	Grados kelvin
Mn	Manganeso
N ₂	Nitrógeno
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
Ni	Níquel
NiMo	Metales Níquel molibdeno
NiW	Metales níquel tungsteno
NMR	Resonancia magnética nuclear
Nox	Óxidos de nitrógeno
Os	Osmio
Pa	Pascal
ppm	partes por millón
Ru	Rutenio
SBA 15	Soporte catalítico mesoporoso SBA
Si/Al	Relación molar silicio sobre aluminio
SiO ₂	Dióxido de silicio
Sn	Estaño
Sox	Óxidos de azufre
TEOS	Tetra-etoxi-silano
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
Ti	Titanio

TiO ₂	Oxido de titanio
V	Vanadio
V _p	Volumen de poro
W	Tungsteno
X	Conversión
Zr	Circonio
ZrO ₂	Oxido de circonio

RESUMEN

Este trabajo se presenta el estudio de una serie de soportes catalíticos de MCM41 modificados con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una relación molar Si/Al de 10, 25 y 50. Los soportes se caracterizaron por fisisorción de N_2 , difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia de Raman, Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) y Espectroscopia infrarroja (FTIR). Mientras que los catalizadores NiW/MCM41-Al se caracterizaron por las cuatro primeras técnicas. El análisis de las propiedades texturales de los soportes mostró áreas específicas (As) de 1027 a 1161 m^2/g , volúmenes de poro (Vp) entre 1.41-1.81 cm^3/g , y diámetros de poro (Dp) entre 27-31 Å. En el caso de los catalizadores, las áreas superficiales disminuyeron en 51%, 54% y 38% con respecto a las relaciones Si/Al. La difracción de rayos X a bajo ángulo (0° - 10°) escala 2θ , mostró los planos $d_{[100]}$, $d_{[110]}$, $d_{[200]}$, $d_{[210]}$ característicos de la MCM41 y en la región (10° - 80°) escala 2θ , corresponden a los planos de alúmina $d_{[311]}$ y $d_{[400]}$. Una ancha banda entre 15° y 30° se atribuyó al silicio. Resultados FTIR de los soportes mostraron enlaces en sus respectivas longitudes de onda Si-OH (3360 cm^{-1}), Al-OH (1639 cm^{-1}), Al-O-Al (958 cm^{-1}), Si-O-Si (1120 cm^{-1} y 805 cm^{-1}) y Al-O-Si (470 cm^{-1}). En DRS se encontraron especies de níquel octaédrico y tetraédrico. Por Raman, se observaron especies de monotungstato (WO_4) y politungstato ($\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$). La hidrodesulfuración de dibenzotiofeno mostró que la selectividad en el catalizador NiW/AMS50 se orientó principalmente a la producción de bifenilo. Los catalizadores sintetizados en este trabajo presentaron una baja actividad comparada con el catalizador industrial, el cual esta soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La baja actividad de los catalizadores puede ser debido a la baja formación de especies NiWS encargadas de llevar a cabo la Hidrodesulfuración.

ABSTRACT

This research presents a series of catalytic supports of MCM41 modified with γ -Al₂O₃ with a Si/Al molar ratio of 10, 25 and 50. The supports were characterized by N₂ Physisorption, X-rays Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The supports were impregnated with Ni+W solutions at pH7 and pH9 respectively and were evaluated in the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene. Textural analysis properties of the supports showed surface areas (As) from 1027 to 1161 m²/g, pore volumes (Vp) between 1.41-1.81 cm³/g, and pore diameter (Dp) between 27-31 Å. In the case of catalysts the surface areas were reduced in 51%, 54% and 38% with respect to the Si/Al ratios. The XRD at low-angle (0° - 10°) 2θ scale, showed the characteristic planes of the MCM41 which were observed at d_[100], d_[110], d_[200], d_[210] and in normal angle (10° - 80°) 2θ scale, that correspond to the alumina planes d_[311] and d_[400]. A broad band between 15 ° and 30 ° was attributed to the silicon. FTIR results showed on the supports links to their respective wavelengths of Si-OH (3360 cm⁻¹), Al-OH (1639 cm⁻¹), Al-O-Al (958cm⁻¹), Si-O-Si (1120 cm⁻¹ and 805 cm⁻¹) and Al-O-Si (470 cm⁻¹). DRS octahedral and tetrahedral nickel species were found. By Raman, monotungstate (WO₄) and polytungstate (H₂W₁₂O₄₂¹⁰⁻) species were observed. The hydrodesulfurization of dibenzothiophene showed that the selectivity in the NiW/AMS50 catalyst was mainly oriented mainly to the production of biphenyl (BP). The low catalyst activity may be due to low formation NiWS species responsible for hydrodesulfurization.

INTRODUCCIÓN

A pesar que se han buscado nuevas fuentes energéticas, el petróleo sigue siendo la principal fuente de energía. La importancia del petróleo también reside en su utilización como materia prima para la síntesis de múltiples productos orgánicos.

El crecimiento demográfico, la concentración de la población en zonas urbanas ha llevado al aumento en las actividades y producción industriales correspondiendo a un incremento en la demanda energética para satisfacer las necesidades de la población. En los procesos industriales se busca principalmente minimizar los defectos durante el proceso, reducir al mínimo el consumo de recursos y las emisiones de contaminantes. Después del carbono y el hidrógeno, el azufre es el elemento más abundante en el crudo, y el contenido de este elemento está relacionado con la densidad y por ende con la calidad del mismo. En los procesos de refinación del petróleo, la eliminación de los compuestos de azufre es cada vez más complicada. Altos contenidos de azufre en los procesos también genera envenenamiento de los catalizadores así como corrosión, entre otros inconvenientes. La industria petrolera tiene la necesidad de adquirir tecnología para optimizar los procesos de refinación de crudos ya sea modificando las condiciones de operación o desarrollando catalizadores óptimos que ayuden a remover la mayor cantidad posible de azufre en las fracciones del petróleo.

La modificación en los procesos catalíticos resulta en altos costos de operación por lo que una opción factible es el uso de catalizadores adecuados que ayuden al aumento en la eficiencia en los procesos. Surgiendo así la necesidad de desarrollar catalizadores con una mayor estabilidad, actividad y selectividad, para lo cual es necesario el estudio de las fases activas y de los soportes catalíticos cuya estructura porosa sea adecuada para los tipos de moléculas utilizadas en los procesos de hidrosulfuración (HDS). En el presente proyecto se pretende realizar catalizadores NiW/MCM41-Al que ayuden a remover la mayor cantidad de azufre en procesos de hidrosulfuración.

Justificación

Existen varios tipos de petróleo, los cuales se pueden clasificar de acuerdo a su composición química, su densidad y por la presencia de azufre. El modernizar los procesos de refinación para remover el azufre resulta costoso, por lo tanto el contenido de azufre es un factor determinante en el valor comercial del petróleo. De acuerdo a su contenido de azufre el petróleo se puede clasificar en petróleo dulce (Sweet Crude Oil) este tipo de petróleo tiene menos de 0.5% de contenido sulfurado, y el petróleo amargo (Sour Crude Oil) el cual contiene al menos de 1% de contenido sulfurado en su composición.

En México se pueden encontrar tres tipos de crudo: el Maya, el Istmo, y el Olmeca. El crudo Maya representa casi la mitad del total de la producción, este crudo se caracteriza por su alta viscosidad y contenido de azufre. La alta demanda de combustibles ligeros como la gasolina, el diesel y las especificaciones cada vez más estrictas en materia de protección al ambiente, hacen que los procesos de refinación sean más costosos.

La utilización de catalizadores donde la fase activa y el soporte se orienten principalmente a la remoción de azufre en el proceso de hidrodesulfuración es una alternativa viable para obtener combustibles de mejor calidad, cumplir con las normas ambientales y conjuntamente ayudar a mejorar la calidad del aire. Con la implementación de los catalizadores NiW/MCM41-Al se desea obtener una nueva generación de catalizadores enfocados en las reacciones de hidrodesulfuración que ayuden a eliminar la mayor cantidad posibles de compuestos de azufre presentes en fracciones del petróleo. Se pretende además, estudiar el efecto del solvente, el cual consiste en una solución de NH_4OH preparada a dos diferentes pH (7 y 9) utilizado en la impregnación de las fases activas sobre el soporte.

Hipótesis

Lograr una mejor dispersión de las fases activas de Ni y W sobre los soportes MCM41-Al, con la modificación de las especies de Ni y W en el proceso de impregnación de éstas. Y así obtener un buen desempeño durante la reacción para remover la mayor cantidad de azufre en el proceso de hidrodesulfuración.

Objetivo general

Desarrollar catalizadores NiW/MCM41-Al y estudiar el efecto del pH de impregnación para promover solidos catalíticos con mejor desempeño en la reacción de Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno.

Objetivos específicos

1. Realizar la síntesis de la γ -Al₂O₃ mediante el método de Sol-Gel y sintetizar la MCM41 por el método hidrotérmico.
2. Sintetizar los soportes MCM41-Al con relaciones molares de Si/Al=10, 25 y 50.
3. Sintetizar los catalizadores NiW/MCM41-Al.
4. Caracterizar los soportes MCM41-Al, por medio de difracción de rayos X, fisisorción de N₂, y espectroscopia FTIR.
5. Caracterizar los catalizadores mediante fisisorción de N₂, espectroscopía Raman y de reflectancia difusa UV-vis.
6. Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores en reacciones de Hidrodesulfuración con la molécula modelo de Dibenzotiofeno (DBT).

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. Hidrotratamiento (HDT).

Desde el descubrimiento del petróleo, la utilización racional de las diferentes fracciones que lo componen ha influido fuertemente en el desarrollo de los diversos procesos. Desde finales de los años ochenta, la refinación del petróleo ha sufrido importantes transformaciones ligadas al continuo incremento de las necesidades de productos ligeros como gasolinas y gasóleos, y la disminución de los productos pesados [1].

El incremento en la demanda de productos derivados del petróleo va acompañado de un aumento en la calidad de estos productos. La implementación de normas de protección ambiental cada vez más estrictas obliga a la industria del petróleo a mejorar sus procesos con el fin de satisfacer las demandas de la población y cumplir con los requerimientos de calidad y al mismo tiempo respetando al ambiente.

El principal objetivo del hidrotratamiento es reducir y eliminar bajo presión de hidrógeno los compuestos que contienen azufre (HDS), nitrógeno (HDN), oxígeno (HDO), aromáticos (HDA) y metales pesados (HDM) que se encuentran presentes en las fracciones del petróleo, con el fin de mejorar la calidad de los productos que serán posteriormente la alimentación de etapas siguientes en el proceso de refinación [2]. Cada proceso de hidrotratamiento tiene diferentes condiciones de operación y catalizadores aptos para cada heteroátomo a tratar. El tipo de reacciones que ocurren durante el HDT dependen de la alimentación usada, por lo general los procesos de HDS y HDN son siempre necesario para la protección de los catalizadores utilizados en etapas posteriores al proceso de refinación, como pueden ser FCC (desintegración catalítica) o reformación. Estos procesos (HDS y HDN) además permiten reducir los SO_x y NO_x generados por la combustión de productos obtenidos del petróleo y que generan gran contaminación atmosférica.

Los procesos de HDS y HDN son cada vez más importantes debido a la implementación de normas ambientales cada vez más estrictas en cuanto al contenido de heteroátomos (azufre y nitrógeno) presentes en los combustibles fósiles, por lo cual las exigencias para los catalizadores utilizados en el hidrotratamiento son cada vez mayores.

1.2. Hidrodesulfuración (HDS)

La eliminación de compuestos de azufre es uno de los procesos más importantes dentro de la refinación del petróleo, ya que de él depende en gran medida la calidad del combustible que se obtendrá al final del proceso de refinación.

La hidrodesulfuración es el proceso catalítico donde se hace reaccionar hidrógeno con las moléculas que contienen azufre para remover este elemento y al mismo tiempo, saturar dichas moléculas para mejorar la calidad y estabilidad de la carga sin modificar significativamente su peso molecular promedio.

El nivel de HDS depende de varios factores entre los cuales se encuentran:

- La naturaleza de la fracción de crudo a tratar, como su composición y tipos de compuestos de azufre presentes.
- Selectividad y tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos y propiedades del soporte).
- Condiciones de reacción, como la temperatura y presión.
- Diseño del proceso.

1.2.1. Proceso de HDS

El proceso de HDS consiste principalmente en una mezcla de hidrocarburos que se alimentan a un reactor catalítico de lecho fijo empacado, el cual se pone en contacto con el hidrogeno recirculado y fresco donde se lleva a cabo la reacción de hidrodesulfuración, formando ácido sulfhídrico, bajo condiciones de operación que van de 300 a 425 °C de temperatura y de 55 a 170 atm de presión. El efluente del reactor pasa a través de un

intercambiador de calor para ser enfriado por la corriente de alimentación y así ser llevada la mezcla a un separador flash de alta presión, donde son separadas en dos fases, gas y líquido, posteriormente la mezcla gaseosa es llevada a una columna de absorción de gases donde se remueve un determinado porcentaje de H_2S en contracorriente con una solución de aminas y así eliminar el H_2S y recircular el H_2 al reactor catalítico. Por último el efluente obtenido del primer separador es llevado a una columna de destilación donde se obtiene el diésel con bajo contenido de azufre. La figura 1.1 muestra el proceso típico de hidrodesulfuración.

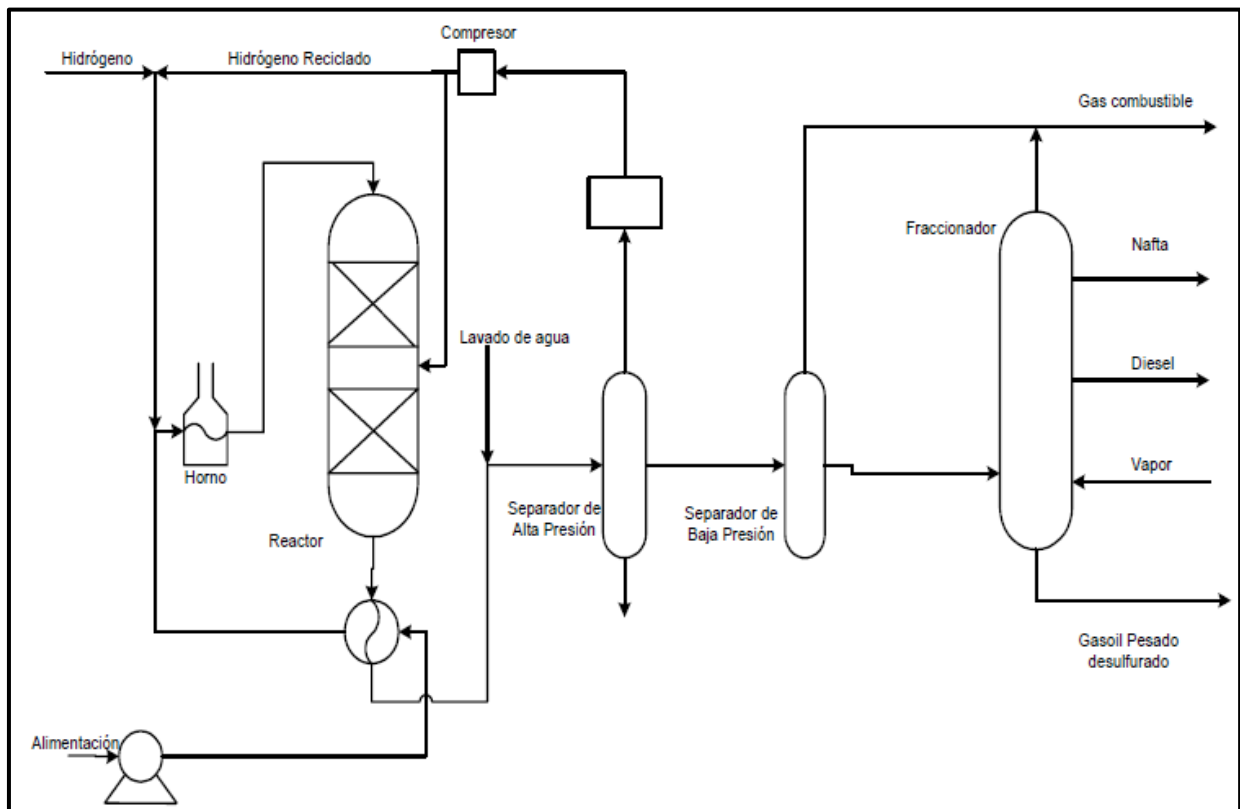


Figura 1.1. Proceso típico de Hidrodesulfuración (HDS) [3].

El contenido de azufre en el petróleo varía entre 0.08 y 6 %, en donde el 70- 90 % se concentra en las fracciones de peso molecular elevado. Entre los principales tipos de compuestos de azufre se pueden mencionar:

- Mercaptanos
- Sulfuros
- Disulfuros
- Tiofenos
- Derivados del Benzotiofeno

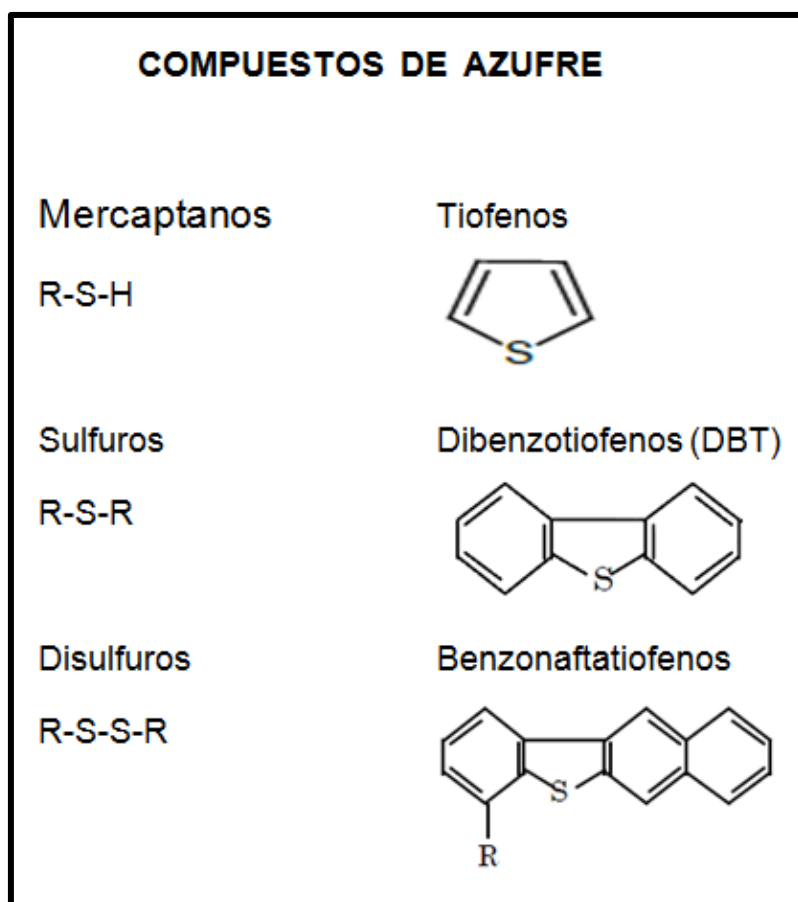


Figura 1.2. Principales compuestos azufrados presentes en el petróleo ^[4].

1.2.2. Catalizadores usados en HDS

Un catalizador es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción química, interviniendo en ella pero sin llegar a formar parte de los productos que resulten en la misma.

Un catalizador debe tener 3 características importantes: actividad, selectividad y estabilidad. La actividad y la selectividad, e incluso la vida del catalizador, dependen directamente de la fase activa utilizada. La mayoría de los catalizadores sólidos son los metales o los óxidos, sulfuros y haloideos de elementos metálicos y semimetálicos como: boro aluminio y silicio. Los primeros catalizadores empleados para HDS son los monometálicos, como el caso del catalizador de molibdeno soportado.

La forma activa de los catalizadores de HDS es en estado sulfuro, por lo cual se deben activar los estados óxidos para lograr que tengan la actividad catalítica deseada.

Pecoraro y col., ^[5] encontraron que la actividad hidrodesulfurante en sulfuros de metales de transición depende de su posición en la tabla periódica. En su trabajo generaron una curva de tipo volcán y los elementos del tercer período presentaron la mayor actividad y los elementos del primer periodo la más baja actividad.

El efecto primario en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno por sulfuros de metales de transición es "electrónico", es decir, que está relacionado con la posición que el metal ocupa en la tabla periódica. Este efecto, que determina la capacidad de los sulfuros de metales de transición para catalizar la reacción de HDS, varía en tres órdenes de magnitud a través de la tabla periódica. Los sulfuros de transición de la primera fila de metal son relativamente inactivos, pero el segundo y tercera fila de metales de transición presentan una actividad máxima con Ru y Os ^[6].

Los catalizadores de HDS más usados por la industria están formados por las combinaciones de sulfuros de metales de transición tales como NiMo, CoMo y NiW como fase activa, soportados generalmente sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los catalizadores se usan dependiendo el objetivo que se requiera en las cargas y de la relación actividad/selectividad deseada. Es decir el sistema CoMo se considera apto para la desulfuración, el catalizador NiMo, es excelente hidrodesnitrogenante y tiene buen desempeño para la hidrogenación de aromáticos, por su parte el catalizador NiW se emplea principalmente para reacciones de HDN y HID, teniendo menor selectividad hacia HDS ^[7]. Según diversos estudios se ha encontrado un efecto denominado "sinérgico" entre el promotor (Co o Ni) y el molibdeno (o wolframio) en las reacciones de HDT. Esto

significa que la actividad catalítica de ambos elementos en el mismo sistema es mayor que la actividad sumada de cada uno de estos por separado ^[8].

Actualmente los trabajos en hidrotratamiento están orientados, a modificar el soporte utilizado tradicionalmente (Al_2O_3) o cambios por nuevos soportes, modificación de la fase activa con algún aditivo, uso de metales nobles o metales no convencionales diferentes al Co(Ni)Mo(W) . La modificación del soporte se orienta a la obtención de fases más dispersas y mayor reducibilidad de los óxidos precursores causada por cambios en la interacción entre la fase activa y el soporte ^[9].

1.2.3. Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno (DBT)

La cinética de la hidrodesulfuración puede ser estudiada utilizando compuestos representativos del diésel, como el benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), y sus derivados alquilados como el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT.

Broderick y col., fue de los primeros en realizar estudios cinéticos para la reacción de HDS del DBT ^[10]. La Hidrodesulfuración de compuestos tiofénicos se realiza mediante dos vías de reacción, cada ruta depende de la molécula que se utilice en la reacción de HDS. La primera ruta es la Hidrogenólisis o desulfuración directa, en la cual el átomo de azufre es directamente removido de la molécula, en esta ruta se obtienen como productos el bifenilo y sulfuro de hidrógeno. La segunda ruta es la Hidrogenación, en esta, el anillo aromático se hidrogena y subsecuentemente es removido el átomo de azufre, como productos se obtiene ciclohexilbenceno y sulfuro de hidrógeno. Ambas rutas ocurren en paralelo empleando diferentes sitios activos de la superficie del catalizador.

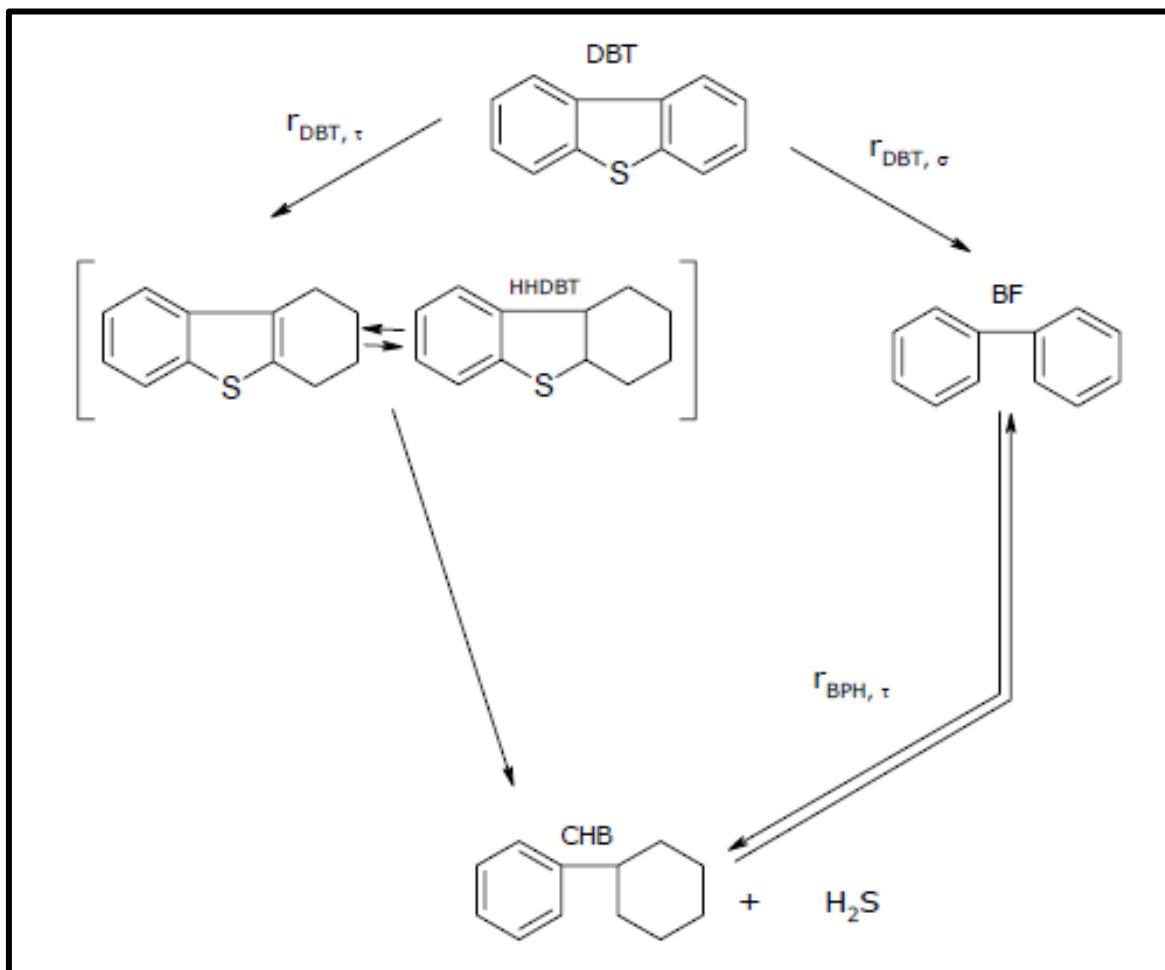


Figura 1.3. Mecanismo de reacción de la HDS del DBT ^[10]

Broderick y Gates utilizaron como catalizador $CoO-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ en un reactor de lecho empacado y con intervalos de temperatura de 548-598 K y a una presión de 1.8×10^7 Pa (177.624 atm) y como solvente utilizaron n-hexadecano.

Los sustituyentes metilos en las posiciones 2 y 8 del DBT cambian la reactividad y los grupos metilos en las posiciones 3 y 7 también tienen un pequeño efecto en la reactividad. Por otra parte sustituyentes metilo en la posiciones 4 y 6 reducen la reactividad en un orden de magnitud ^[11].

Kabe y col., ^[12] hicieron investigaciones de la HDS de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, para poder explicar la dificultad para desulfurar estos tipos de tiofenos. El intervalo de temperatura que utilizaron fue de 190°C a 340°C, y como catalizadores $Co-Mo/Al_2O_3$ y Ni-

Mo/Al₂O₃. Obtuvieron que la conversión total de estos bifenílos decrece en el siguiente orden DBT>4-MDBT>4,6-DMDBT.

1.3 Soporte

En catalizadores de HDT, las fases activas (sulfuros mixtos de Mo o W y Co o Ni en fases Co-Mo(W)-S o Ni-Mo(W)-S) se depositan sobre el soporte. El soporte del material provee alta área superficial para maximizar la dispersión de la fase activa, así como resistencia mecánica al catalizador. El soporte más utilizado en procesos de HDT ha sido la γ -Al₂O₃, esta es muy estable, contiene sitios ácidos y básicos, tiene relativa alta área superficial y puede ser mesoporosa, se forma de diferentes maneras y su costo es bajo. La interacción metal-soporte resulta en algunos casos ventajosa dado que permite obtener dispersiones altas de fase activa así como estabilidad elevada de estas fases durante la operación ^[13]. Sin embargo, esta interacción puede resultar demasiado fuerte, y como resultado puede modificar las características de la fase activa, por reacciones en estado sólido entre el metal y la alúmina, formándose especies catalíticamente menos activas.

A lo largo de los años se han desarrollado nuevos soportes que presentan diferencias en las actividades catalíticas. Estos soportes están compuestos por óxidos mixtos como: TiO₂-Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃, TiO₂-SiO₂, esto con el fin de mejorar las propiedades de la alúmina y del otro óxido incorporado, incrementar el contenido de Co(Ni) útil del catalizador y reducir la desactivación por la formación de coque ^[14-22].

Las diferencias en las actividades catalíticas que se presentan al cambiar el tipo de soporte, se debe a las interacciones del metal-soporte, las cuales afectan la dispersión y morfología de los componentes activos. Las fuertes interacciones entre los iones depositados con el soporte provocan un retardo en la sulfuración y forman fases con baja actividad ^[17].

Los materiales mesoporosos a base de silicatos como MCM41 y SBA15, presentan excelentes propiedades texturales (áreas específicas >1000 m²/g), con distribuciones ordenadas de poro de diámetros entre 20 y 500 Å, lo que produce sistemas de canales regulares, pero su inestabilidad hidrotérmica y la acidez media-baja, debido a su carácter

amorfo, ha limitado sus aplicaciones, principalmente en la industria petrolera. Por este motivo se han incorporado heteroátomos a su estructura silícea, tales como B, Al, Ga, Mn, V, Cr, Sn, Zr y Ti, con el fin de crear sitios catalíticamente activos. Se ha reportado que el zirconio, aluminio y galio se han incorporado a sus estructuras y se han empleado como catalizadores ácidos para reacciones de hidrogenación, hidrodesulfuración, hidroisomerización o alquilación [23-28].

1.4 Materiales Mesoporosos

Los materiales porosos han atraído un gran interés en los científicos por su aplicación en separación química y catálisis heterogénea. Un material poroso debe mostrar una alta estabilidad química, térmica, hidrotérmica y mecánica, elevada área específica, gran volumen de poro y debe tener tamaños de partícula y morfología apropiadas. De acuerdo a la IUPAC [29] los sólidos porosos se dividen en 3 clases:

- Microporos (<20 Å)
- Mesoporos (20-500 Å)
- Macroporos (>500 Å)

Las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos (naturales y sintéticos) son ejemplos de materiales microporosos, los cuales están constituidos por arreglos regulares de poros y canales con tamaño de poro uniforme. En la figura 1.4 se presenta la distribución del tamaño de poro de materiales micro, meso y macroporosos.

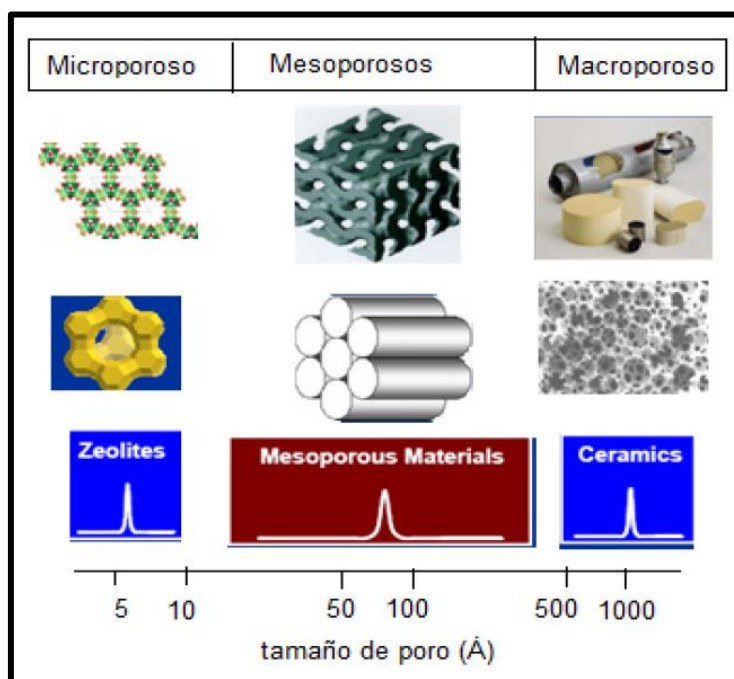


Figura 1.4. Distribución del tamaño de poro de materiales micro, meso y macro porosos ^[30].

La síntesis del primer material mesoporoso ordenado se descubrió en una patente archivada en 1969 ^[31], los autores no pudieron determinar apropiadamente las características del material debido a la falta de técnicas de caracterización. En 1992 se obtuvo el mismo material por científicos de la compañía Mobil Corporation, este material se conoce como MCM41. El significado de sus siglas sugiere varios nombres entre ellos están: Composition of Matter, Mobil Catalytic Material, Mesoporous Catalytic Material y Mobil Crystalline Material ^[32-33].

M41s es el nombre colectivo de una extensa familia de tamices moleculares mesoporosos que poseen un sistema de mesoporos regular y bien definido, de la cual MCM41 y MCM48 son los más populares, las otras dos fases son, la MCM50 y un octómero orgánico molecular inestable. La figura 1.5 muestra los patrones de difracción de rayos X de estos materiales mesoporos.

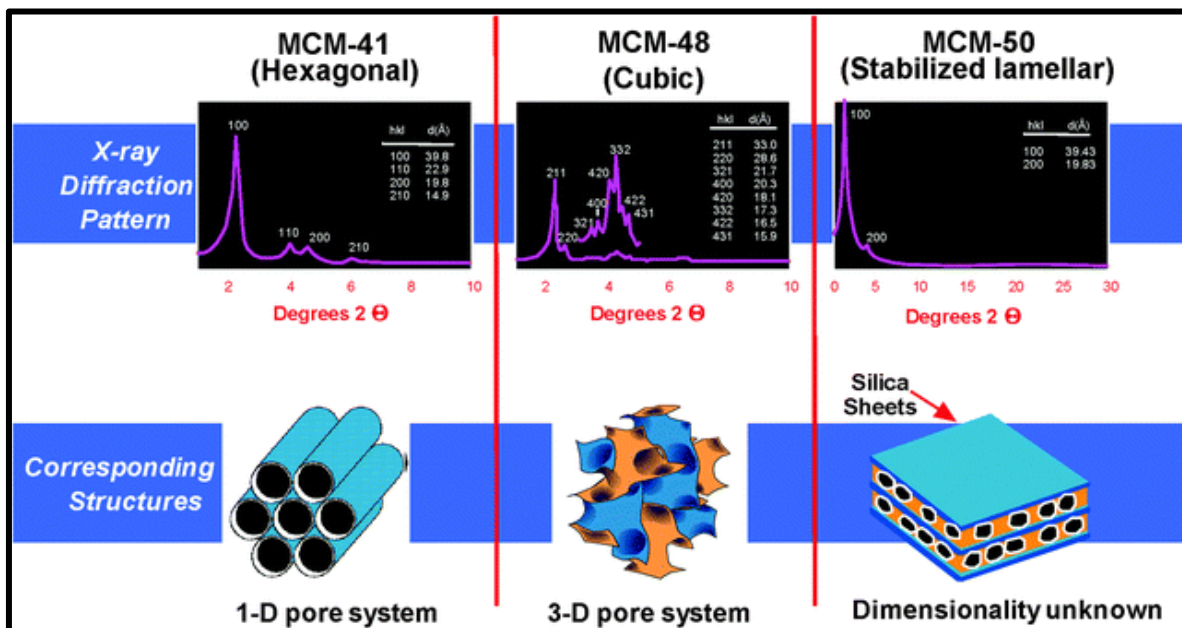


Figura 1.5. Patrones de difracción de rayos X de MCM41, MCM48 y MCM50 ^[30].

La MCM41 consiste en un arreglo hexagonal de poros unidimensionales de forma hexagonal. MCM48 es el miembro cubico de la familia M41s, presenta tamaños de poro similares cuando se usan las mismas condiciones de síntesis de la MCM41, aunque sus canales se encuentran entrelazados y accesibles en las tres dimensiones.

Otras propiedades físicas muy importantes de estos materiales mesoporosos son su alta área específica de hasta $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, volúmenes de poro de hasta 1.3 ml/g y alta estabilidad térmica. Estas propiedades hacen de estos materiales mesoporosos adecuados en diversas aplicaciones catalíticas. La introducción de distintos cationes metálicos a la red hace que estas propiedades puedan ajustarse.

La introducción de Al coordinado tetraédricamente en la estructura de la MCM permite crear sitios ácidos de Bronsted, lo cual es una condición esencial para una gran variedad de reacciones catalíticas de hidrocarburos, además de conferirle propiedades de intercambio iónico.

1.5 MCM41

La MCM41 es una especie silícea amorfa cuyas estructuras están constituidas por tetraedros SiO_4^{-4} unidos entre sí formando canales hexagonales de un tamaño característico del intervalo de mesoporos. La mesofase hexagonal MCM41, posee un alto arreglo regular de canales de poros uniformes. Las propiedades químicas que presenta la MCM41 la hace interesante como catalizador, ya que se trata de un tamiz amorfo o malla molecular del tipo mesoporosa.

Además de ser un material mesoporoso con diámetro de poro de 20 a 100 Å la importancia de la MCM41 se basa en su estructura simple y de baja preparación por lo que ha sido identificada como el modelo de adsorbente mesoporoso mejor disponible para el estudio de características fundamentales de absorción, como los efectos del tamaño de poro, histéresis, etc., debido a sus canales de poro cilíndrico/hexagonales relativamente uniformes ^[34].

La MCM41 presenta las siguientes características:

- Formas de poro bien definidas (cilíndricos/hexagonales).
- Efectos de taponamiento de poro despreciable.
- Grandes volúmenes de poro ($>0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$).
- Altas áreas específicas ($700\text{-}1500\text{m}^2/\text{g}$).
- Facilidad de modificar las propiedades superficiales.
- Estabilidad química.
- Sinergia con otros soportes.

Los materiales tipo MCM presentan amplias ventajas, debido a sus propiedades superficiales, sin embargo en muchos de los casos la estabilidad térmica y mecánica necesita ser mejorada. Por esta razón en este trabajo se implementará la incorporación de alúmina a la estructura de la MCM41 para obtener soportes catalíticos con propiedades superficiales y estructurales adecuadas para catalizadores de HDS.

1.5.1. Síntesis de la MCM41

La compañía Mobil ^[33] sugirió un mecanismo de formación basado en el concepto de cristal líquido. Para el material MCM41 se postularon dos posibles rutas.

1. Las especies precursoras del silicato ocupan el espacio entre una fase hexagonal de cristal líquido liotrópico y se depositan sobre los rodillos micelares de esta fase. La fase tipo cristal líquido queda intacta antes de que las especies de silicato se agreguen (ruta 1).
2. La fase inorgánica dirige el ordenamiento de los tensoactivos en el arreglo hexagonal. Aunque el mecanismo específico por medio del cual dicho ordenamiento se lleva a cabo no es aún muy claro. La adición de las especies de silicato da como resultado el ordenamiento de éste dentro de las micelas del tensoactivo (ruta 2).

En la figura 1.6 se muestra el mecanismo probable de formación de la MCM41.

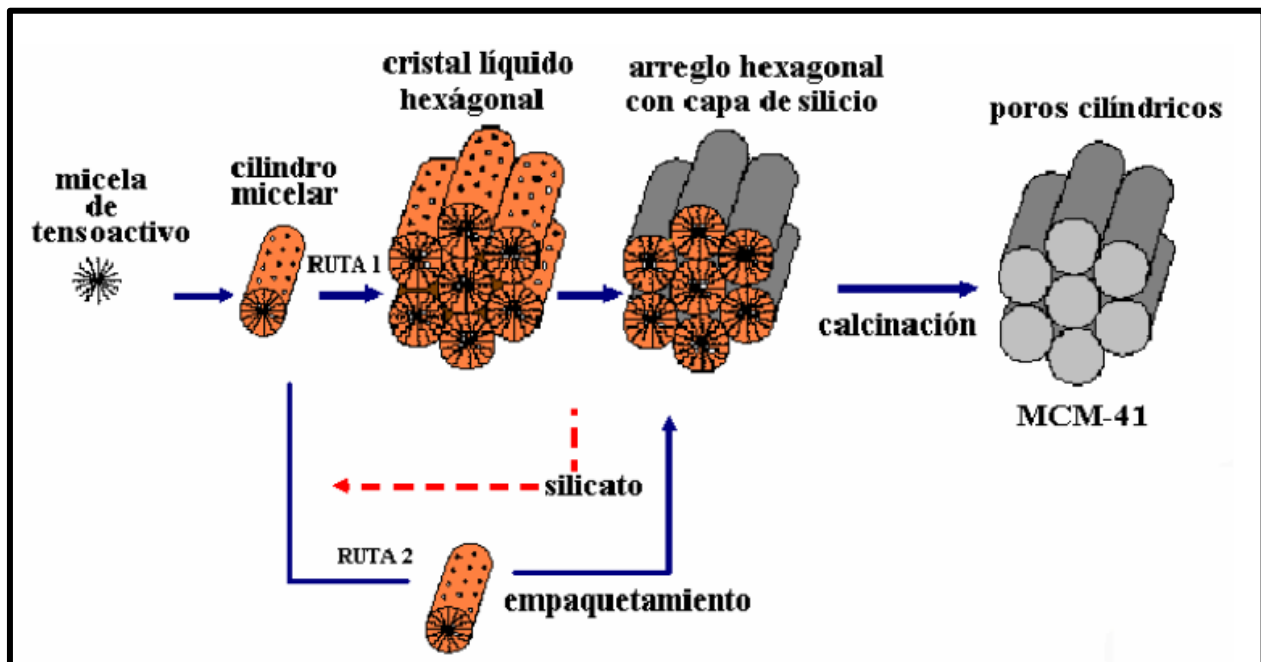


Figura 1.6. Mecanismo probable de formación de la MCM ^[33].

Cong-Yan y col.^[35], realizaron la síntesis de la MCM basados en un monitoreo “in situ” mediante técnicas de NMR (resonancia magnética nuclear) y DRX (difracción de rayos X), reportan que la fase del cristal líquido no está presente en la solución de CTAB, por lo que el tensoactivo no es el agente modelante directo, sino que las micelas interactúan con el silicato para estructurar el material tipo MCM, además proponen que el calentamiento de la mezcla de reacción propicia que el silicato presente en los espacios intersticiales continúe polimerizando para obtener un material más estructurado. El mecanismo propuesto por ellos se presenta en la figura 1.7.

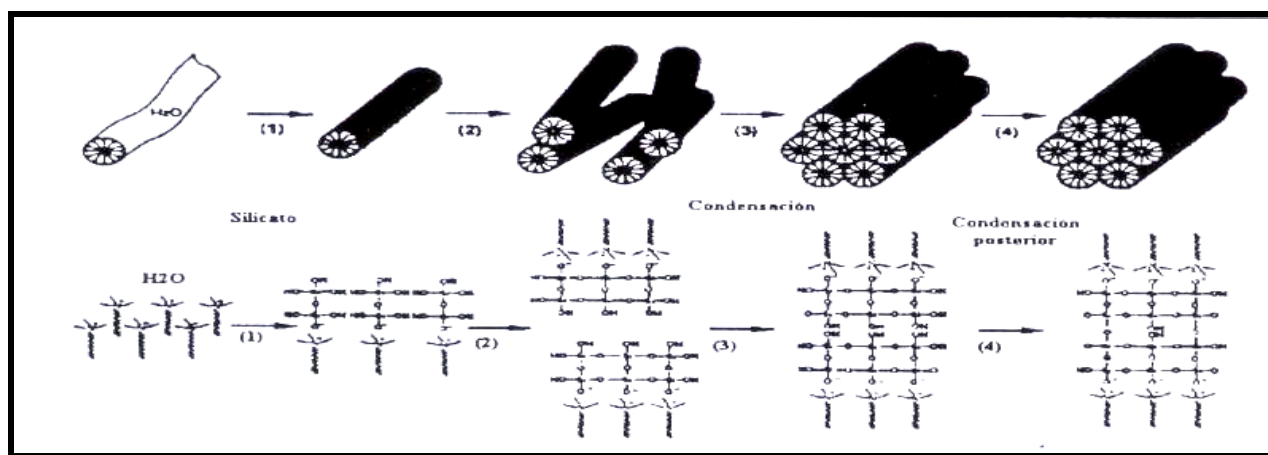


Figura 1.7. Mecanismo de formación de MCM41 propuesto por Cong-Yang^[35].

El mecanismo de formación de la MCM41 consta de 4 etapas que se pueden resumir de la siguiente manera:

1. Formación de las micelas del surfactante por el agente orgánico.
2. Ordenamiento tubular de las micelas a concentración elevada.
3. Creación de un arreglo ordenado en forma hexagonal de las micelas recubiertas por la red del aluminosilicato.
4. Durante la etapa de calcinación del sólido, es eliminado el agente surfactante, lo cual da lugar a la formación del sistema hexagonal de los poros.

1.6 Alúmina

El óxido de aluminio, es un compuesto químico de aluminio y oxígeno que tiene fórmula química Al_2O_3 tradicionalmente referido como alúmina. Presenta una estructura atómica formada por enlaces híbridos iónico-covalentes de gran estabilidad electrónica que le confiere propiedades específicas como dureza, rigidez y elevado punto de fusión.

Las fases de alúmina más comúnmente utilizadas como soporte catalítico son las denominadas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y η -alúmina. Ambas poseen estructura espinela, la cual consiste en un arreglo tetragonal ligeramente distorsionado. La cantidad de coordinaciones tetraédricas del catión Al^{3+} en general es mayor en la η -alúmina, lo que le confiere un carácter más ácido ^[36].

Estructuralmente la alúmina es estable y puede prepararse con una amplia variedad de tamaños de poro que abarca desde los microporos hasta los mesoporos, los cuales son resultado de los procesos de preparación.

Las propiedades texturales de las alúminas dependen de diversos factores (áreas específicas, distribución de tamaños de poros y volúmenes de poro), por lo que el primer factor tiene que ver con la temperatura a la cual se forma la fase. El área específica y la porosidad tienden a disminuir a medida que aumenta la temperatura de formación. El área específica aumenta a medida que se incrementa la porosidad en el material.

La obtención de las diferentes fases de la alúmina (χ , κ , ϵ , θ , δ , y γ) a través del tratamiento térmico presenta una secuencia de cristalización hacia su forma más estable (α -alúmina).

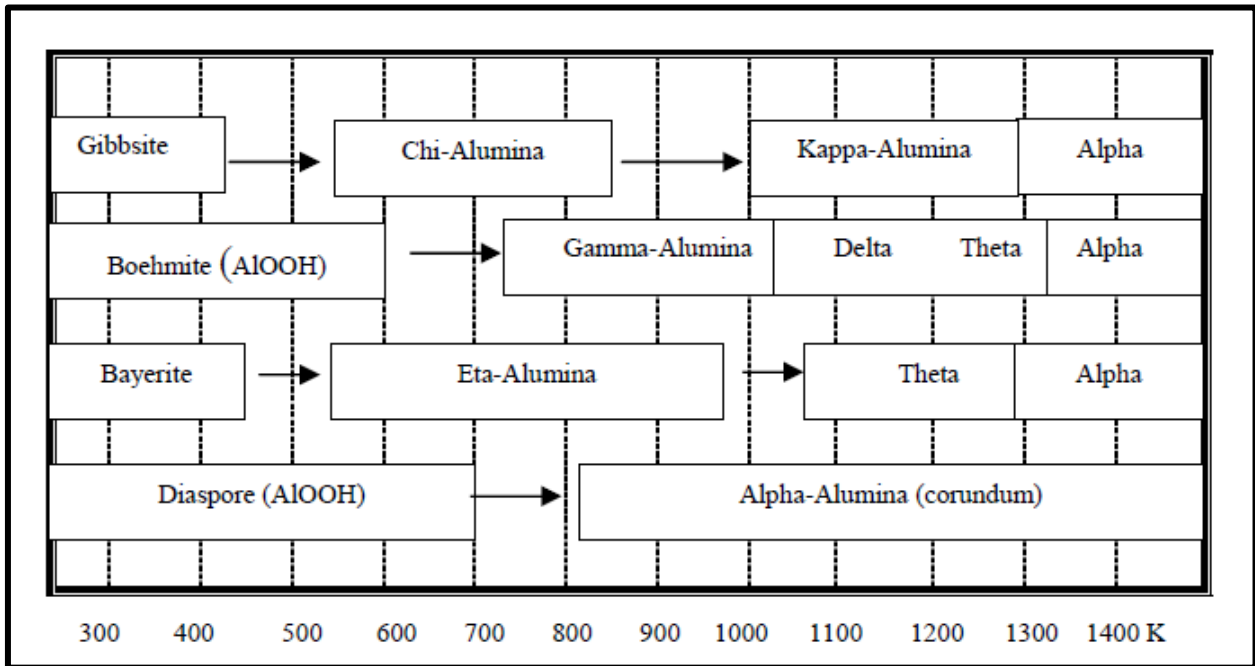


Figura 1.8. Diagrama térmico de las fases de transición de la alúmina ^[37]

En la figura 1.8 se muestra la formación de las diferentes fases de la alúmina. La precipitación inicial conduce primero hasta un gel en el que están presentes minúsculos cristales de bohemita; si el gas es filtrado y luego calcinado, la calcinación conduce a los compuestos intermedios.

A altas temperaturas (1100 °C) se forma la alfa alúmina. Cuando la bohemita se mantiene a 40°C se convierte en bayerita, una forma de $Al(OH)_3$. Si este producto se calcina, se forma la eta alúmina. Al calcinarlo a una temperatura más alta se produce theta alúmina, que calentada a temperaturas que exceden los 1000 °C se convierte en alfa alúmina.

Cuando la bayerita se mantiene a 80°C puede ser convertida aparentemente en una forma mucho más cristalina de bohemita, denominada como bohemita cristalina. Si este precipitado es calcinado después de ser filtrado y lavado, se convierte en gamma y delta alúmina, que son muy parecidas pero no idénticas a la theta y la eta alúmina.

La alúmina es el material sólido más estudiado en el área de catálisis debido a sus excelentes propiedades químicas superficiales, su razonable estabilidad térmica, amplio intervalo de áreas específicas, porosidad desarrollada y bajo costo de producción. Las alúminas comerciales presentan áreas superficiales en el intervalo de 100 a 600 m²/g, aunque también se pueden preparar materiales con áreas específicas más pequeñas del tipo no porosas.

Las alúminas presentan las siguientes características:

- Actividad elevada
- Alta área específica
- Acidez elevada
- Regenerabilidad
- Estabilidad térmica
- Estabilidad catalítica

La alúmina, se considera un excelente soporte pues posee características que son benéficas para los procesos de HDT. Las alúminas de alta área específica se forman generalmente por la descomposición térmica de hidróxidos de aluminio y su estructura es función del precursor de aluminio. Los precursores de alúmina son: bohemita como óxidohidróxido de aluminio y bayerita, gibsitanostrandita del grupo de los trihidróxidos de aluminio.

1.6.1. Método sol-gel

Para obtener alúminas de estructuras mesoporosas se ha recurrido a la metodología sol-gel para la obtención de materiales más limpios y resistentes.

El proceso sol-gel proporciona una alternativa de preparación de películas delgadas, vidrios, y materiales catalíticos. Partiendo de un precursor molecular, se puede obtener una cadena de un óxido mediante reacciones de polimerización. Estas reacciones ocurren en solución y el término “sol-gel” se refiere a la preparación de óxidos inorgánicos por métodos químicos húmedos, independientemente de la forma final del producto ^[38].

Este es un proceso en multietapas que involucra procesos físicos y químicos asociados con hidrólisis, polimerización, secado y densificación. El proceso puede iniciar a partir de sales inorgánicas, soluciones coloidales o precursores organometálicos en agua o solventes orgánicos en agua o solventes orgánicos.

El método se inicia usando como precursores compuestos organometálicos, los alcóxidos son la clase de precursores más ampliamente utilizados en el método sol-gel. En la figura 1.9 se presenta un esquema el método sol-gel.

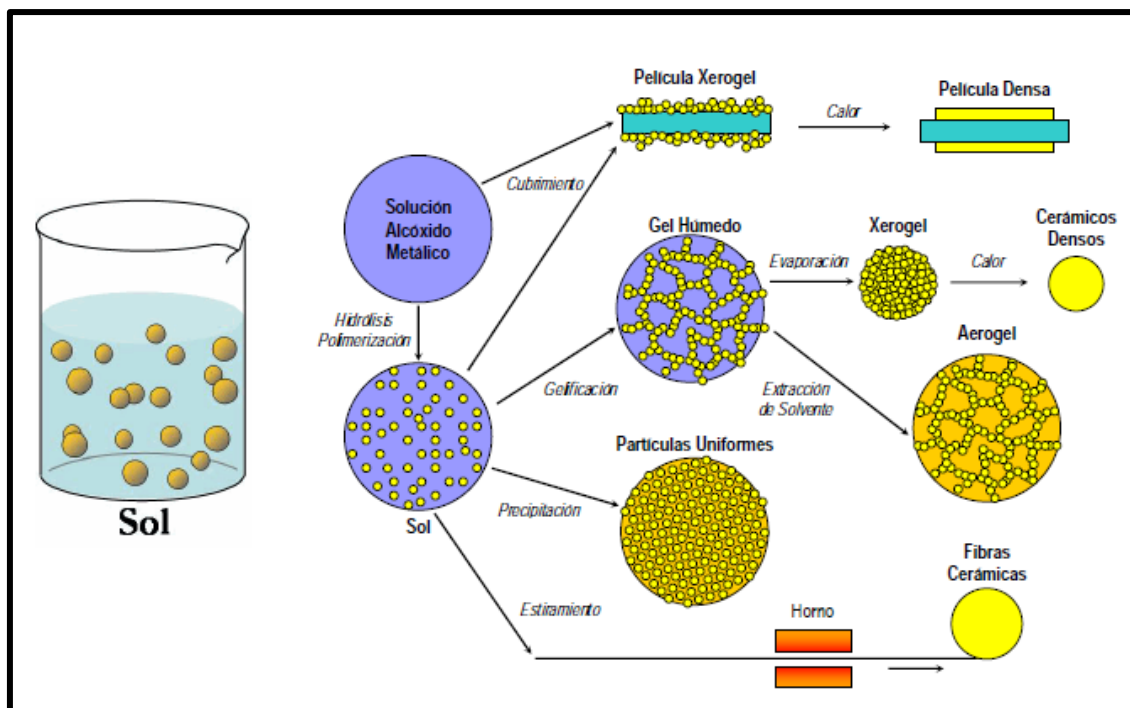


Figura 1.9. Esquema del método sol-gel ^[39].

El proceso sol-gel vía alcóxidos consta de las siguientes etapas:

1. *Hidrólisis*: Se inicia con una mezcla del alcóxido metálico y agua en un solvente. La reacción sucede porque un ión hidroxilo se une al átomo metálico cuando el alcóxido reacciona con el agua.

2. *Polimerización*: En esta etapa ocurren reacciones de condensación entre moléculas adyacentes en las cuales son eliminados H_2O y ROH .
3. *Gelación*: Las cadenas de polímeros se unen para formar cadenas en 3 dimensiones.
4. *Secado*: El agua y alcohol son removidos del sistema a temperaturas moderadas ($<100^\circ C$)
5. *Deshidratación*: Para eliminar los orgánicos residuales y el agua químicamente enlazada son necesarias temperaturas entre $400-800^\circ C$.
6. *Densificación*: Las temperaturas típicamente alrededor de los $1000^\circ C$ ocasionan la eliminación de la porosidad y la formación de un óxido metálico denso.

En el método sol-gel la incorporación del metal noble durante la gelación permite que el metal interactúe directamente con el soporte, originando catalizadores con alta dispersión del metal. El metal no migra, debido a que se ubica en los poros pequeños y en el interior del soporte ^[40].

La síntesis de la alúmina en el presente trabajo se realizó utilizando el método sol-gel, ya que este método ofrece varias ventajas en comparación con otros métodos, tales como: mayor homogeneidad, alta pureza, menores temperaturas de procesamiento, menores tiempos de reacción, distribución más uniforme en sistemas de multicomponentes, fácil preparación de capas delgadas, mejor control morfológico y de tamaño de partícula en la síntesis de polvos.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

Terrés E. y col., ^[41] sintetizaron estructuras silica-mesoporosas de líquidos nanoestructurados basados en CTAB/H₂O/NH₄OH y co-solventes polares de cadena corta (CH₃OH, C₂H₅OH, C₃H₇OH, CH₃COCH₃). Reportan la obtención de nuevas partículas de silica esféricas con una distribución radial de nanotubos de pared abierta formados al incluir tensiones superficiales moderadas, constantes dieléctricas de co-solventes como etanol y propanol en el sistema líquido surfactante/H₂O. Por otro lado, al emplear el metanol y acetona se obtuvieron morfologías de partículas elípticas como poros cilíndricos alternos. El elevado momento bipolar de los solventes anteriores juega un papel importante en la promoción de la polimerización de las especies silica en solución, conduciendo a la formación de paredes gruesas de silica alrededor de 3 nm. Los sólidos compuestos por partículas esféricas presentaron áreas específicas entre 754 y 1050 m²/g, mientras que los materiales compuestos por partículas elípticas presentan áreas específicas superiores de 1000 hasta 1561 m²/g.

Vargas Escudero y col., ^[42] estudiaron la síntesis de una gamma alúmina utilizando la metodología sol-gel y el secado con CO₂ supercrítico. Los reactivos que manejan son trisecbutóxido de aluminio, ácido clorhídrico y agua, así como etanol como solvente. La reacción de hidrólisis la lleva a cabo a temperatura ambiente, obteniéndose en forma instantánea un gel de consistencia elástica. El tratamiento de secado del gel obtenido lo hacen por evaporación térmica y con CO₂ en condiciones supercríticas. Reportan que la metodología sol-gel y la técnica de secado supercrítico con CO₂ permiten la obtención de una gamma alúmina con propiedades texturales y estabilidad térmica diferentes a las de una alúmina obtenida mediante el secado convencional, ya que las muestras obtenidas con el uso del secado convencional generan alúminas típicamente mesoporosas, con distribución de tamaño de poro muy estrecha y pronunciada en la región que se encuentra por debajo de los 100 Å, mientras que las que se obtienen con el secado supercrítico presentan una distribución de tipo bimodal, con predominio de meso y macroporos, en el intervalo de 20 a 1100 Å, propiedades que las pueden hacer atractivas como materiales

que puedan sustituir a las alúminas convencionales en aquellos procesos en las que estas últimas presentan desventajas considerables.

Torres L. y col., ^[43] determinaron la influencia de la relación Si/Al sobre el ordenamiento, la acidez y la actividad catalítica de tamices moleculares mesoporoso hexagonales Al-MCM-41. Sintetizan una serie de sólidos mesoporosos, a partir de un gel, emplean como agente orientador el CTMABr, y TEOS como fuente de silicio, adicionadas a una solución de NaAlO₂ como fuente de aluminio. Estudiaron el efecto de la velocidad de agitación. Reportan que la relación óptima Si/Al en la mezcla de síntesis para obtener sólidos mesoporosos hexagonales bien ordenados del tipo MCM-41, a 363 K y 12 h de cristalización, se ubica alrededor de 50, y que el orden estructural se incrementa al aumentar la turbulencia de la mezcla de reacción. Concluyen que a menor contenido de aluminio, en el rango de composición estudiado, los sitios ácidos están más expuestos y son de menor fuerza, lo cual favorece la isomerización.

Xiaoyin C. y col., ^[44] estudiaron la síntesis y el comportamiento catalítico de los materiales Al-MCM-41, sintetizaron materiales de Al-MCM-41 con diferentes relaciones de Si/Al. Determinaron que la adición de aluminio a la MCM-41 tiene un gran efecto en el grado de orden a larga distancia, en las superficies ácidas, y en la estructura mesoporosa del material, reportaron que con el incremento del contenido de aluminio, la cantidad de aluminio en la red tetraédrica y los sitios ácidos se incrementan, pero disminuye su fuerza ácida. Los catalizadores Al-MCM-41 exhibieron alta actividad para desintegrar el n-C₁₆ y buena selectividad para producir alquenos de pocos carbonos como el i-C₄.

Klimova y col., ^[45] reportaron la interacción de Ni y Mo en soportes de MCM-41 con Al y su comportamiento catalítico en reacciones de HDS de DBT. Sintetizaron una serie de catalizadores empleando relaciones molares de SiO₂/Al₂O₃ de 15 y 30. Se realizó una subsiguiente adición de nitrato de amonio 1M a los soportes a una temperatura de 80 °C después de la síntesis de la MCM41. Demostraron que una mayor acidez de estos soportes provoca reacciones secundarias de desintegración formando benceno, ciclohexano, hexano y productos ligeros, además de la formación de BP y THDBT. También reportaron que la incorporación de Al a la MCM-41 causa un deterioro de las propiedades texturales y pérdida de periodicidad de estos mesoporos.

Calderón S. y col.,^[46] sintetizaron catalizadores utilizando Ti soportados en MCM41 con una relación de Si/Ti = 20, 50 y 80, las fases activas que ocupó en esos catalizadores fueron NiMo y NiW. Observó que la titania causó pérdida de periodicidad y simetría de la estructura de poro. Los materiales se probaron en reacción de hidrodesulfuración de un gasóleo pesado de vacío y de tiofeno a 350 °C teniendo como resultado que los catalizadores de NiMo y NiW soportados en TiO₂-MCM41 con una relación molar Si/Ti = 50 dieron la mayor selectividad siendo esta comparable con los catalizadores NiMo/Al₂O₃. Teniendo que la densidad de los gasóleos tiende a disminuir a medida que es mayor el porcentaje de azufre removido.

Hernández L. y col.,^[47] sintetizaron catalizadores incorporando alúmina sol-gel a la red de la MCM41 e impregnó con fases activas Ni y Mo. Utilizaron una serie de Si/Al = 10, 50, 100 y 200. Obtuvo que la incorporación de la alúmina no altera las características mesoporosas del aluminosilicato, más bien ayudó a mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del material, obteniendo además altas áreas específicas, mayor acidez superficial, mejor espesor de pared y capaz de incorporar las fases activas antes mencionadas, además una elevada desulfuración e hidrogenación hacia productos más ecológicos y libres de azufre.

Martínez J. y col.,^[48] sintetizaron catalizadores MCM41 modificada con alúmina, con una relación Si/Al= 5, 10, 25 y 50, usando como fases activas Ni, Mo y P. Como solvente utilizaron etanol. Concluyeron que lo mejores resultados fueron los de la relación Si/Al = 10, 25 y 50, además con la adición del P no se logró obtener una buena dispersión de los metales. El método de impregnación no arrojó buenos resultados ya que se formaron especies de MoO₃ en la superficie del catalizador. Estas especies no permitieron tener buena actividad catalítica.

Vrinat M. y col.,^[49] utilizaron un catalizador comercial de NiMo/Al₂O₃ para pruebas catalíticas. Adicionando a un reactor 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT) e inhibidores disueltos en dodecano, también utilizaron catalizadores añejados de CoMo/Al₂O₃. Las pruebas se realizaron a 1 semana, 2.5 meses y por último con añejamiento acelerado en HDS por dos meses a altas temperaturas. Estas pruebas se llevaron a cabo en una planta piloto, posteriormente se realizaron pruebas de 6 meses en una unidad industrial y 13

meses en una refinería. Encontraron que la adición de inhibidores así como la desactivación de los catalizadores debido al añejamiento, no cambió la selectividad hacia los dos caminos de transformación HDS y la hidrogenación, y un mecanismo en el cual la probabilidad de la reacción hacia una ruta u otra dependa de efectos estéricos y de las características ácido-base del sulfuro.

CAPITULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe los procedimientos empleados para sintetizar los soportes y catalizadores, así como también se describen las técnicas de caracterización utilizadas.

3.1 Síntesis del soporte γ -Al₂O₃ (Al) mediante el método sol-gel

La síntesis de la alúmina fue preparada de forma similar a la realizada por Vázquez y col. ^[50], la relación molar entre los reactivos fue de (agua/alcóxido)=14.2. Los reactivos utilizados fueron los siguientes:

- ✓ Etanol (C₂H₅OH).
- ✓ Trisecbutóxido de Aluminio [(C₂H₅CH(CH₃)O)₃Al] como alcóxido.
- ✓ Agua desionizada.

En una atmosfera libre de oxígeno perfectamente sellada y con atmosfera libre de humedad se prepara en un matraz de 3 bocas (con agitador) una mezcla de trisecbutóxido de aluminio (50.92 g) y $\frac{3}{4}$ por ciento del volumen de etanol (224.24 g) y se mantiene en agitación constante.

Posteriormente la mezcla se calienta a una temperatura de 70 °C durante 30 minutos. Una vez homogeneizada y pasados los 30 minutos se le agregó poco a poco $\frac{1}{4}$ por ciento del volumen restante de etanol (74.74 g) y agua desionizada (52.90 g) con el fin de obtener un gel de consistencia viscosa y elástica, el cual se mantuvo en agitación por un tiempo de 3 horas.

Después se dejó reposar a temperatura ambiente por 24 horas con el fin de que la estructura de la alúmina se forme correctamente y no se pierda la homogeneidad de la estructura. Posteriormente se decantó el agua restante y se secó a 80 °C hasta eliminar el líquido.

Finalmente el sólido obtenido se calcinó en una atmosfera dinámica de N_2 por 3.5 horas y en atmosfera de aire a 700°C por 12 horas a $3^\circ\text{C}/\text{min}$ para formar la fase gamma de la alúmina. En la figura 3.1 se presenta el diagrama de flujo de la síntesis de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

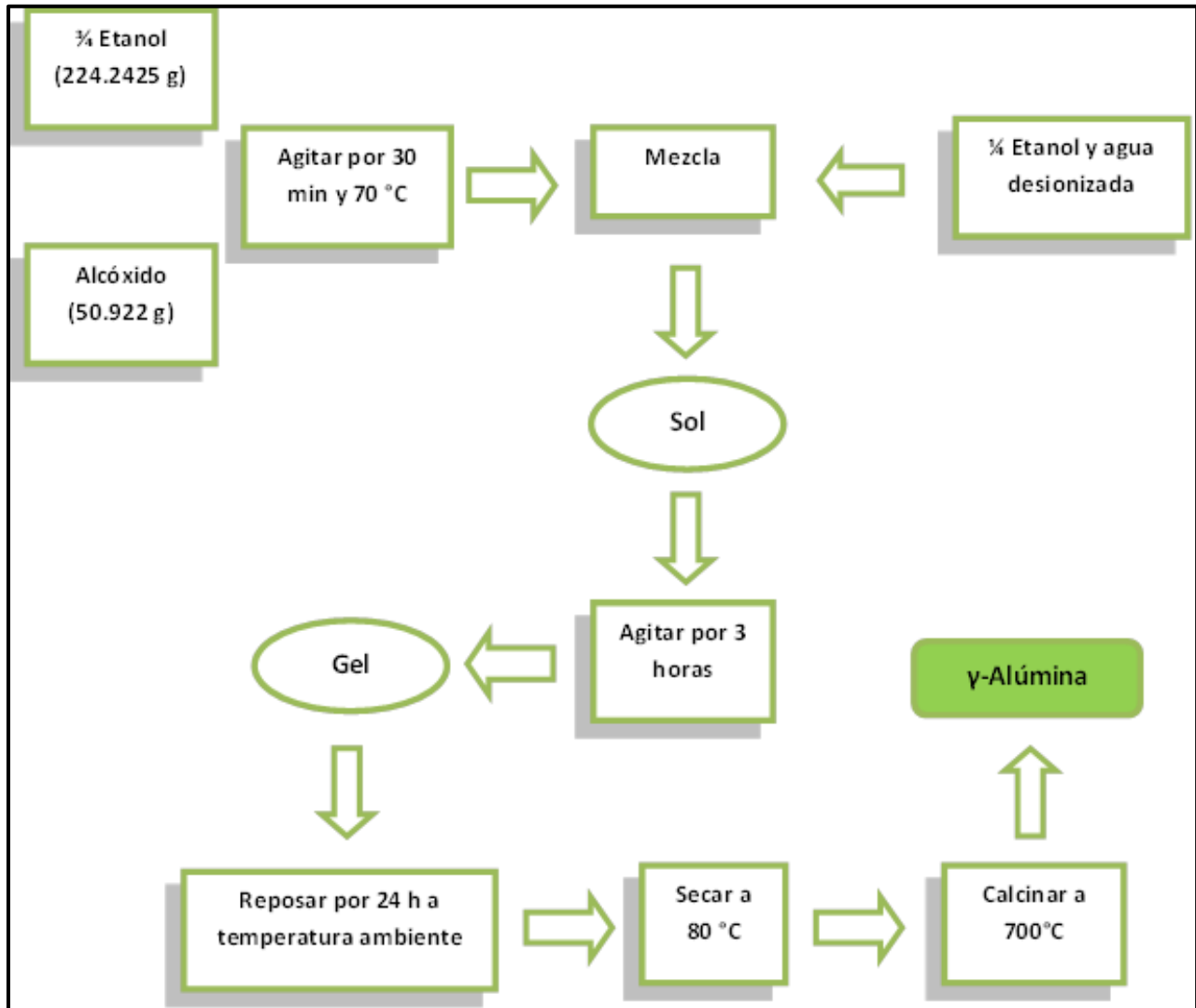


Figura 3.1. Diagrama de la síntesis del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (método sol-gel)

3.2 Síntesis de la MCM41

La síntesis de la MCM41 se realizó tomando como base el trabajo realizado por Terres y col. ^[41], quienes reportan una metodología novedosa para la obtención de estos aluminosilicatos con características de alta mesoporosidad y área específica.

Los reactivos requeridos para realizar la síntesis de la MCM41 fueron los siguientes:

- ✓ Bromuro de cetil-trimetil-amonio $C_{19}H_{42}NBr$ (CTAB).
- ✓ Tetra-etoxi-silano $C_8H_{20}O_4$ (TEOS).
- ✓ Hidróxido de amonio (NH_4OH)
- ✓ Agua desionizada.

La síntesis se realizó de la siguiente manera:

En vaso de precipitado de 1 litro se agregó 375 ml de agua desionizada y se le añade poco a poco 18 g de CTAB evitando que se formen grumos, se agita hasta obtener una solución homogénea y cristalina.

Posteriormente se agregan 90 ml de hidróxido de amonio y se mantiene la agitación constante durante 15 minutos. Pasado este tiempo se agrega gota a gota 27.5 ml de TEOS como fuente de silicio, y se agita por 1.5 horas para formar la MCM41.

Finalmente la mezcla obtenida se filtra a vacío y se seca a una temperatura de 55-60°C hasta eliminar el exceso de agua. Posteriormente se calcina a 540 °C con un flujo de 4.5 l/h de N_2 durante 3.5 h y 6 h en aire. En la figura 3.2 se muestra el diagrama de síntesis de la MCM41.

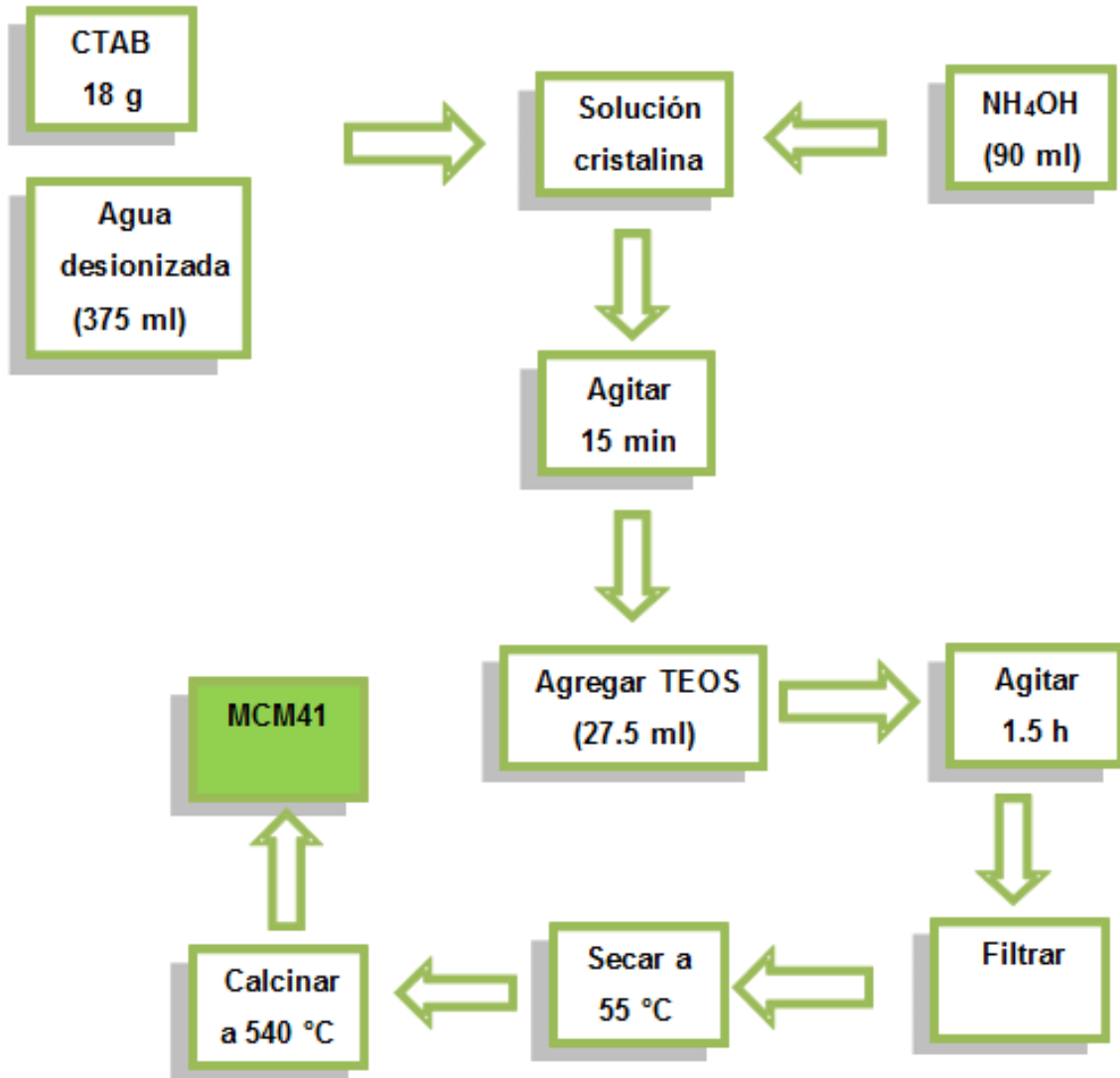


Figura 3.2. Diagrama de la síntesis de MCM41

3.3 Síntesis del soporte MCM41-Alúmina (AMS)

La síntesis del soporte MCM41/Al se realizó durante la elaboración de la MCM41 “in situ”, el método consiste en incorporar una relación molar de Si/Al de 10, 25, y 50 a la matriz de la MCM41 antes de añadir el NH₄OH para obtener los soportes AMS10, AMS25 y ASM50. Posteriormente se seca a 55°C, para después calcinar a 540°C durante 6 h en atmósfera de aire.

En la figura 3.3 se presenta el diagrama de flujo de la síntesis del soporte AMS10, 25 y 50.

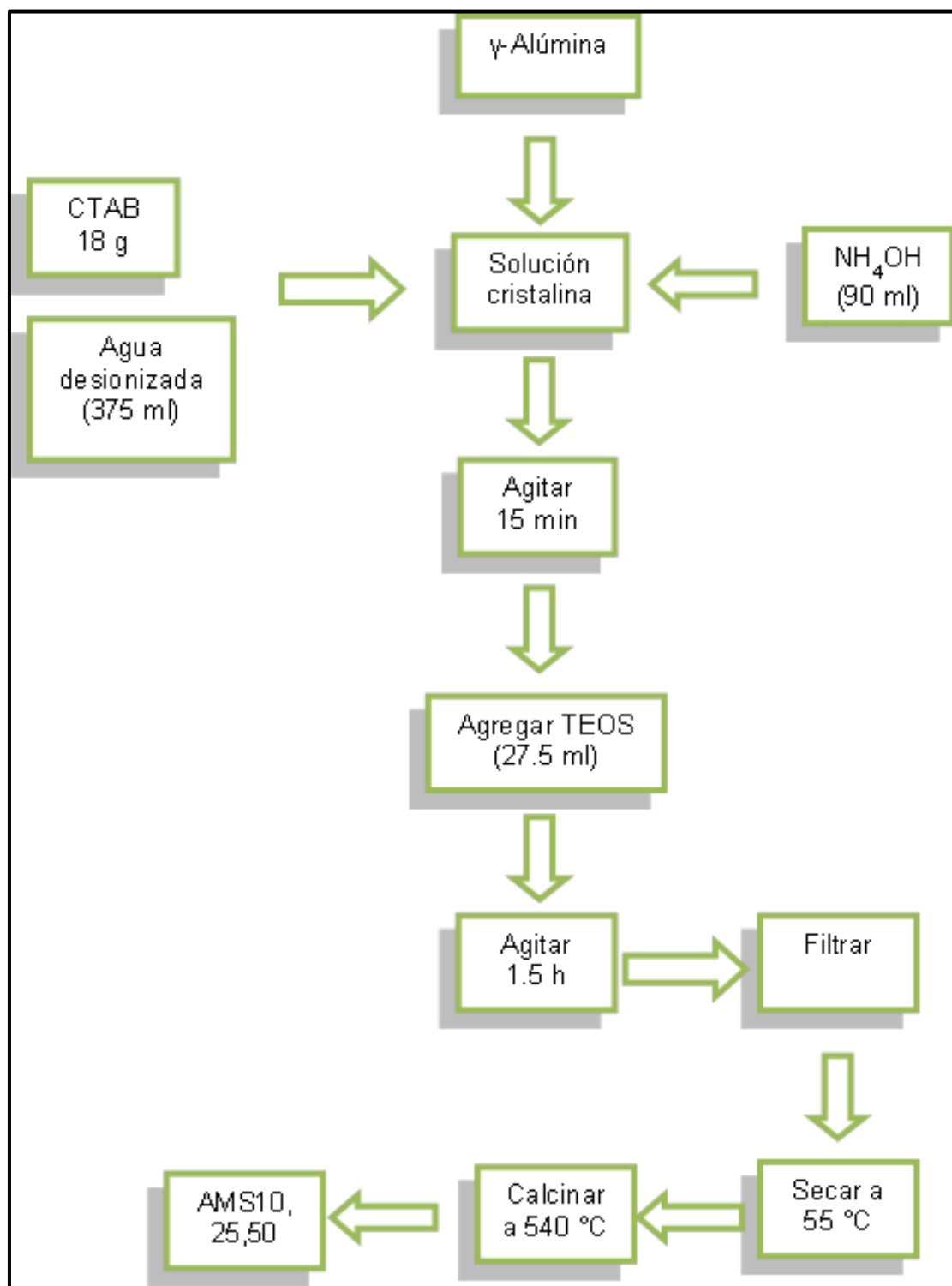


Figura 3.3. Diagrama síntesis del soporte AMS10, 25 y 50.

La descripción de los soportes MCM41 modificados con gamma alúmina se presentan en la tabla 3.1 y las composiciones molares de los soportes se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.1 Nomenclatura de los soportes

Soporte	Descripción
MCM41	MCM41 arreglo hexagonal pura
Al ₂ O ₃	Gamma alúmina sol-gel
AMS10	MCM41 arreglo hexagonal con relación Si/Al=10
AMS25	MCM41 arreglo hexagonal con relación Si/Al=25
AMS50	MCM41 arreglo hexagonal con relación Si/Al=50

Tabla 3.2 Composiciones molares de los soportes

Soporte	MCM41	AMS10	AMS25	AMS50
CTAB (g)	18	18	18	18
NH ₄ OH (ml)	90	90	90	90
TEOS (ml)	27.5	27.5	27.5	27.5
Al ₂ O ₃ (g)	----	0.628	0.250	0.125

3.4 Impregnación de las fases activas NiW al soporte AMS

En este trabajo se plantea una adecuada dispersión de los metales de Ni y W con la finalidad de lograr su anclaje en las paredes de los poros del soporte AMS mediante un método de impregnación apropiado.

Las sales de metatungstato de amonio [(NH₄)₆W₁₂O₃₉•H₂O] y nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂•6H₂O] se disuelven en volúmenes variables de agua-NH₄OH a pH=7 y pH=9, dependiendo del área contenida en el soporte, a temperatura ambiente y utilizando una relación atómica Ni/(Ni+W) = 0.41 y una cantidad de WO₃=24.8 y NiO=5.6

%wt ^[51]. Posteriormente, se adiciona 1 g de soporte y se deja agitando a temperatura ambiente hasta que las sales se incorporen totalmente, permitiendo que las moléculas de las sales de Ni y W se depositen en el interior de la estructura.

El sólido impregnado se deja reposar 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente se seca a una temperatura de 80 °C, hasta observar que el catalizador esté libre de humedad. El secado total del catalizador se logra a través de un tratamiento térmico, calcinándolo con atmosfera de aire a 400°C durante 4 h a 5°C/min.

En la figura 3.4 se presenta el diagrama de la impregnación de las fases activas NiW al soporte AMS.

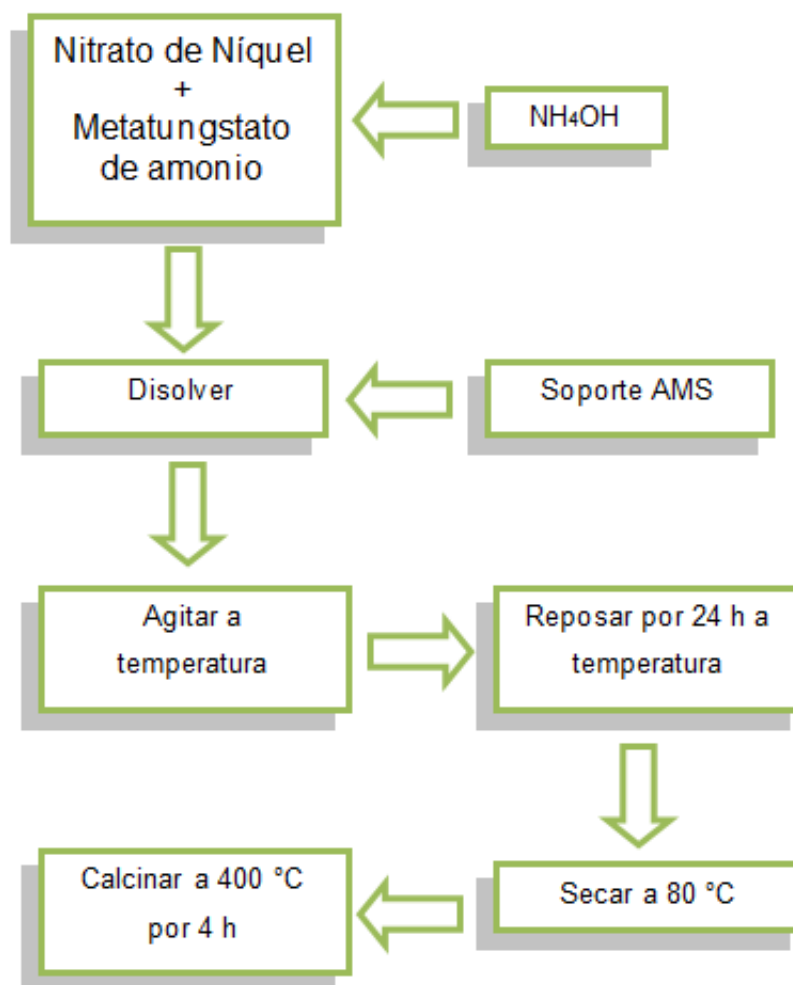


Figura 3.4. Diagrama de la impregnación de la fases activas NiW al soporte AMS

A continuación se menciona la nomenclatura y descripción de los catalizadores sintetizados (tabla 3.3).

Tabla 3.3 Descripción y nomenclatura de los soportes

Catalizador	pH	Descripción
NiW/Al₂O₃	7	Alúmina impregnada con Níquel y tungsteno
NiW/MCM41	7	MCM41 impregnada con Níquel y tungsteno
NiW/AMS10	7	Soporte AMS10 impregnado con níquel y tungsteno
NiW/AMS25	7	Soporte AMS25 impregnado con níquel y tungsteno
NiW/AMS50	7	Soporte AMS25 impregnado con níquel y tungsteno
NiW/Al₂O₃	9	Alúmina impregnada con Níquel y tungsteno
NiW/MCM41	9	MCM41 impregnada con Níquel y tungsteno
NiW/AMS10	9	Soporte AMS10 impregnado con níquel y tungsteno
NiW/AMS25	9	Soporte AMS25 impregnado con níquel y tungsteno
NiW/AMS50	9	Soporte AMS25 impregnado con níquel y tungsteno

3.5 Técnicas de caracterización

El objetivo principal de las técnicas de caracterización es entender la relación entre la actividad y la selectividad del catalizador con sus propiedades físicas y químicas, para obtener información tanto de su composición química elemental, textura e incluso de su forma cristalina.

Las técnicas de caracterización realizadas para los soportes fueron las siguientes:

- ❖ Difracción de rayos X (DRX)
- ❖ Fisisorción de N₂ (método BET)
- ❖ Espectroscopia Infrarroja (FTIR)
- ❖ Espesor de pared (δ)

Los catalizadores se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

- ❖ Fisisorción de N₂ (método BET)
- ❖ Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis
- ❖ Espectroscopia Raman
- ❖ Evaluación catalítica

3.5.1. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de rayos X permite determinar parámetros como la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas, y el estado de agregación de una sustancia dentro de una mezcla en fase sólida; esta técnica proporciona información acerca de la homogeneidad de la fase cristalina y el diámetro promedio de los cristales a lo largo de las direcciones h, k, l.

En este trabajo se utilizó el método de polvos para la determinación estructural de los soportes, por medio de este método se hace incidir un haz de rayos X monocromático con ángulo de incidencia variable. Éste produce una serie de conos de difracción dependiendo del ángulo de incidencia (θ), de la distancia interplanar (d) y de la longitud de onda empleada (λ).

Para la interpretación obtenida se empleó la ley de Bragg, la cual se muestra en la siguiente ecuación:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

La ecuación 1 permite conocer el ángulo de difracción θ_{hkl} en términos de la longitud de onda y la distancia interplanar d_{hkl} de la familia de los planos hkl.

La Difracción de Rayos X se realizó en un difractómetro Bruker D8 Advance con un cátodo Cu α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$). Para realizar la prueba se pulverizó en un mortero 200 mg de la muestra y se analizaron entre 0 y 10° en la escala 2 θ para identificar los planos característicos de la MCM41 y de 10 a 80° en la misma escala 2 θ para identificar los planos característicos de la γ -Al₂O₃.

3.5.2. Fisisorción de N₂ Método BET

Esta técnica permite determinar las propiedades texturales de los sólidos catalíticos como: el área específica del catalizador, textura de poro, volumen del poro, diámetro del material catalítico, y la distribución del diámetro de las partículas.

La medición del área específica de un sólido y el estudio de la estructura porosa se realiza generalmente mediante la impregnación del sólido a una sustancia líquida o sólida que no reaccione con el material. La utilización de un gas para realizar estas mediciones está basada en el fenómeno de adsorción y ha dado lugar al método ideado por Brunauer, Emmet y Teller o conocido como BET, para el cálculo de áreas específicas ^[52].

En la mayoría de los casos la cantidad de gas adsorbido se incrementa cuando la presión parcial es incrementada, llegando a un punto equivalente a la monocapa, pero después se incrementa a la multicapa, la cual eventualmente se denota como dentro de una fase condensada a una presión relativa P/P_0 cercana a la unidad.

Vista como la relación del volumen de los poros abiertos con el volumen total del sólido, la porosidad se desarrolla debido al aumento del entrecruzamiento y la formación de cuellos de botella, cuando la estructura reticular del gel se endurece lo suficiente para resistir la fuerza compresiva de la tensión superficial.

Los sistemas porosos en los sólidos pueden variar gradualmente de tamaño y forma dentro de un sólido dado y entre un material y otro.

Como se mencionó anteriormente (capítulo 1) los materiales porosos se pueden clasificar por el tamaño de sus poros en: microporos (<20 Å), mesoporos (20-500Å) y macroporos (>500 Å).

En los microporos el potencial de interacción entre las moléculas reactivas, es significativamente más alto que en los poros anchos, debido a la proximidad de las paredes y a la cantidad de adsorbato a una presión dada. En los mesoporos, tiene lugar la condensación capilar con su característico intervalo de histéresis, mientras que en los macroporos, los poros son tan amplios que resulta imposible dibujar una isoterma en detalle debido a que la presión relativa toma valores cercanos a la unidad.

En el presente trabajo el área específica se obtuvo aplicando la ecuación de Brunauer-Emmett y Teller (BET). A partir de la isoterma de desorción se estimó la distribución de tamaño de poro por el método Berrett-Joyner-Halenda (BJH).

La caracterización se realizó en un equipo automático Quantachrome Autosorb iQ, las muestras previamente se desgasificaron a una presión de 6.58×10^{-5} 1/mmHg a una temperatura de 300°C, la adsorción física de nitrógeno se llevó a cabo a partir de una temperatura de -195.8°C.

3.5.3. Espesor de pared (δ)

Este parámetro es importante ya que ayuda a comprobar la incorporación de los metales en el interior de los poros de los materiales así como también determinar si estos metales se introdujeron adecuadamente en la síntesis. El espesor de pared (δ) se calculó con base en estudios reportados por Ciesla y col. ^[53], los cuales están basados en el arreglo hexagonal (d_{100}) y el diámetro de poro del material MCM-41 con las ecuaciones 2,3 y 4.

$$\delta = a_0 - D_{ps} \quad (2)$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2} \sin \theta \quad (4)$$

Dónde

d_{100} = Distancia interplanar

λ = Longitud de onda de rayos X (Å)

θ = Ángulo de difracción

a_0 = Parámetro de celda (arreglo hexagonal), (Å)

D_{ps} = Diámetro de poro del soporte, (Å)

3.5.4. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La espectroscopia infrarroja se aplica comúnmente en catálisis para identificar especies adsorbidas y para estudiar la forma en la cual esas especies están quimisorbidas. Esta técnica mide la absorción de varias longitudes de onda de la luz infrarroja del material. Estas bandas de absorción infrarroja identifican componentes y estructuras moleculares específicas ^[53].

En la región del infrarrojo ($5000-400\text{ cm}^{-1}$), los estados de excitación que se producen son de vibración-rotación, que se refieren a las deformaciones que se producen en los enlaces de los átomos en la molécula de estudio. Las combinaciones de masas atómicas y energías de enlace constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética. Los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción característica a diferentes números de onda ^[54].

Las muestras se prepararon utilizando 2 mg del sólido a analizar y se mezclaron con 200 mg de KBr. La mezcla finamente pulverizada se comprimió a $700-1000\text{ kg/cm}^{-2}$ para obtener una pastilla transparente. El análisis se realizó en un intervalo de $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Para realizar dicha prueba se utilizó un espectrómetro GX Raman FT-IR de la marca Perkin Elmer.

3.5.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis

La espectroscopia de Reflectancia difusa UV-Vis aporta información sobre el tipo de coordinación (tetra y octaédrica) presentes en los catalizadores. Los espectros UV-vis se obtienen mediante el análisis de la emisión o reflectancia de la radiación ultravioleta visible por una sustancia absorbente. Normalmente los catalizadores son polvos opacos los cuales reflejan la radiación ^[55]. La reflectancia de la muestra (R_{∞}) está definida en la ecuación 5:

$$R_{\infty} = \frac{I}{I_0} \quad (0 < R < 1) \quad (5)$$

Donde, I_0 es la intensidad de la radiación antes de atravesar la muestra, I es la intensidad de la radiación después de atravesar la muestra, ésta última siempre es menor a la I_0 . Ahora bien, para una lámina de espesor infinito se determina la cantidad relativa la cual está dada en función de la reflectancia de la muestra y la de la referencia (ecuación 6):

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty}}{R_{ref.}} \quad (6)$$

Para relacionar cantidad relativa con los coeficientes de absorción molar y de dispersión, se hace uso de la ecuación de Kubelka-Munk, la cual está definida en la ecuación 7:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (7)$$

La ecuación de Kubelka-Munk brinda información cualitativa sobre las especies que existen en la muestra al graficar sus valores contra la longitud de onda, asimismo, también se puede obtener información cualitativa de la coordinación del metal de transición asignando las señales de absorción.

La preparación de las muestras consistió primero en pulverizarlas y posteriormente se colocaron en una celda de cuarzo. Los espectros se obtuvieron en un intervalo de longitud de onda de 1100 nm a 190 nm con intervalos de 1nm y valores de smooth=0. El equipo utilizado fue un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150 mm de diámetro.

3.5.6. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman permite determinar las estructuras (con simetrías tetraédricas y/o octaédricas) de las especies W-O presentes en los catalizadores. La importancia de esta técnica se basa en la razón de que cada estado molecular posee un espectro vibracional único que se asocia a su estructura ^[56].

La preparación de las muestras consistió primero en pulverizar y homogeneizar el sólido, posteriormente se tomó aproximadamente 50 mg de la muestra y se compactó dentro de un contenedor de muestra del equipo procurando mantener la superficie plana del sólido para obtener mejores resultados en las lecturas. Posteriormente se realizó el barrido de las muestras con un potencial láser de 100-300 mW entre 1200-100 cm^{-1} . El equipo utilizado para realizar esta caracterización consistió en un espectrómetro GX Raman FT-IR marca Perkin Elmer, equipado con un láser Nd: YAG (1064nm) y un detector InGaAs.

3.5.7. Actividad Catalítica

La Hidrodesulfuración de compuestos tiofénicos se realiza mediante dos vías de reacción, cada ruta depende de la molécula modelo que se utilice para la reacción de HDS. La primera ruta es la Hidrogenólisis, en la cual el átomo de azufre es directamente removido de la molécula. La segunda ruta es la de Hidrogenación, en ésta el anillo aromático se hidrogena y subsecuentemente es removido el átomo de azufre. Ambas rutas ocurren en paralelo empleando diferentes sitios activos de la superficie del catalizador. En la Figura 3.5 se muestran las vías de reacción de la HDS de dibenzotiofeno.

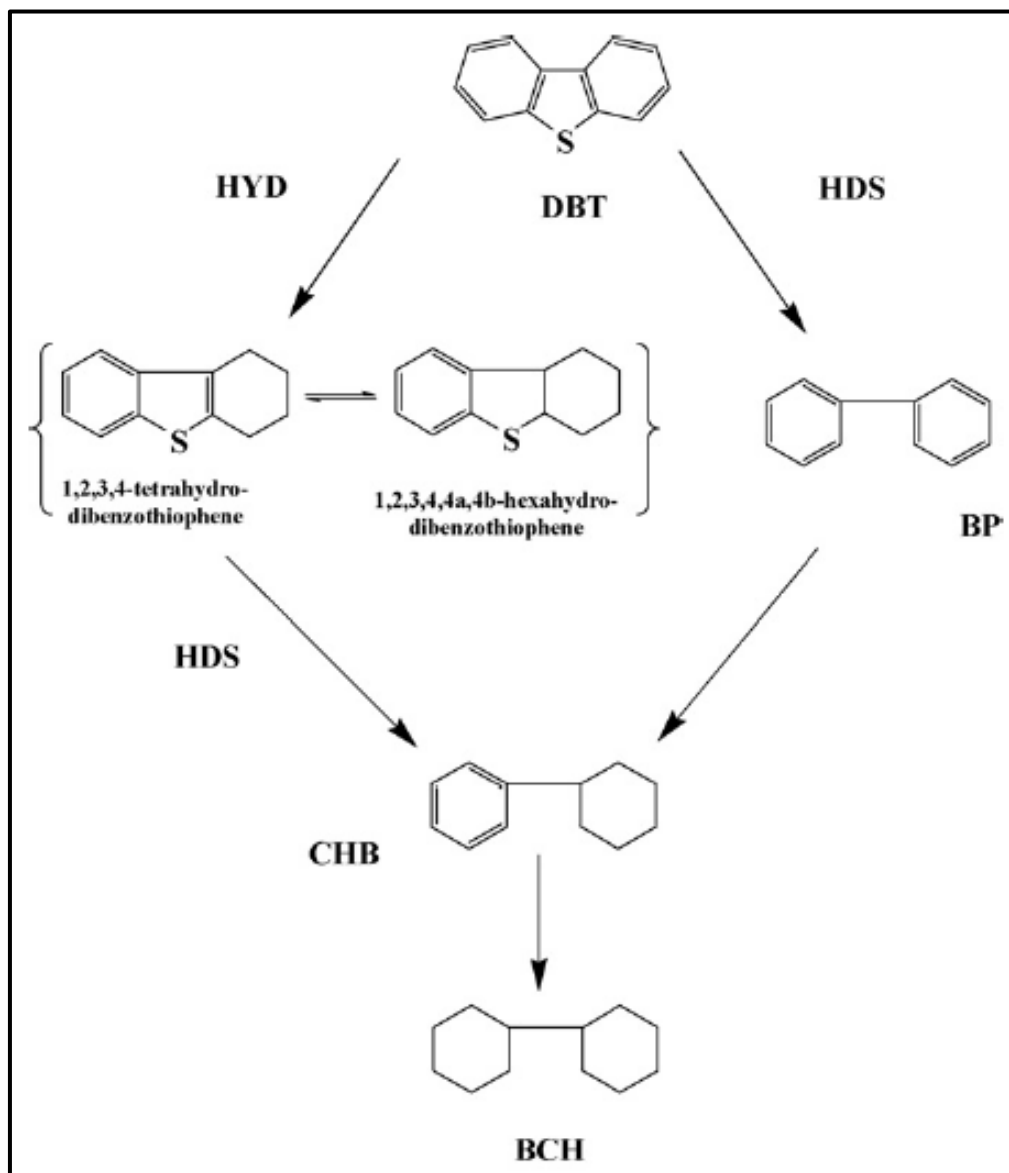


Figura 3.5. Reacción de la Hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno ^[10]

La reacción toma lugar a través de dos rutas paralelas, una es dirigida hacia productos del tipo bifenilo conocida como “desulfuración directa”, y la otra está dirigida hacia productos del tipo ciclohexilbenceno y designado como “hidrogenación”.

Los catalizadores sintetizados fueron evaluados en la reacción de Hidrodeshulfuración (HDS) utilizando el Dibenzotiofeno como molécula modelo.

3.5.7.1. Sulfuración del catalizador

Con el fin de activar el catalizador, este se lleva a un proceso de sulfuración, ya que los catalizadores en HDS son activos en forma de sulfuros.

El proceso de sulfuración consistió en introducir 50 mg de catalizador en un reactor de cuarzo, el cual se introduce a un horno. Posteriormente se hace pasar un flujo de 4L/h de H₂S/H₂ (10 % en vol. de H₂S). Las condiciones a las cuales se lleva a cabo la sulfuración son: una temperatura de 400°C y una presión de 1 bar durante 4 horas.

3.5.7.2 Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno

La hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno (DBT) se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a una presión de 30 bar, una temperatura de 300°C y 35 cm³/min de H₂.

El reactor se alimentó con una solución con 500 ppm de azufre en forma de DBT/n-heptano. La reacción se llevó a cabo en un sistema continuo a alta presión. El reactor de acero inoxidable se empacó con alúmina dejando en la parte media 10 mg de catalizador previamente activado, posteriormente el reactor se introduce a un horno de temperatura controlada. Para lograr estabilizar el sistema la actividad se evaluó durante 12 horas y alimentado con un flujo de 0.12 ml/min. Pasadas las 12 horas se aumentó el flujo a 0.3 ml/min y se fue variando la temperatura (T=280, 300, 320 y 340°C). Se tomaron muestras cada hora durante 8 horas de reacción.

Las muestras obtenidas se analizaron en un cromatógrafo Perkin Elmer equipado con un detector FDI y columna capilar ULTRA2 (L=24m, D.I.=0.32 mm).

En la figura 3.6 se muestra el proceso de hidrodesulfuración del DBT.

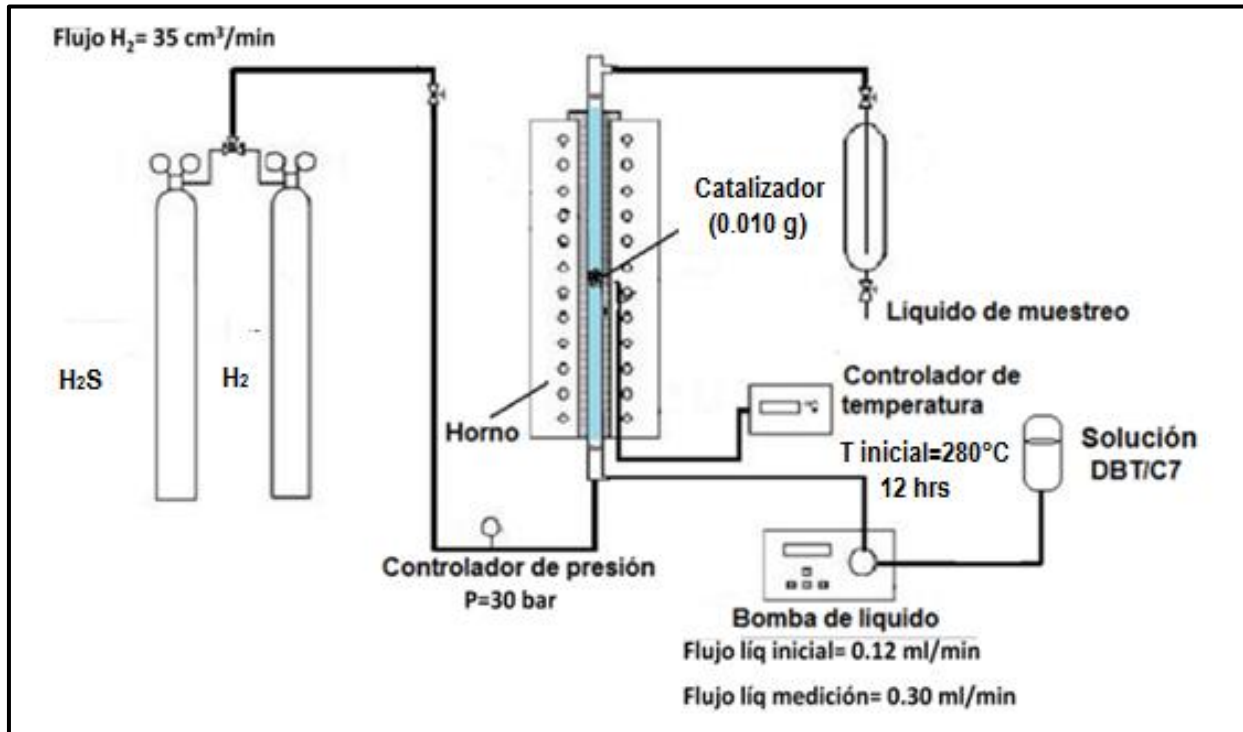


Figura 3.6 Proceso de Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno ^[34].

Para el cálculo de la conversión y selectividades obtenidas en la reacción de HDS, se utilizó el área bajo la curva obtenida como resultado en los cromatogramas. Las ecuaciones utilizadas fueron las siguientes:

$$\%X = \frac{\sum Area_{productos}}{Area_{DBT} + \sum Area_{productos}} (100) \quad (8)$$

$$\%Selectividad_{Bifenilo} = \frac{\sum Area_{Bifenilo}}{\sum Area_{productos}} (100) \quad (9)$$

$$\%Selectividad_{ciclohexilbenceno} = \frac{\sum Area_{ciclohexilbenceno}}{\sum Area_{productos}} (100) \quad (10)$$

El cálculo de la velocidad de reacción se determinó a partir de la siguiente ecuación 11.

$$r = \frac{(F_{0DBT})(X_{DBT})}{m_{catalizador}} \quad (11)$$

Donde:

F_{DBT} = flujo molar de DBT a la entrada (mols^{-1}).

X_{DBT} = conversión de DBT.

m = masa del catalizador (gramos).

r = velocidad de reacción ($\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$).

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los Soportes AMS

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización realizadas a los soportes y catalizadores desarrollados en este trabajo de investigación, así como también se muestran los resultados de la actividad catalítica que presentaron los catalizadores llevados a evaluación en la reacción de hidrodesulfuración.

4.1.1. Propiedades Estructurales (Difracción de rayos X)

La síntesis por el método sol-gel permitió obtener un óxido de aluminio con estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Como se observa en la Figura 4.1, en donde, el difractograma muestra los picos característicos de la fase gamma de la alúmina, la cual se presenta en los planos $d_{[311]}$, $d_{[400]}$, $d_{[440]}$ en 37° , 46° y 67° respectivamente, en la escala 2θ , según la tarjeta ASTM10-0425 correspondientes al óxido de aluminio.

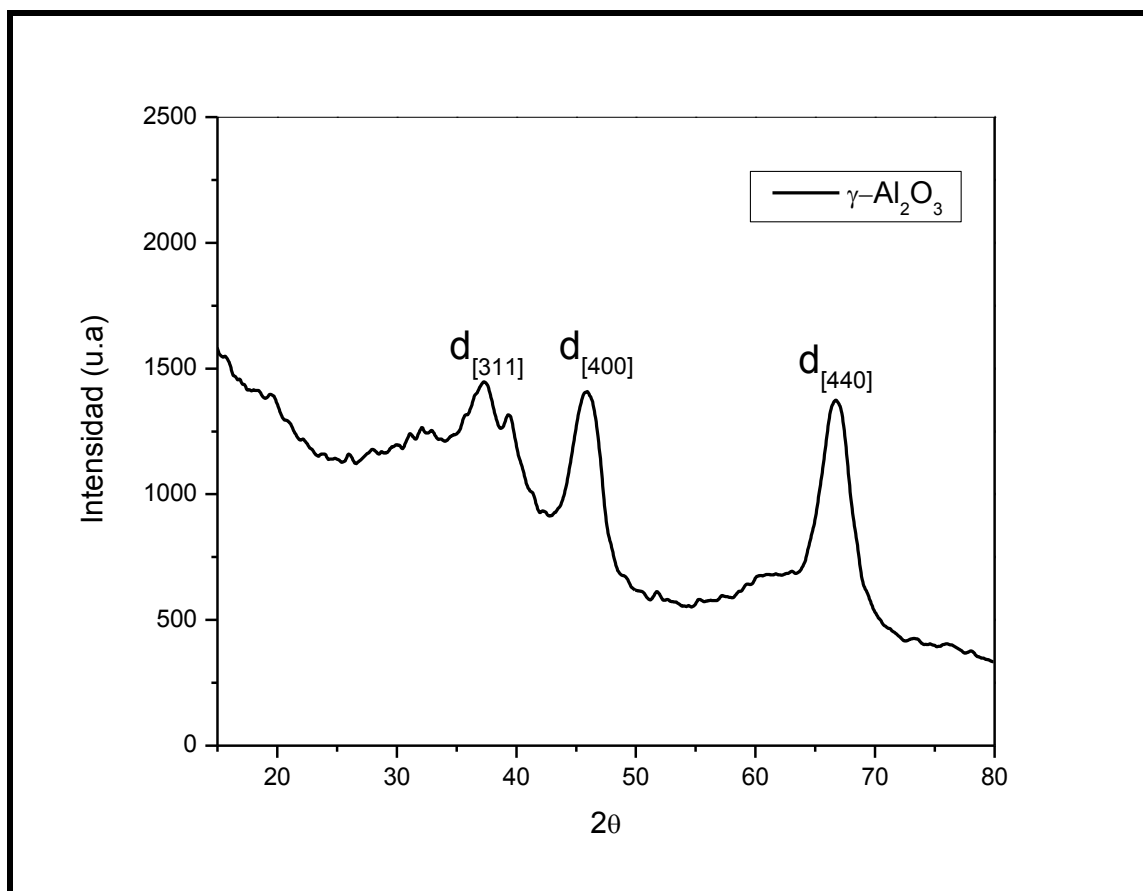


Figura 4.1. Difracción de rayos X de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El método de síntesis utilizado para obtener la MCM41 permitió obtener una estructura altamente ordenada. Como lo muestra el difractograma de la Figura 4.2, donde se presenta los picos característicos en $d_{[100]}$ correspondiente al espacio basal, $d_{[110]}$ el cual indica la simetría del material, $d_{[200]}$ referente a la periodicidad en la estructura mesoporosa y $d_{[210]}$ todos en la escala 2θ . En el difractograma se observa una intensa señal en 2.3° correspondiente al plano $d_{[100]}$ y tres señales pequeñas en 4° y 4.6° correspondientes a los plano $d_{[110]}$ y $d_{[200]}$, se observa además que casi desaparece la señal a los 6.2° correspondiente al plano $d_{[210]}$. Estos picos corresponden a lo reportado para una estructura hexagonal bien definida de la MCM41 ^[57].

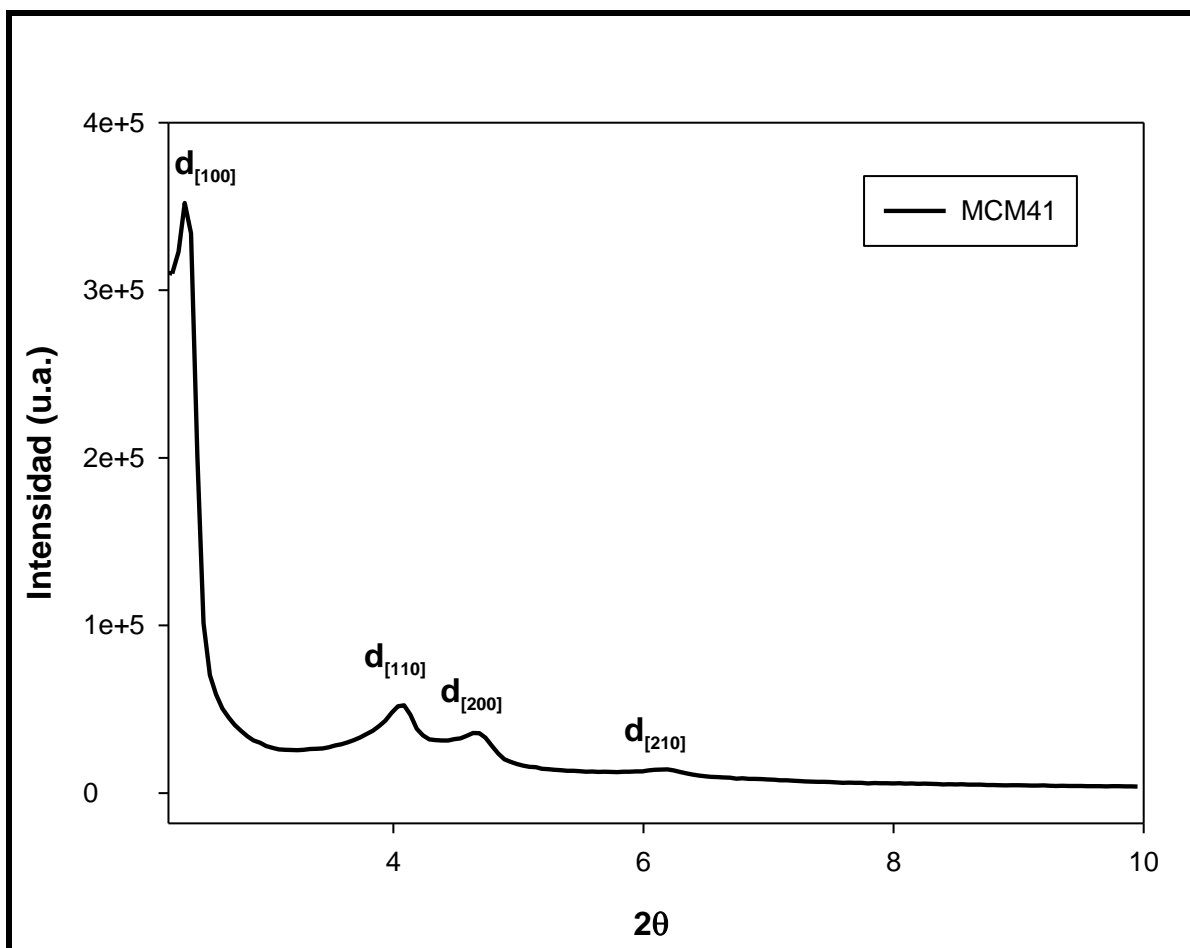


Figura 4.2. Difractograma del soporte MCM41

4.1.1.2. Efecto de la adición de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En las figuras 4.3 y 4.4 se presentan los patrones de difracción de los soportes AMS10, 25 y 50. Los picos correspondientes a la MCM41 se presentan en ángulo bajo de 0-10° en la escala 2θ , en la cual se observan señales a 2.15°, 2.21° y 2.23° para los tres soportes correspondientes al plano $d_{[100]}$, y tres pequeños picos entre 3.8° y 6° en los planos $d_{[110]}$, $d_{[200]}$, $d_{[210]}$, confirmando la presencia de una estructura hexagonal ^[57].

El efecto presentado por la adición de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la estructura de la MCM41 se hace evidente con el desplazamiento de las reflexiones $d_{[100]}$, lo cual sugiere según la ley de Bragg un aumento en la distancia interplanar. Los soportes modificados presentan

menor intensidad en los picos en comparación con la MCM41 pura. En el caso del soporte AMS10 se observa menor intensidad en comparación con los demás soportes, ya que tiene una mayor incorporación de alúmina en su estructura mesoporosa, lo que se corrobora por la baja intensidad en el plano $d_{[200]}$ y la desaparición de la señal en el plano $d_{[210]}$ alrededor de los 6° en la escala 2θ . La estructura de los soportes modificados es menos uniforme con el aumento en el contenido de alúmina ^[45]. La disminución en la intensidad y el desplazamiento en la reflexiones a ángulos bajos permite concluir que la adición de la alúmina modifica la estructura de la MCM41.

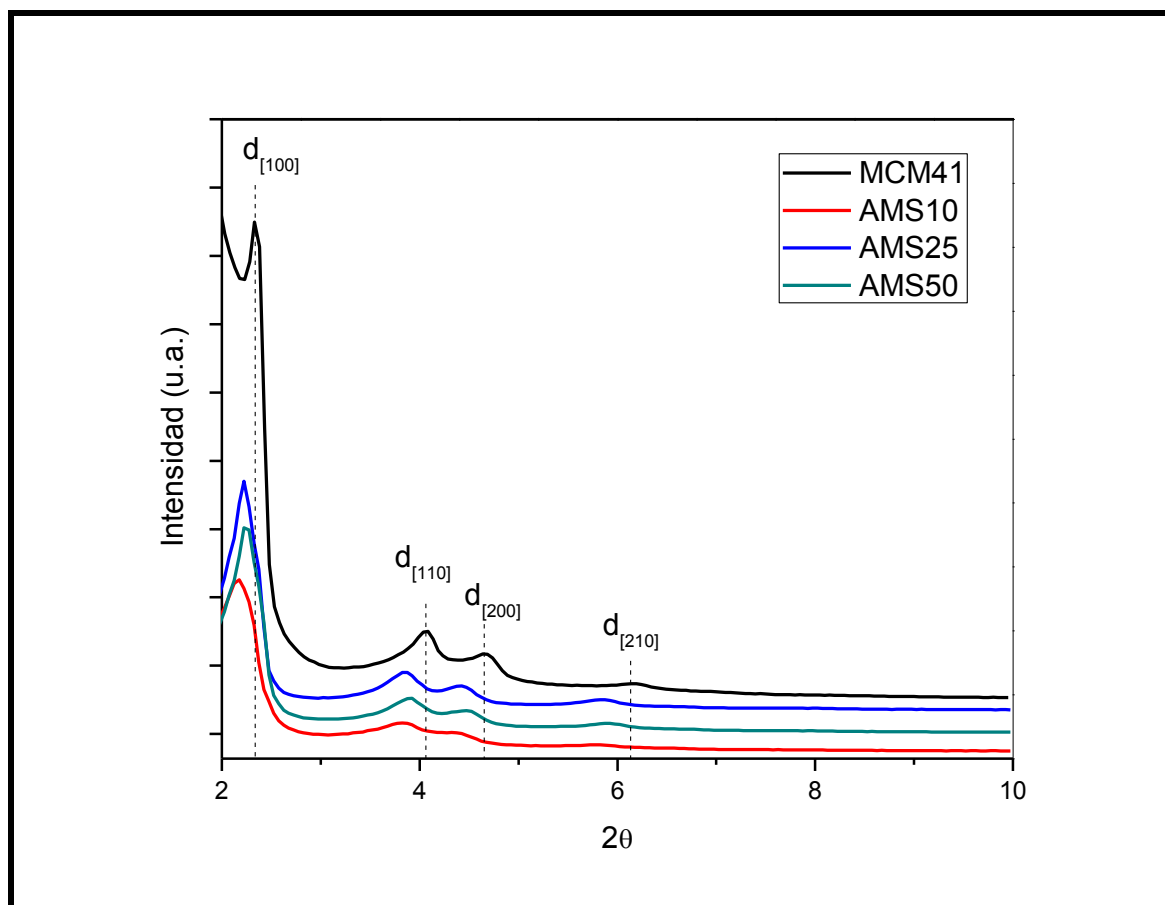


Figura 4.3. Difractograma de los soportes AMS10, 25 y 50, escala 0-10° en 2θ

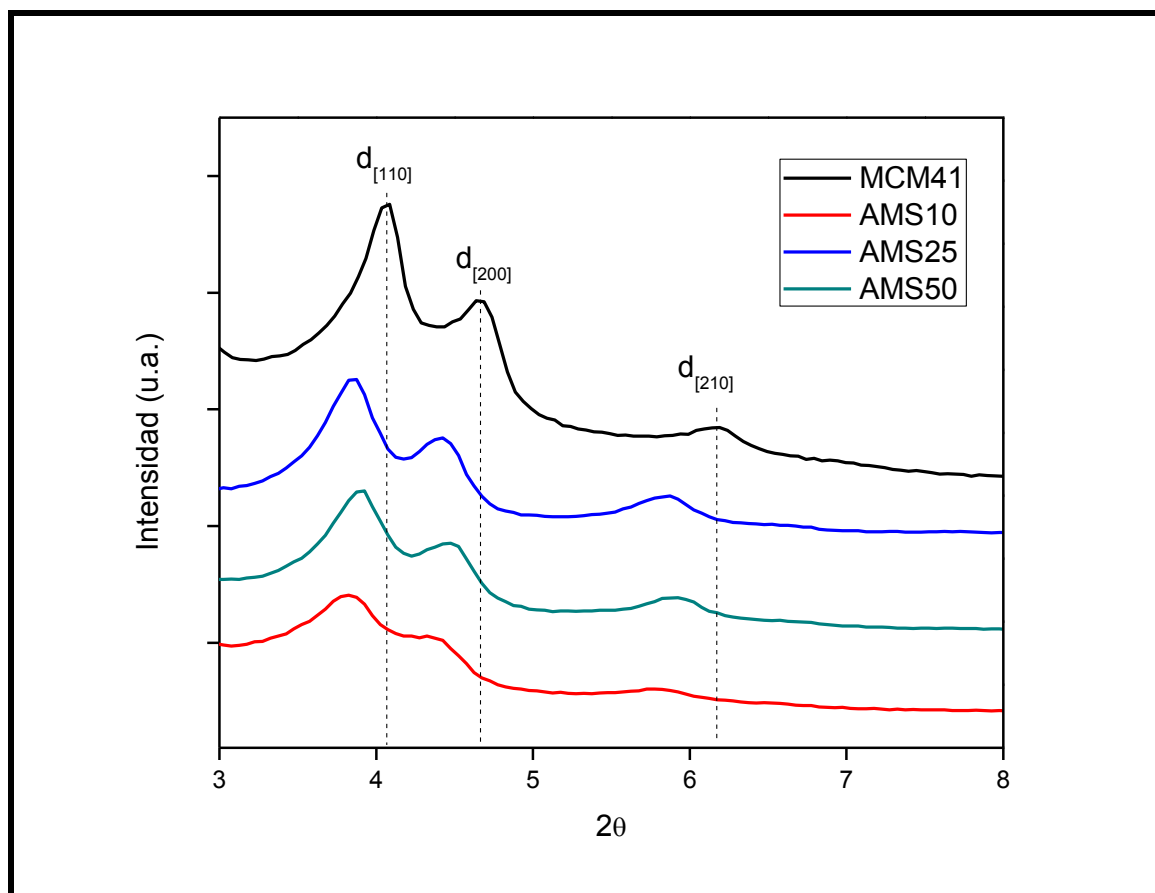


Figura 4.4. Ampliación del Difractograma de los soportes AMS10, 25 y 50, escala $0-10^\circ$ en 2θ

Con el fin de determinar el efecto cristalino que aporta la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los materiales, se presentan en las figuras 4.5 y 4.6 los patrones de difracción en la escala $10-80^\circ$ y $30-80^\circ$ en 2θ . En el difractograma se observa una banda ancha entre 15° y 30° la cual es atribuida a la MCM41. Se puede observar que el soporte AMS10 presenta la menor intensidad en esta banda ya que como se mencionó anteriormente es el soporte con la mayor cantidad de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en su estructura y por lo tanto las señales referentes a la MCM41 se hacen menos intensas al aumentar la cantidad de alúmina.

Los soportes modificados presentan una débil señal referente a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, no obstante, los soportes AMS10 y AMS25 presentan un pico en 46° y 67° , característico de la alúmina. Siendo estos picos más intensos para el soporte AMS10 y desaparecen para el

soporte AMS50. La débil intensidad en las señales se puede atribuir a la poca presencia de fases cristalinas segregadas de óxido de aluminio. Aun así se puede comprobar la presencia de la alúmina a la estructura de la MCM41 ^[58].

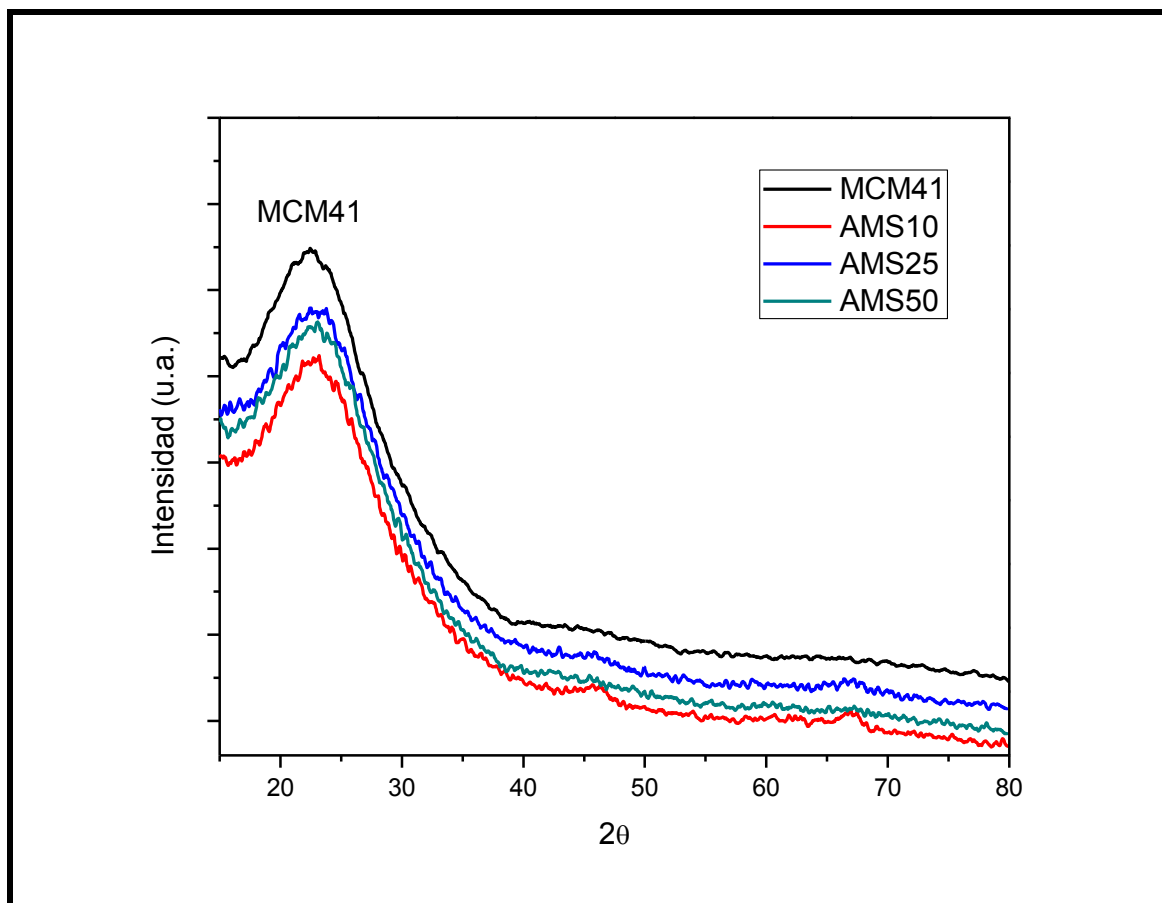


Figura 4.5. Difractograma de los soportes AMS10, 25 y 50, escala 10-80° en 2θ

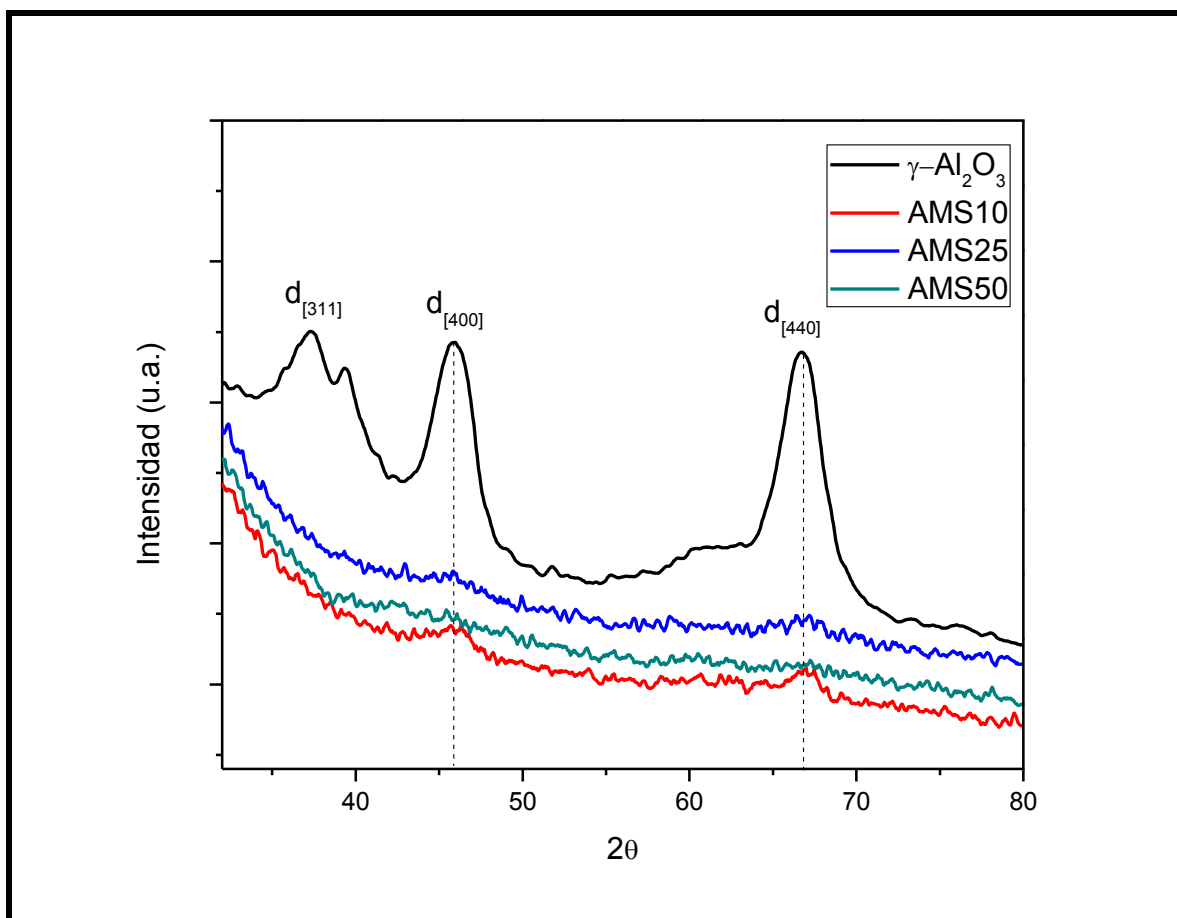


Figura 4.6. Ampliación del Difractograma de los soportes AMS10, 25 y 50, escala 30-80° en 2θ

4.1.2. Propiedades Texturales de los Soportes (Fisorción de N₂)

En la tabla 4.1 se muestran los resultados de las propiedades texturales de los soportes: γ -Al₂O₃ sol-gel, MCM41, así como los tres soportes modificados AMS10, AMS25 y AMS50. La incorporación de la alúmina a la matriz de la MCM41 resultó en una disminución del área específica y una disminución en el volumen de poro debido a la obstrucción de algunos de los poros de la MCM41 ^[58-59]. Las áreas específicas de los soportes AMS presentaron una variación en el siguiente orden: AMS25>AMS10>AMS50.

Todos los soportes presentan un diámetro de poro (Dp) menor a 500 Å lo cual, de acuerdo a la IUPAC ^[60] indica que se trata de materiales mesoporosos entre 27 y 310 Å. La alúmina presenta un mayor diámetro de poro (310 Å) mientras que la MCM41 y AMS50 presentan el menor diámetro de poro (27 Å).

Tabla 4.1 Propiedades texturales de los soportes

Soporte	Si/Al	As (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
Al ₂ O ₃	--	206	2.05	310
MCM41	--	1504	2.12	27
AMS10	10	1029	1.81	31
AMS25	25	1161	1.41	31
AMS50	50	1027	1.51	27

En la figura 4.7 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de la alúmina sol-gel, dicha isoterma es de tipo V, lo cual indica que se trata de sólidos mesoporosos con un tipo de histéresis H1. Presenta además una distribución de diámetro de poro uniforme, con un comportamiento monomodal indicando un solo tipo de poro y estructura homogénea.

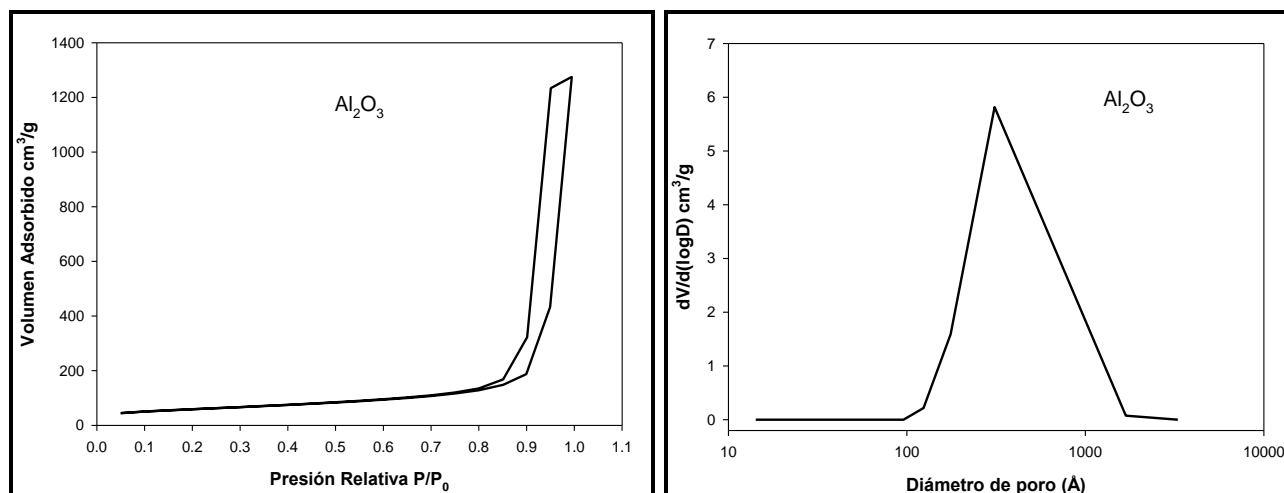


Figura 4.7. Isotherma y distribución del diámetro de poro del soporte γ - Al_2O_3

La MCM41 presenta una isoterma de adsorción-desorción tipo IV característico de sólidos mesoporosos, con una histéresis del tipo H3, este tipo de histéresis corresponde a los agregados o aglomerados de partículas que forman poros en forma de hendidura como pueden ser placas o partículas afiladas como cubos, con distribución uniforme [46,60]. La distribución del diámetro de poro es de carácter monomodal a 27 Å indicando un material mesoporoso. La isoterma de adsorción-desorción y distribución del diámetro de poro se pueden observar en la figura 4.8.

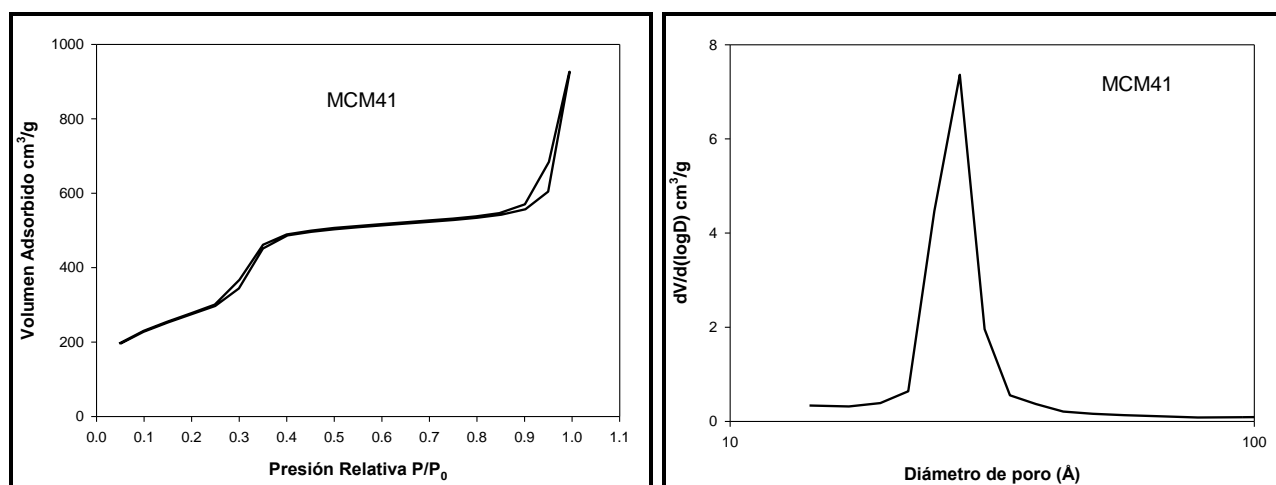


Figura 4.8. Isotherma y distribución del diámetro de poro del soporte MCM41

Las isothermas de adsorción-desorción de los soportes modificados AMS10, AMS25, AMS50, se muestran en la figura 4.9. Las isothermas de los tres soportes corresponden al igual que la MCM4 al tipo IV y una histéresis H3, presentan además una fuerte adsorción a la presión $P/P_0 = 0.45$, 0.41 y 0.41 , característico de una condensación capilar en los mesoporos. En general las isothermas indican que los tres soportes poseen una buena estructura mesoporosa ordenada y una estrecha distribución del tamaño de poro ya que tiene distribuciones uniformes variando de 27 a 31 Å [61-62].

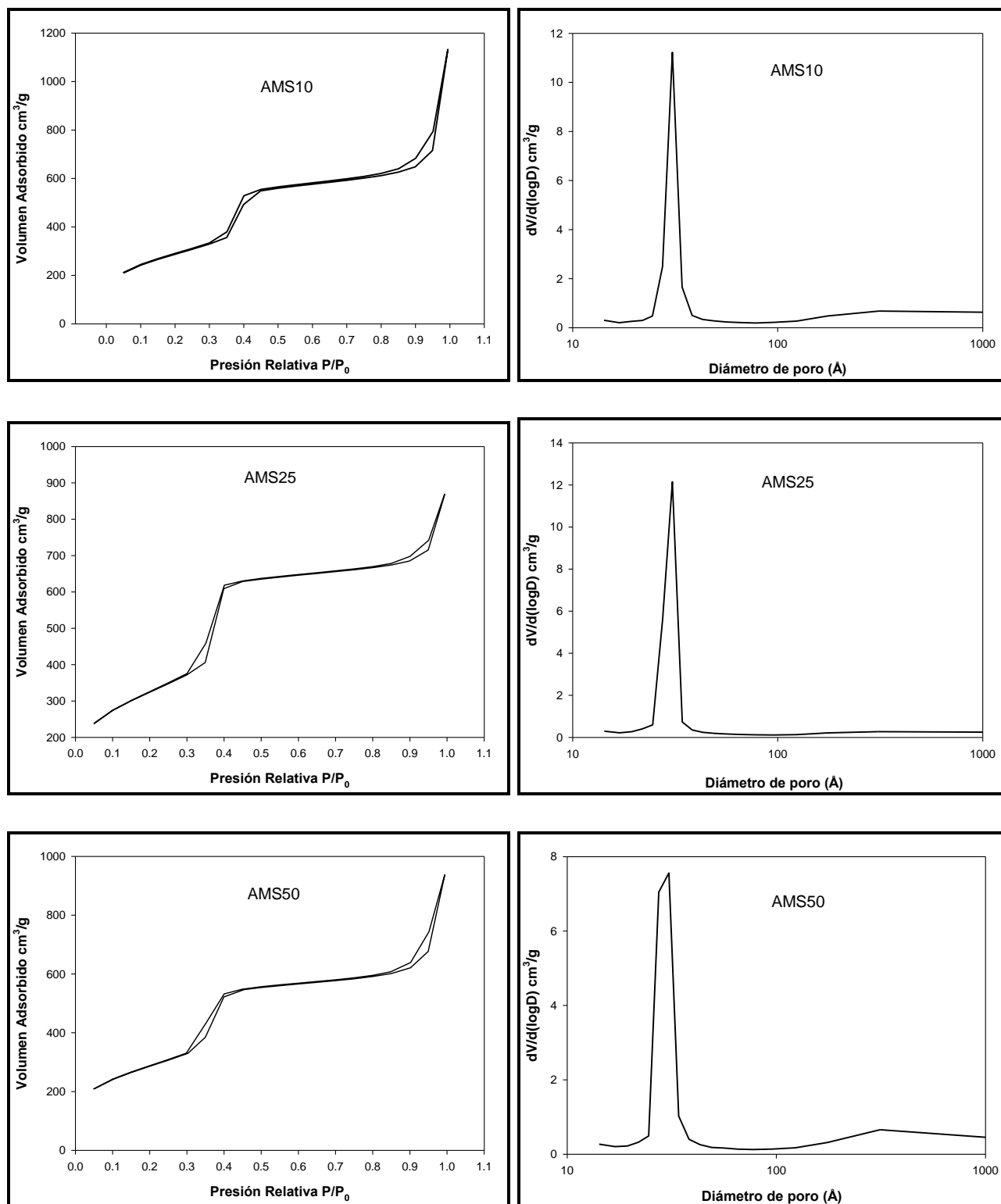


Figura 4.9. Isothermas y distribución del diámetro de poro de los soportes AMS10, AMS25, y AMS50

4.1.3. Espesor de pared (δ)

El espesor de pared se calculó con las ecuaciones 2,3 y 4 mencionadas en la sección 3.5.3. El soporte MCM41 presenta un espesor de pared de 16.5 Å. Los soportes modificados no presentan variaciones significativas en el espesor de pared, aun y con esas pequeñas diferencias se puede observar que el espesor de pared disminuye con la incorporación de la alúmina, esto para los soportes AMS10 y AMS25. Caso contrario ocurre para el soporte AMS50 el cual presenta un espesor de pared de 18.7 Å. Lo cual sugiere que si el espesor de pared aumenta la incorporación de la alúmina está dentro de las paredes del poro.

De acuerdo a los resultados de diámetro de poro en los soportes, estos aumentan al incrementar la cantidad de alúmina, mientras que el espesor de pared aumenta al incrementar el contenido de alúmina para los soportes AMS10 y AMS25. Por lo que una mayor cantidad de alúmina no necesariamente provoca que en el interior del poro de la MCM41 van a estar acomodadas las moléculas de alúmina en forma lineal, pueden estar en forma aleatoria por la incapacidad de acomodarse adecuadamente y entre menos alúmina es más probable que la incorporación de las moléculas de la alúmina sea más uniforme y ocupe los espacios vacíos interiores de la MCM41.

Tabla 4.2 Espesor de pared de los soportes

Soporte	Dp (Å)	d ₁₀₀ (Å)	a ₀ (Å)	δ (Å)
MCM41	27	38	44	16.5
AMS10	31	41	47	16.4
AMS25	31	40	46	15.1
AMS50	27	40	46	18.7

4.1.4. Grupos funcionales (FTIR)

En la alúmina sintetizada por el método sol-gel las vibraciones de los iones OH^- , y los enlaces C-H, Al-OH y Al-O se observan en la región infrarroja. Las vibraciones de tensión de los iones OH^- del agua residual y el solvente se presentan con una banda ancha en 3452 cm^{-1} , mientras que su vibración de flexión genera una banda a 1638 cm^{-1} . Una pequeña señal se observa a 2960 cm^{-1} debida en una vibración de flexión asimétrica de enlace C-H en los grupos butoxi. Bandas a los 830 y 609 probablemente producidas por vibraciones de enlace Al-O correspondiendo a iones de aluminio con simetría tetraédrica ^[50]. En la figura 4.10 se presenta el espectro de IR del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

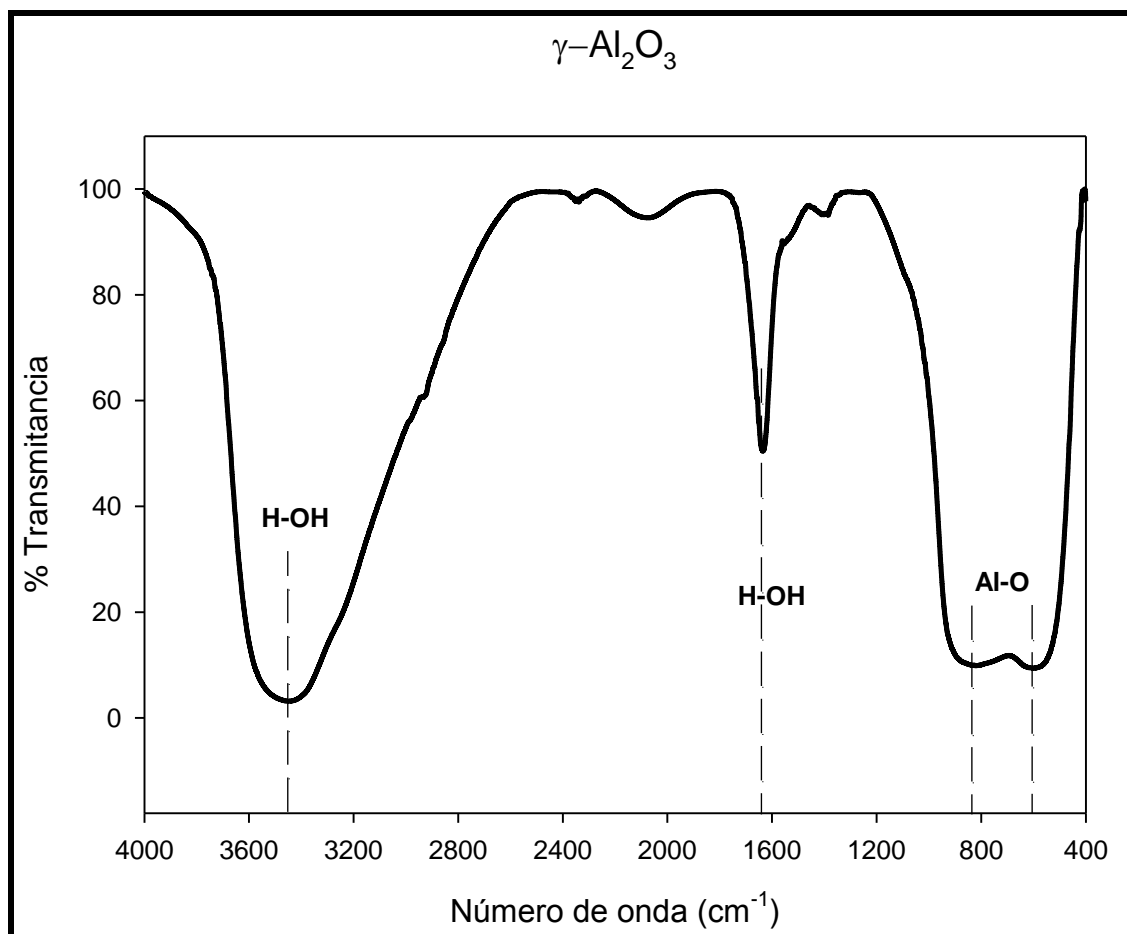


Figura 4.10. Espectro IR del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la figura 4.11 se muestra el espectro IR del soporte MCM41. La ancha banda de absorción observada entre 3700 y 3100 cm^{-1} en el espectro FTIR puede ser atribuida a los grupos silanol y a moléculas de agua adsorbidas, mientras que las vibraciones de

deformación de las moléculas adsorbidas causan bandas de absorción alrededor de 1638 cm^{-1} [62-63]. En 2926 cm^{-1} se presenta una banda de absorción correspondiente a vibraciones C-H de las moléculas del surfactante no desalojadas durante la calcinación. Una banda ancha a los 1082 cm^{-1} puede asignarse a un estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si. También se observa a los 808 y 457 cm^{-1} bandas asociadas a un estiramiento simétrico y flexión del enlace Si-O respectivamente, una banda a los 617 cm^{-1} es asociada a tetraedros de SiO_4 [64].

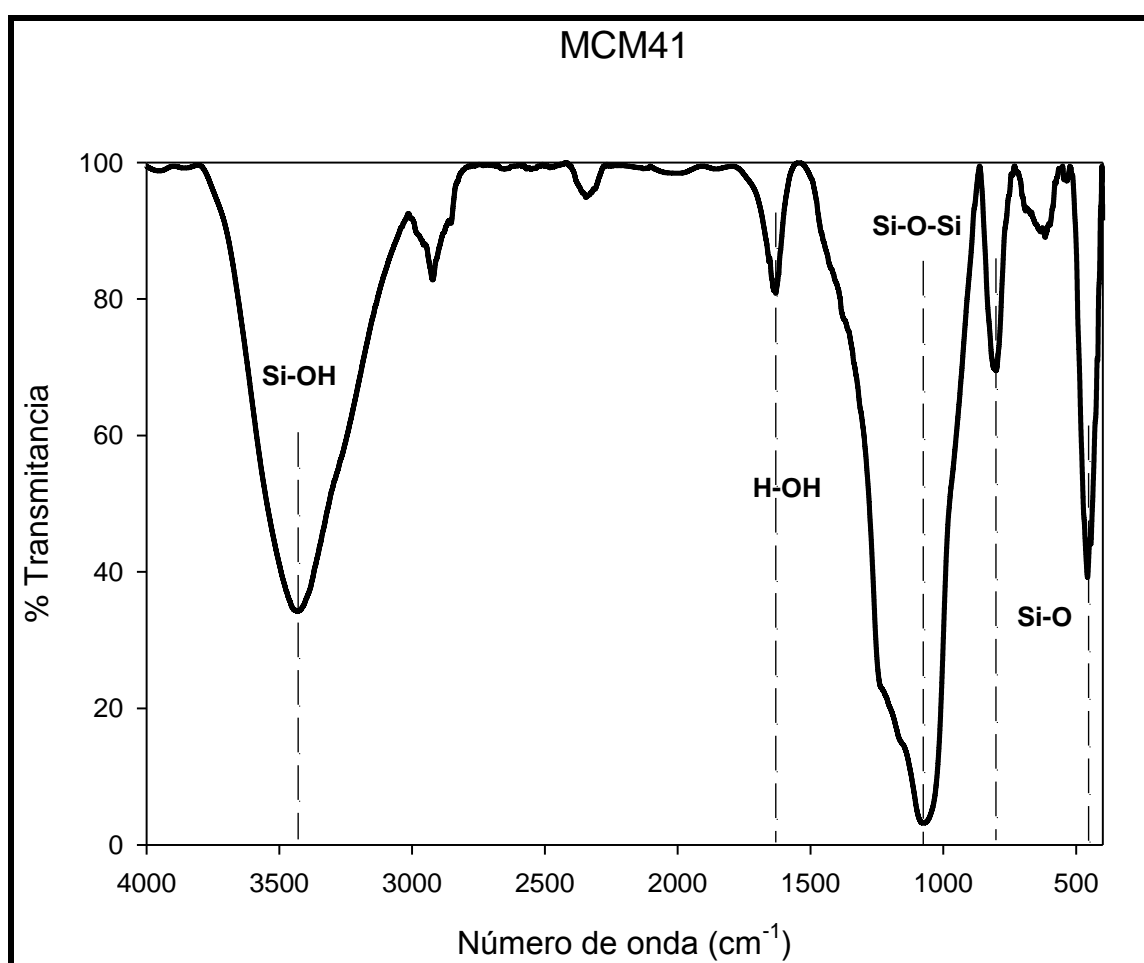


Figura 4.11. Espectro IR del soporte MCM41

4.1.4.1. Efecto de la adición de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En lo que respecta a los soportes modificados AMS10, AMS25 y AMS50, se puede observar una banda ancha de absorción entre 3700 y 3000 cm^{-1} , siendo esta banda más

intensa y pronunciada para el soporte AMS10, la cual se le atribuye a los grupos silanol (Si-OH) y a moléculas de agua adsorbidas, mientras que a 1638 cm^{-1} se presenta para los 3 soportes una banda de vibración correspondiente a la vibración de flexión del enlace OH de agua estructural ^[62-63]. Se observa también en la región entre $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ algunas señales atribuidas a modos de vibración de alargamiento C-H provenientes de la molécula de surfactante no desalojado durante la calcinación. Bandas muy pronunciadas se presentan para los 3 soportes alrededor de $1280\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ las cuales se atribuyen a un estiramiento asimétrico de grupos Si-O-Si ^[63-67]. Son observadas bandas alrededor de 967 y 953 cm^{-1} para los soportes AMS25 y AMS50 respectivamente, y una banda de menos intensidad a los 967 cm^{-1} para el soporte AMS10, las cuales se asignan a un defecto de la red y está correlacionada con la presencia de una estructura de iones tetraédricos como M-O-Si. Estudios sugieren que estas bandas pueden estar asignadas a una vibración Si-O en un grupo Si-OH de una sílice MCM41, si este es el caso, es razonable atribuir el desplazamiento al incorporar el metal a la MCM41 desplazando un grupo OH por un ion O-metal ^[65]. La banda ubicada para los tres soportes a 808 cm^{-1} corresponde a un estiramiento simétrico del enlace Si-O ^[64-67]. El efecto de la adición de la alúmina se presenta en 457 cm^{-1} , esta señal es atribuida a una flexión de grupos Al-O-Si, lo cual indica la incorporación del aluminio en la matriz de la MCM41 ^[57].

Los soportes modificados presentan los grupos característicos tanto de la MCM41 como de la alúmina, esta última se presenta dentro de la región de la huella dactilar. La presencia del enlace Al-O-Si corrobora que la alúmina forma parte de la estructura de la MCM41. En la figura 4.12 se presentan los espectros IR de los soportes modificados AMS10, AMS25 y AMS50.

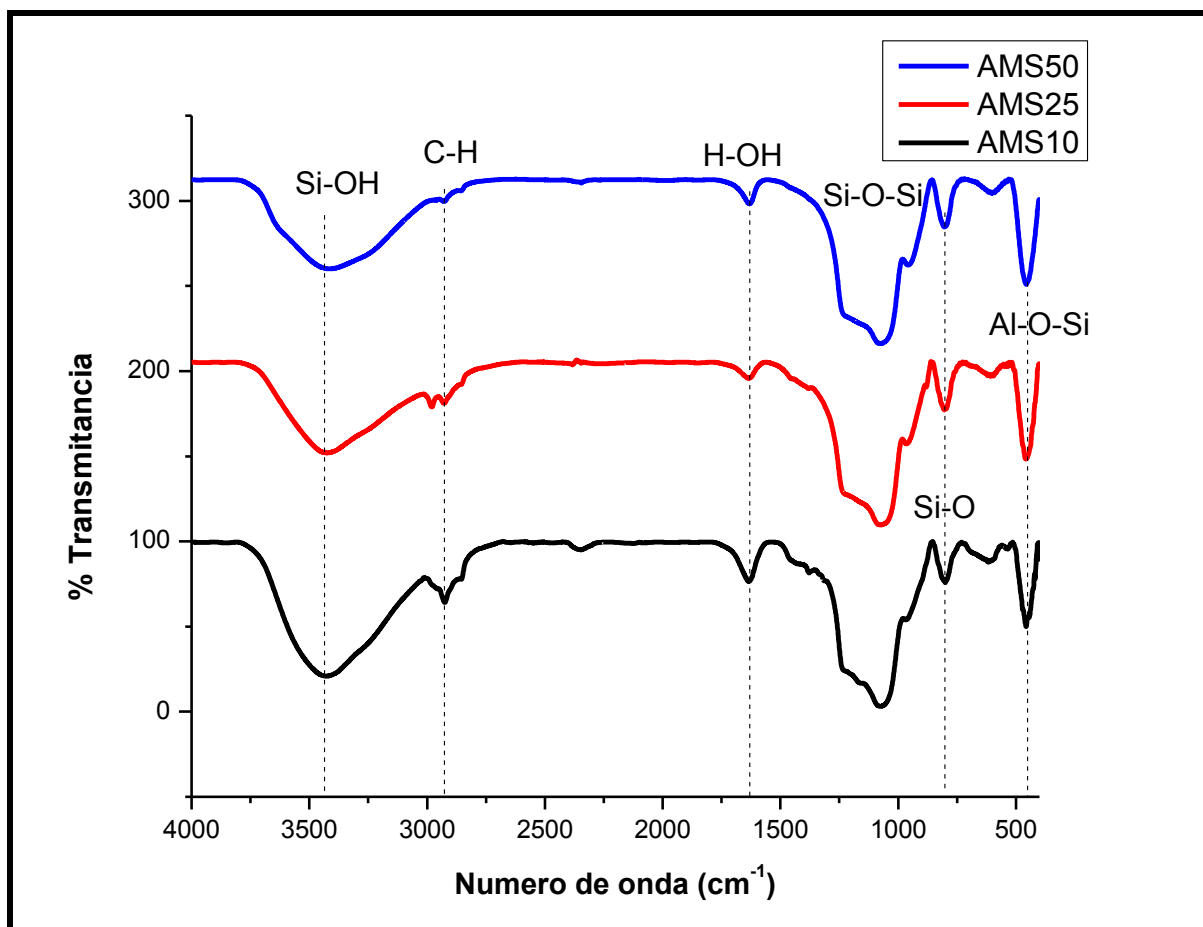


Figura 4.12. Espectros IR de los soportes AMS10, AMS25 y AMS50

4.2. Caracterización de los Catalizadores

Los catalizadores impregnados con sales de Níquel y Tungsteno en la solución de NH_4OH -agua a pH7 y pH9 se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: Fisisorción de N_2 , Espectroscopia Uv-vis y Espectroscopia Raman.

4.2.1. Propiedades Texturales de los Catalizadores (Fisisorción de N_2)

Las áreas específicas, volúmenes y diámetros de poro de los materiales formados se obtuvieron por Fisisorción de N_2 . Las propiedades texturales de los catalizadores impregnados con la solución a pH7 se muestra en la tabla 4.3.

La incorporación de los metales Ni y W a los soportes produce una disminución del área específica (As), esta disminución es congruente ya que los metales ocupan la superficie del soporte ^[66]. El catalizador NiW/ Al_2O_3 presenta una disminución de un 23% en su área específica, mientras NiW/MCM41 disminuyó en un 44%.

Los catalizadores cuyos soportes fueron modificados presentan reducciones en su área específica que van desde 46%, 74% y 39% para los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25, NiW/AMS50 respectivamente. Todos ellos presentan además disminución en su volumen y diámetro de poro.

Tabla 4.3 Propiedades Texturales de los catalizadores impregnados a pH7

Catalizador	Si/Al	As (m^2/g) Soporte	As (m^2/g) catalizador	% Disminución As	Vp (cm^3/g)	Dp (Å)
NiW/ Al_2O_3 pH7	--	206	159	23	0.85	176
NiW/MCM41 pH7	--	1504	841	44	0.91	25
NiW/AMS10 pH7	10	1029	555	46	0.89	27
NiW/AMS25 pH7	25	1161	306	74	0.30	27
NiW/AMS50 pH7	50	1027	624	39	0.69	25

Los catalizadores impregnados con la solución a pH9 se muestran en la tabla 4.4. Nuevamente se observa la disminución en sus propiedades texturales. La reducción en el área específica para los catalizadores NiW/Al₂O₃ y NiW/MCM41 fue de 46% y 65% respectivamente. Mientras que los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25 y NiW/AMS50 fue de 51%, 54% y 38%. Otro efecto de la disminución del área puede ser causado por el bloqueo de los poros del soporte al incorporar los metales ^[67].

Tabla 4.4 Propiedades Texturales de los catalizadores impregnados a pH9

Catalizador	Si/Al	As (m ² /g) Soporte	As (m ² /g) catalizador	% Disminución As	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
NiW/Al ₂ O ₃ pH9	--	206	112	46	0.57	175
NiW/MCM41 pH9	--	1504	532	65	0.63	25
NiW/AMS10 pH9	10	1029	509	51	0.82	27
NiW/AMS25 pH9	25	1161	531	54	0.48	27
NiW/AMS50 pH9	50	1027	640	38	0.76	25

Los catalizadores NiW/Al₂O₃, NiW/MCM41 impregnados a pH7 presentan mayores áreas y volúmenes de poro (Vp), con respecto a los materiales impregnados a pH9, mientras que el diámetro de poro no sufre cambio al variar el pH en la solución de impregnación. En el caso de los catalizadores NiW/AMS10, 25 y 50 ocurre algo diferente, ya que las mayores áreas y volúmenes de poro se producen a un pH9, a excepción del catalizador NiW/AMS10 el cual, la mayor área y volumen de poro se presenta a pH7. Los diámetros de poro no muestran diferencia al cambiar el pH. La impregnación por lo general se hace con un pH menor al óptimo y esto causa que la superficie del soporte esté cargada negativamente y además las sales aniónicas no pueden adsorberse en la superficie ocasionando una aglomeración de las fases metálicas ^[58].

El catalizador NiW/AMS25 a pH7 presenta una notable disminución tanto en el área específica como en el volumen de poro, lo que podría sugerir un posible colapso en la estructura.

En la figura 4.13 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores NiW/Al₂O₃ a pH7 y pH9. Después de haber impregnado las sales de níquel y tungsteno las isotermas adsorción-desorción no cambian comparándolas con las del soporte. Correspondiendo entonces a una isoterma de adsorción tipo V y una histéresis tipo H1, debido a la mesoporosidad de su estructura y una distribución de diámetro de poro uniforme, con un comportamiento monomodal indicando un solo tipo de poro y estructura homogénea.

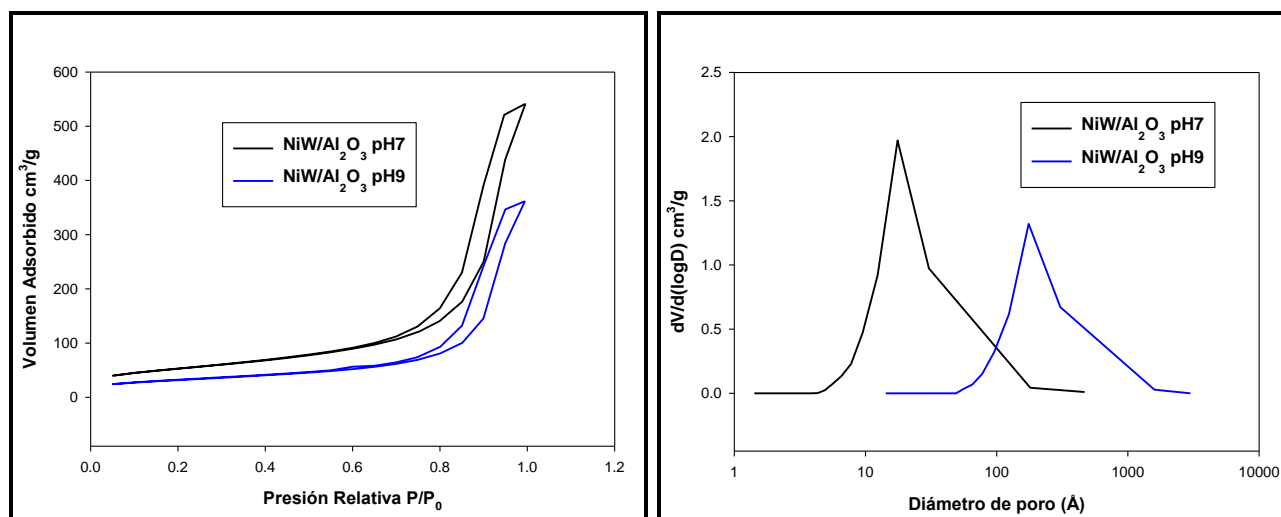


Figura 4.13. Isotermas adsorción-desorción y distribución del diámetro de poro de los catalizadores NiW/Al₂O₃ a pH7 y pH9

Las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores NiW/MCM41 pH7 y pH9 se muestran en la figura 4.14. Presentan una isoterma tipo IV con una histéresis del tipo H3^[46,60]. La distribución del tamaño de poro es de carácter monomodal. Los catalizadores no cambian sus características mesoporosas ya que conservan el tipo de histéresis e isotermas que presentan en el soporte MCM41.

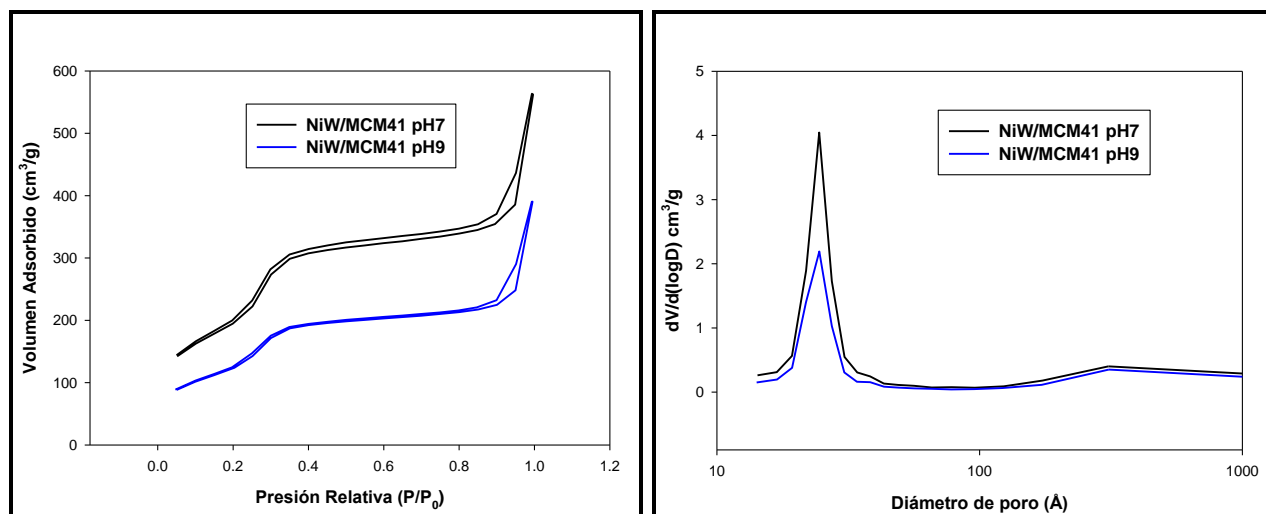


Figura 4.14. Isothermas y distribución del diámetro de poro de los catalizadores NiW/MCM4 a pH7 y pH9

En figura 4.15 se muestran las isothermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25 y NiW/AMS50 a pH7 y pH9. Todos los catalizadores presentan un isoterma tipo IV característico de solidos mesoporosos, presentan un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativamente intermedias.

El tipo de histéresis que presentan los catalizadores es de tipo H3, característico de solidos consistentes de agregados o aglomerados de partículas, este tipo de histéresis es característico de materiales del tipo zeolitas.

Estos materiales presentan distribución de poro uniforme, ya que solo mostraron un pico, indicando que el tamaño de los poros es uniforme en el interior del catalizador y además sugiere que las fases activas depositadas lograron incorporarse adecuadamente en su interior, provocando una disminución de las áreas específicas, siendo más notable esta disminución para el catalizador NiW/AMS25 pH7.

Cabe mencionar que no se alteró la isoterma ni el tipo de histéresis con respecto a los soportes correspondiente, lo cual sugiere la resistencia de las características mesoporosas al formarse el catalizador.

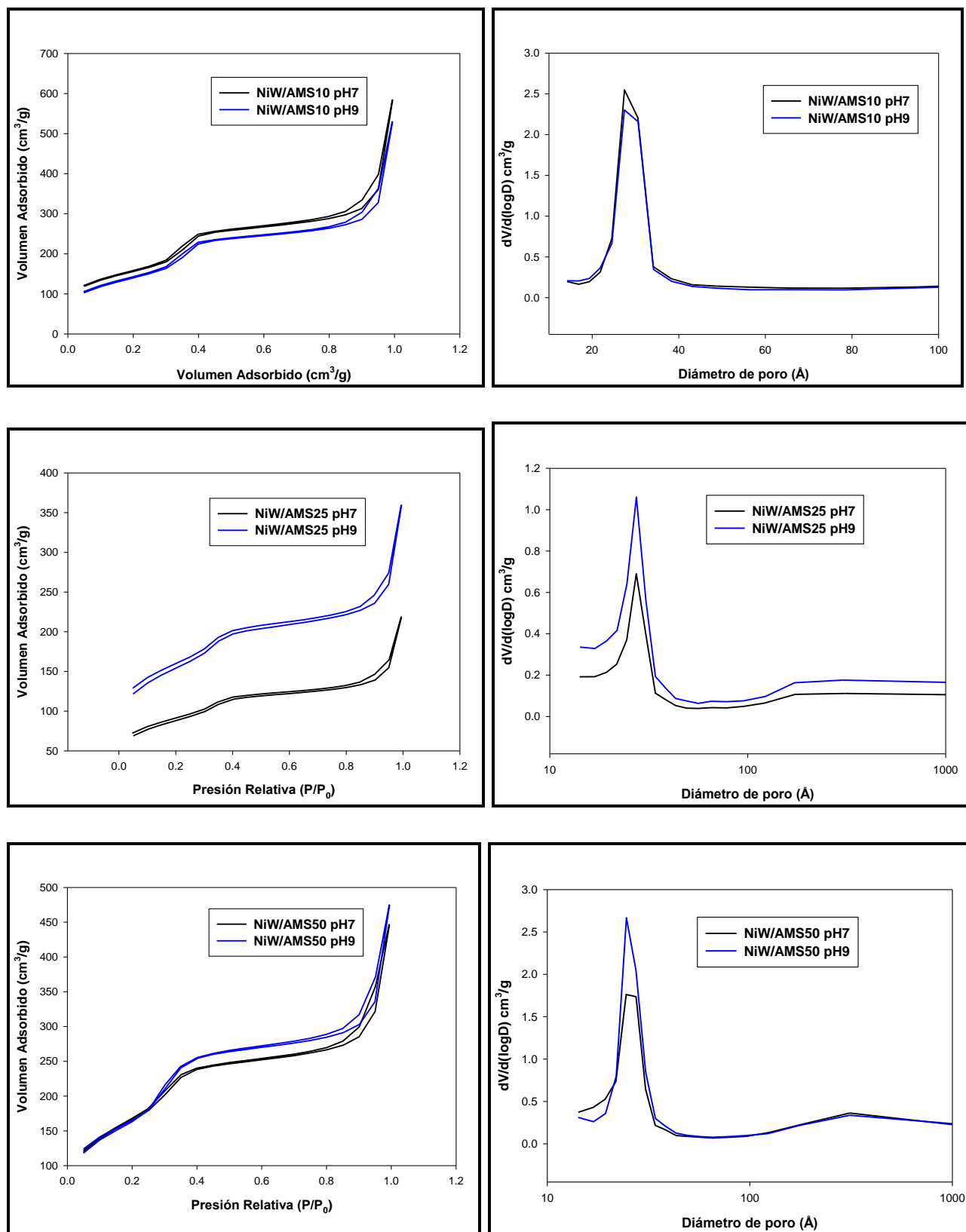


Figura 4.15. Isothermas y distribución del diámetro de poro de los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25 y NiW/AMS50 a pH7 y pH9

4.2.2. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (ERD UV-Vis)

Los espectros de reflectancia de UV-vis de los materiales fueron obtenidos en la región de 200-1100 nm. Las bandas entre 200-400 nm corresponden a las especies de óxidos de tungsteno con simetría tetraédrica Td (260-280 nm) y simetría octaédrica Oh (300-320 nm). En la región entre 500 y 1100 nm se puede determinar la simetría local para los iones de níquel tanto en su forma tetraédrica como octaédrica. Una simetría tetraédrica de Ni²⁺ puede estar asociada a una gran interacción Ni-soporte, en consecuencia estas especies de Ni²⁺ son difíciles de sulfurar y causan una disminución en la actividad.

En las figuras 4.16 y 4.17 se presenta el espectro UV-vis de los catalizadores NiW/Al₂O₃ impregnadas a pH7 y pH9 además se muestra el soporte sin la adición de los metales, el cual no presenta ninguna señal importante. En el caso del catalizador impregnado a pH7 se observa una banda a los 264 nm característica de la transferencia de carga O²⁻ → W⁶⁺ indicando que las especies de W se encuentran en coordinación tetraédrica [68-69]. El ion Ni²⁺ con simetría local tetraédrica se presenta a los 380 nm, sin embargo, esta banda puede cambiar debido a la interacción Ni-soporte o Ni-W. La presencia de Ni²⁺ tetraédrico puede estar asociada a la formación de la espinela NiAl₂O₄ [68]. Las bandas 428, 728 y 775 nm pueden asociarse a la especie Ni²⁺ de simetría octaédrica [70-71].

El catalizador NiW/Al₂O₃ a pH9 muestra a 260 nm una intensa banda atribuida a la transferencia de carga O²⁻ → W⁶⁺ indicando la presencia de especies de W de coordinación tetraédrica. En 378 nm se observa una señal la cual se puede atribuir a la formación de la espinela NiAl₂O₄ [68]. Bandas de menor intensidad a 423, 720 y 772 nm pueden asociarse a la especie Ni²⁺ de simetría octaédrica [70-73].

Diferencias en la intensidad de los picos que se presenta entre los dos catalizadores a diferente pH, estas diferencias alrededor de 260-264 nm que son atribuidas a las especies de tungsteno en coordinación octaédrica, sugieren que a mayor intensidad en la señal del espectro se forman más especies octaédricas de tungsteno, las cuales favorecen la formación de la fase activa WS₂.

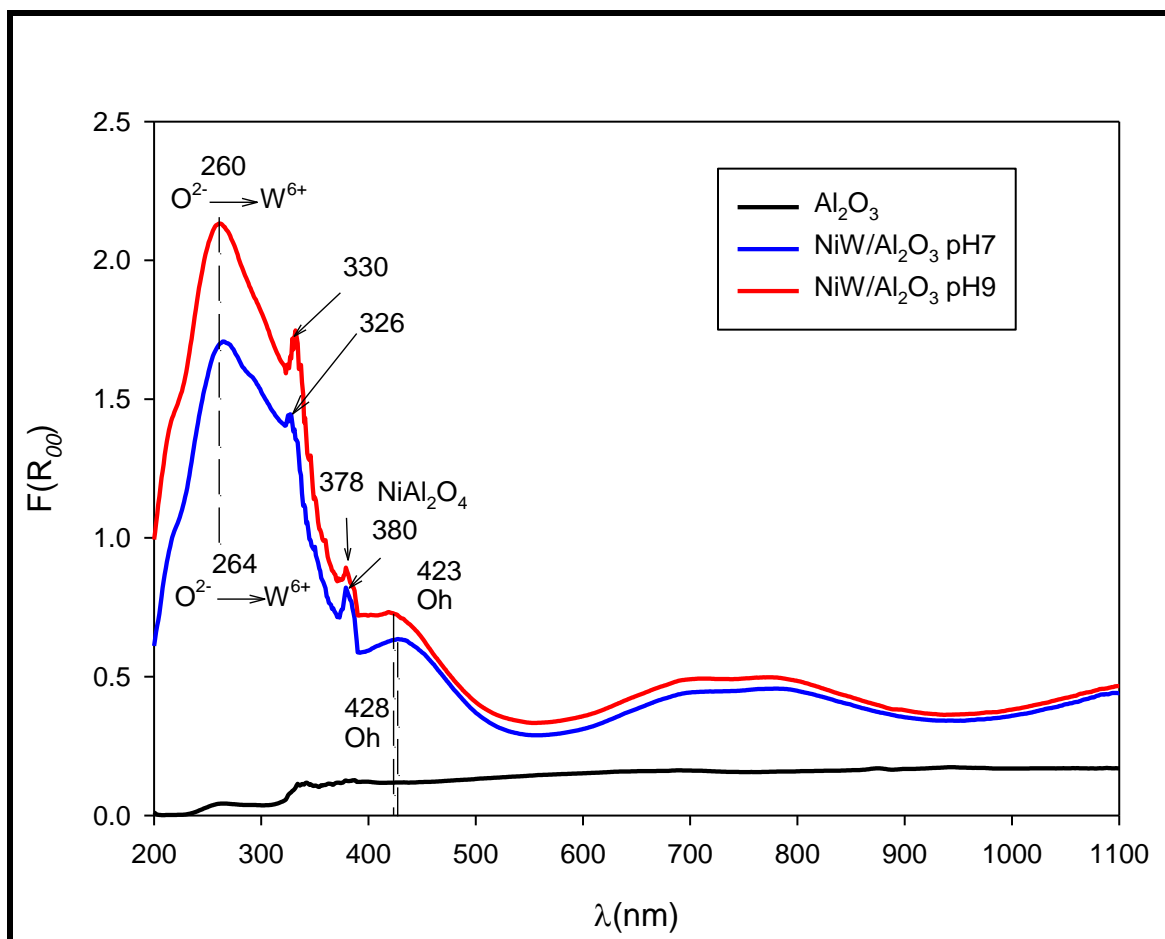


Figura 4.16. Espectros UV-vis de los catalizadores $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ impregnados a pH7 y pH9

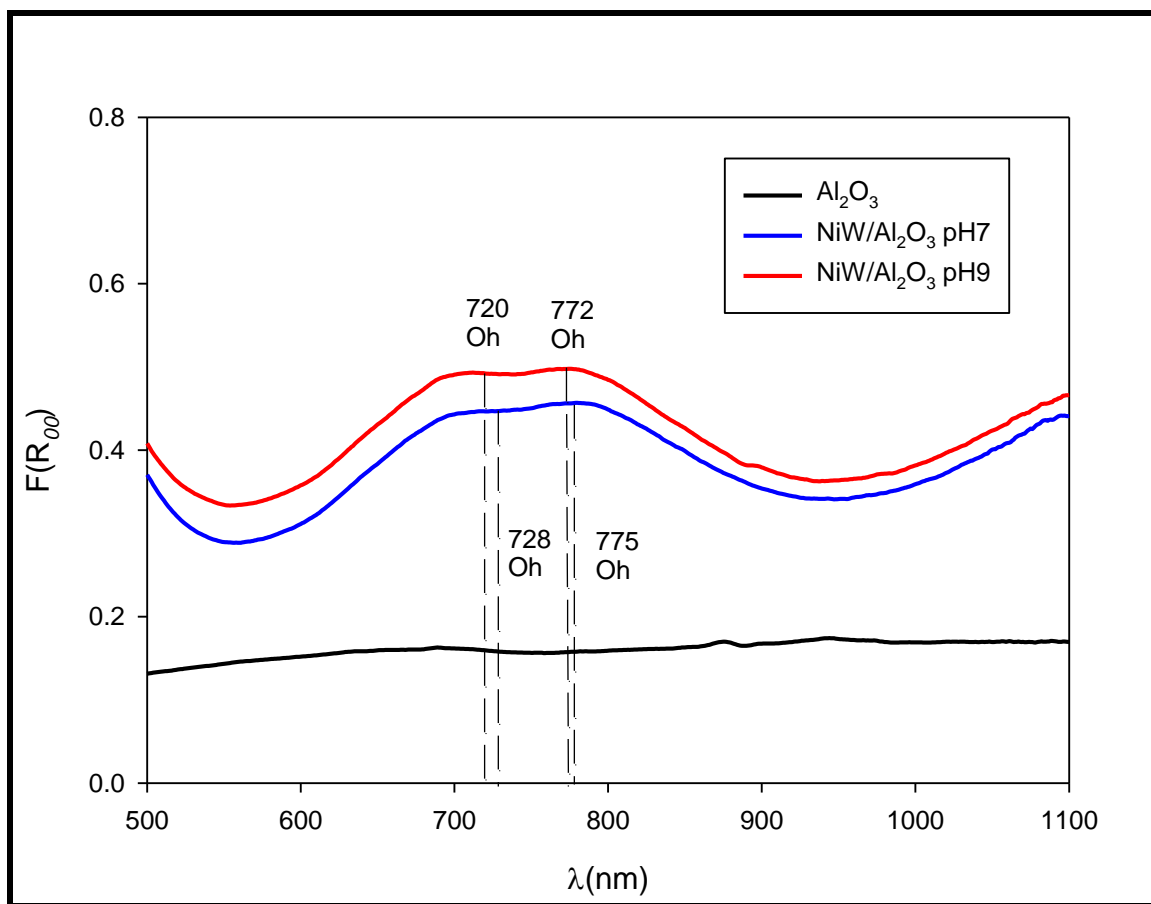


Figura 4.17. Ampliación del Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/ Al_2O_3 impregnados a pH7 y pH9

Los espectros UV-vis de los catalizadores NiW/MCM41 a pH7 y pH9 se presentan en las figuras 4.18 y 4.19. En este caso las señales de los dos catalizadores fueron parecidas ya que algunas de las bandas se presentaron a las mismas longitudes de onda, pero con diferente intensidad. Para los 2 catalizadores se observa una banda intensa a 260 nm característica de la transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ indicando la presencia de especies de W tetraédrica [68-69]. La presencia de Ni^{2+} en coordinación octaédrica tiene lugar en los catalizadores a los 732 nm.

Mientras que en el catalizador NiW/MCM41 a pH7 se observa una banda a 439 nm la cual puede asociarse a la especie Ni^{2+} de simetría octaédrica [72]. En los 794 nm se presenta el ion Ni^{2+} con simetría de distorsión octaédrica [68,74].

El catalizador NiW/MCM41 pH9 presenta una banda a 434 nm atribuida a la especie Ni^{2+} de simetría octaédrica [75]. A los 804 nm se observa una alta distorsión de Ni^{2+} con simetría octaédrica, esto debido probablemente a la estrecha interacción de Ni-W [68,74].

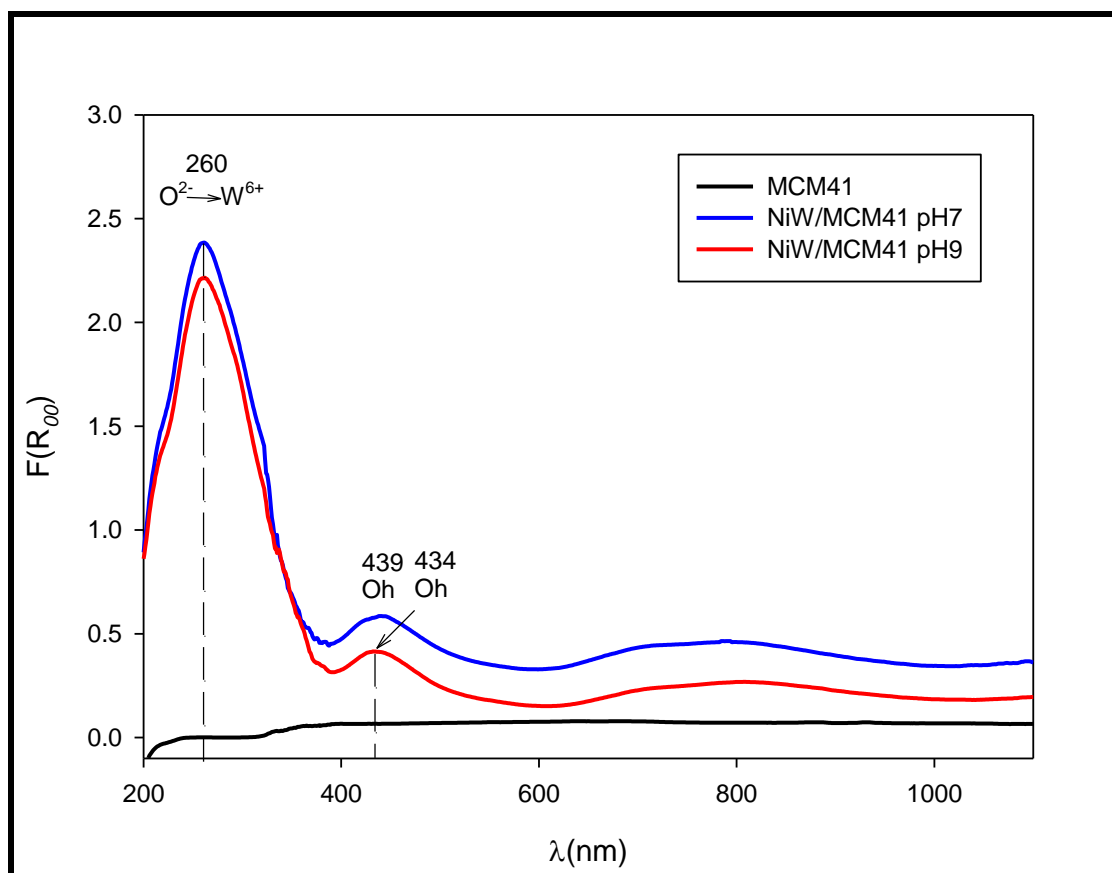


Figura 4.18. Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/MCM41 impregnados a pH7 y pH9

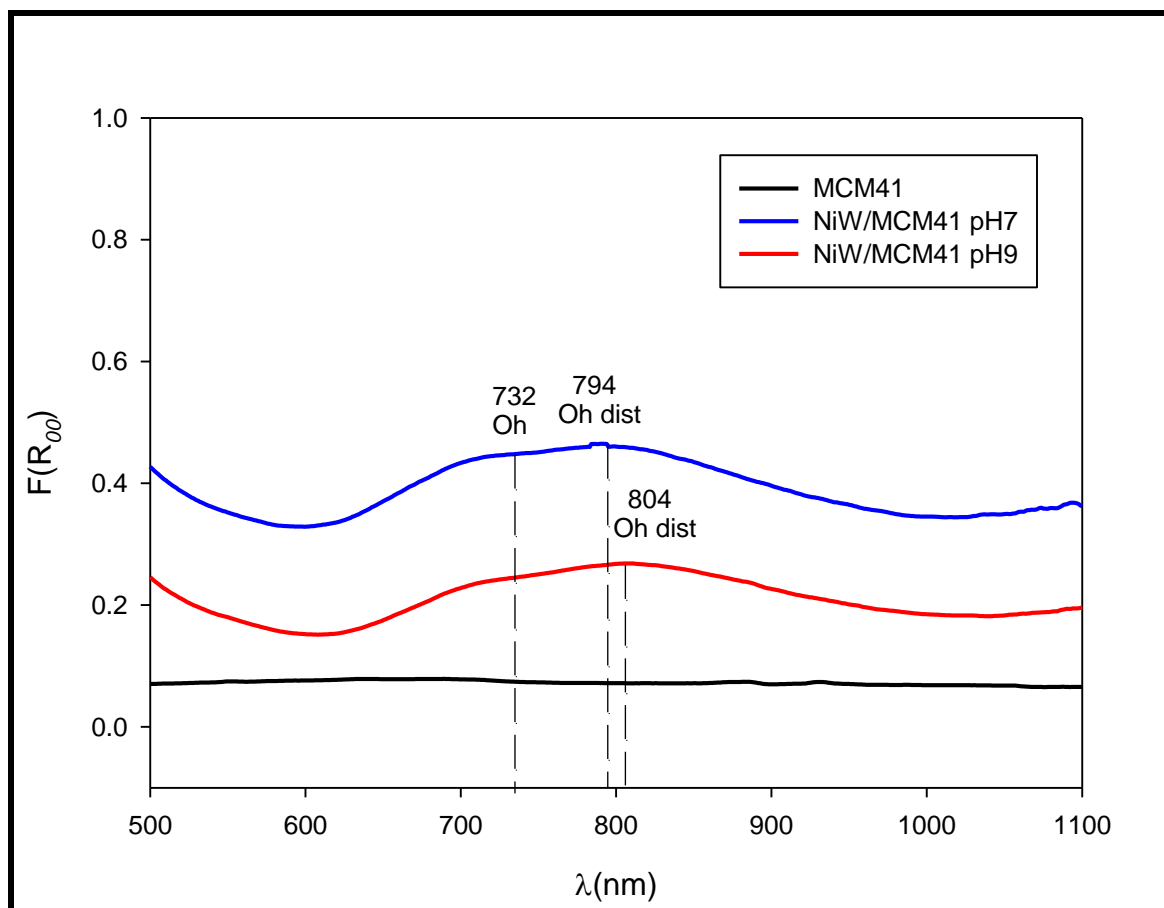


Figura 4.19. Ampliación de los Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/MCM41 impregnados a pH7 y pH9

En las figuras 4.20 y 4.21 se presentan los espectros UV-vis de los catalizadores modificados NiW/AMS10 impregnados a pH7 y pH9. En 251nm se observa la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ lo cual indica la presencia de tungsteno con simetría tetraédrica [68-69]. Se observa también una banda asociada a Ni/SiO₂ con simetría de distorsión tetraédrica en 432 nm para pH7, esta banda se desplaza a 441 nm para el catalizador impregnado a pH9 [70].

Se puede ver la presencia de la especie Ni²⁺ con simetría octaédrica a los 715 y 730 nm, [70,76] para pH7 y pH9, respectivamente. Mientras que la especie Ni²⁺ octaédrico distorsionado se observa a los 792 y 830 nm. Además se puede apreciar para el catalizador NiW/AMS10 pH9 un desplazamiento y se observa más distorsión de Ni²⁺ octaédrico para el catalizador NiW/AMS10 pH7 [68,74].

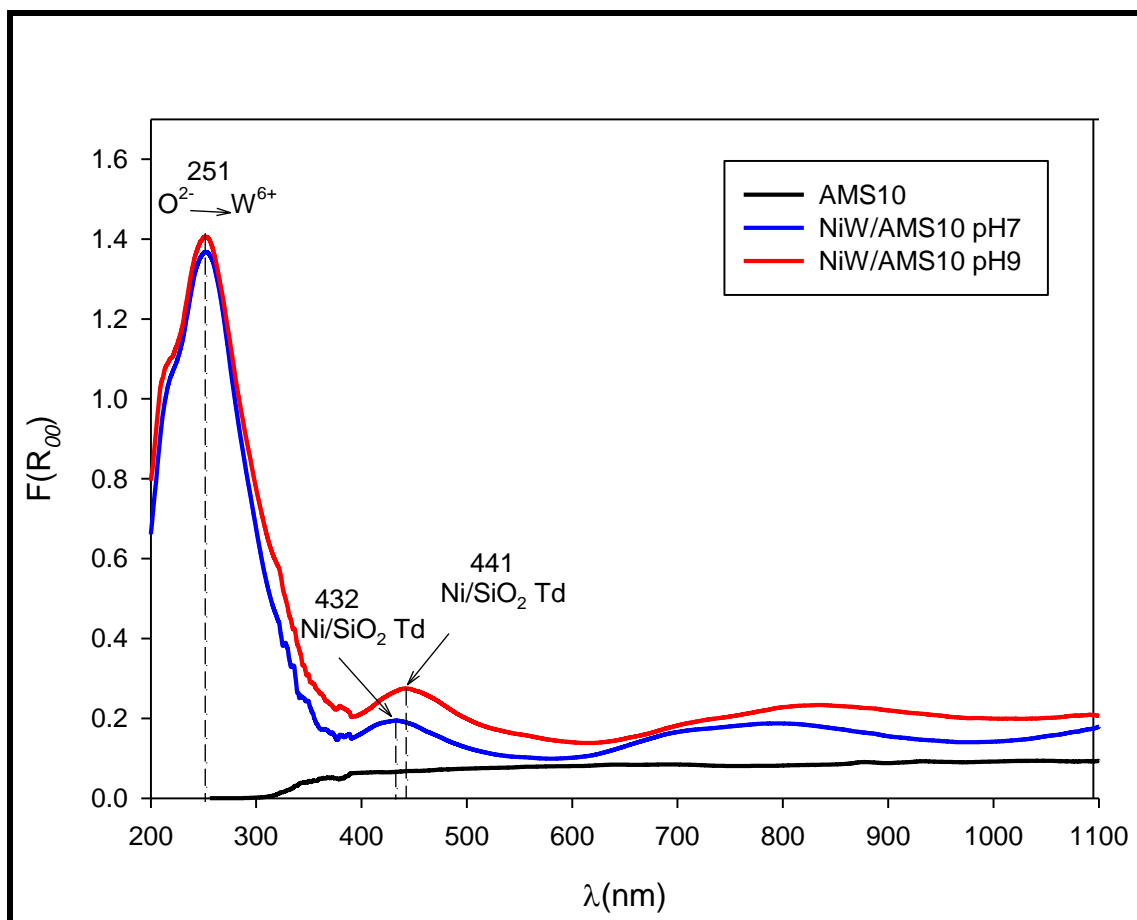


Figura 4.20. Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS10 impregnados a pH7 y pH9

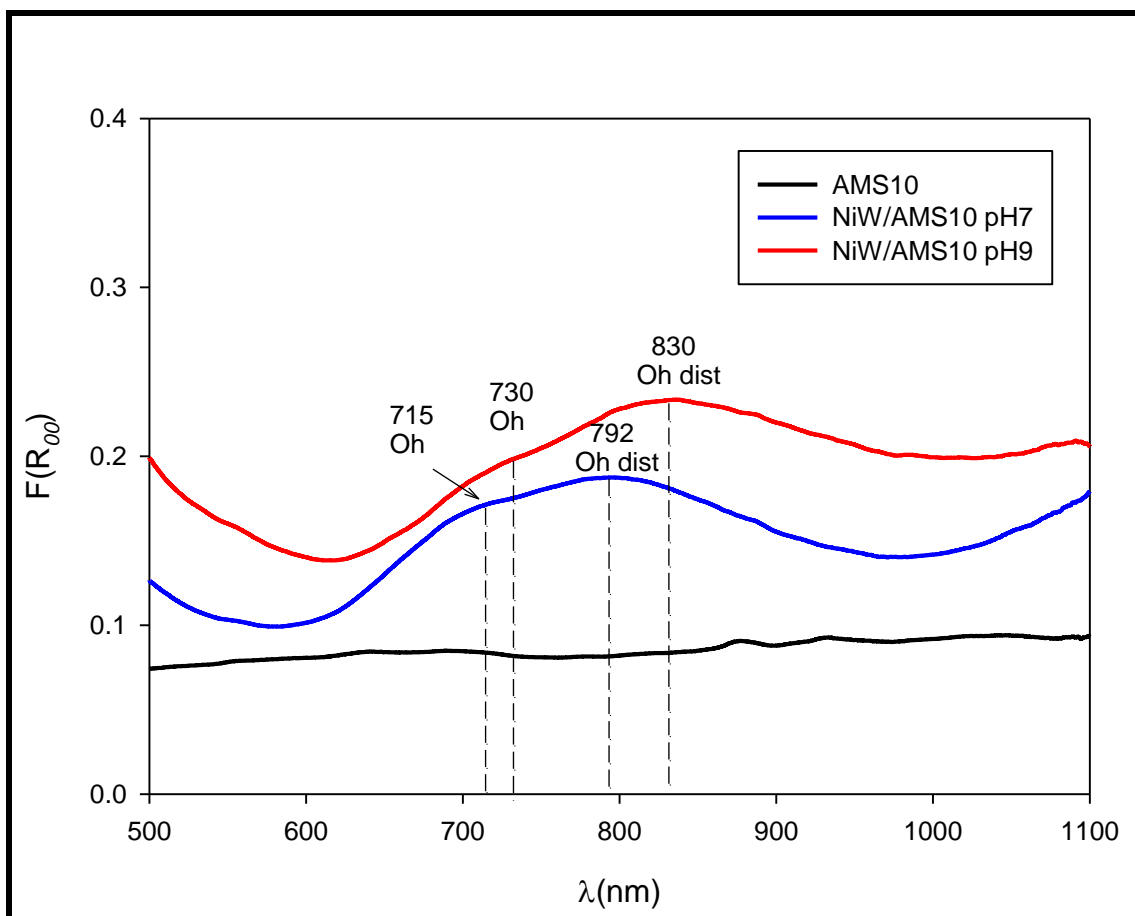


Figura 4.21. Ampliación de los Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS10 impregnados a pH7 y pH9

En las figuras 4.22 y 4.23 se muestran los espectros UV-vis de los catalizadores NiW/AMS25 impregnados a pH7 y pH9 y soporte AMS25. En 254 nm se observa una banda atribuida a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ indicando la presencia de especies de W de coordinación tetraédrica [68-69]. La presencia de níquel tetraédrico a los 378 nm puede estar asociada a la formación de la espinela $NiAl_2O_4$ [68]. La banda en los 441 nm es asociada a Ni/SiO_2 con simetría de distorsión tetraédrica [70].

En 710 nm es asociada a Ni^{2+} con simetría octaédrica. La banda a 807 y 818 nm se asocia a la especie Ni^{2+} de simetría octaédrica distorsionada, esta especie podrían estar relacionadas con la interacción Ni-W [68,73, 75].

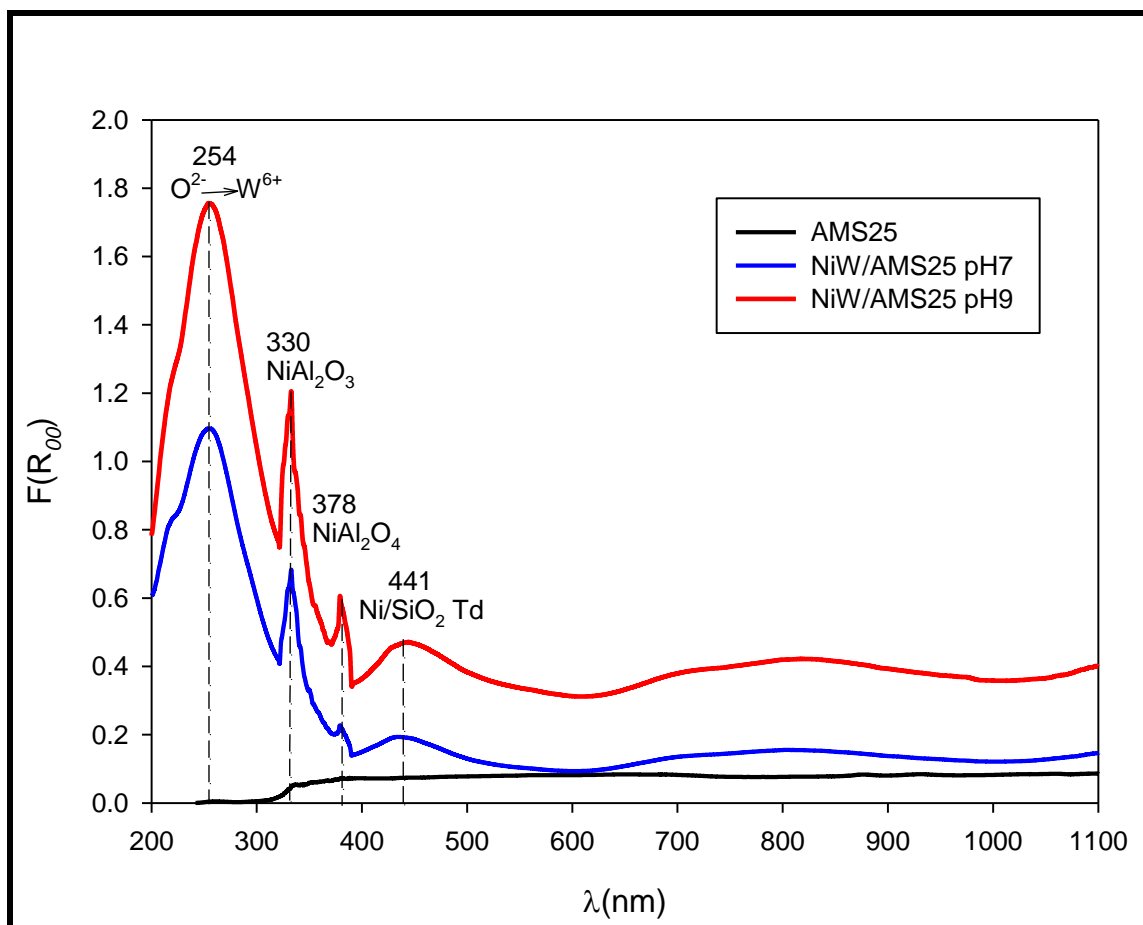


Figura 4.22. Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS25 impregnados a pH7 y pH9

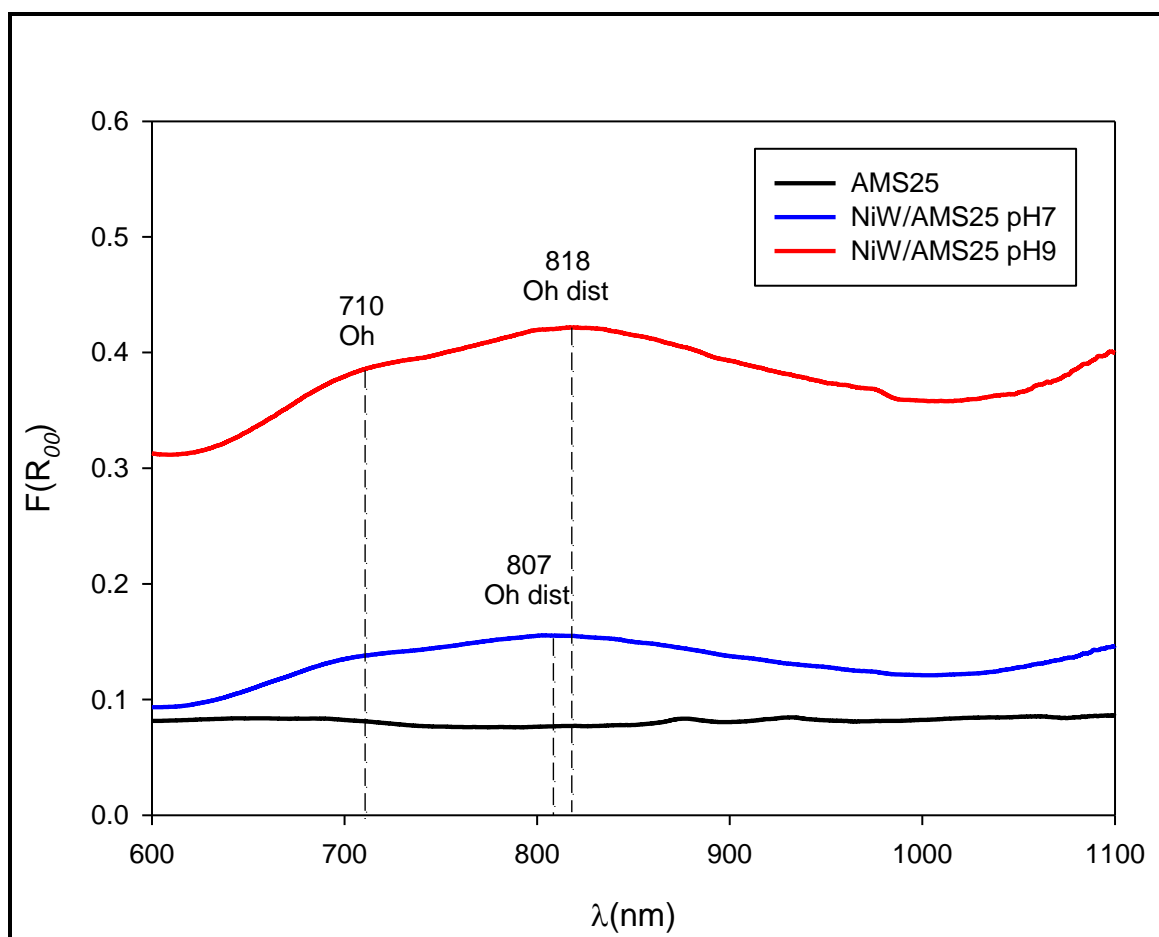


Figura 4.23. Ampliación de los Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS25 impregnados a pH7 y pH9

En las figuras 4.24 y 4.25 se presentan los espectros UV-vis de los catalizadores NiW/AMS50 impregnados a pH7 y pH9. Se observa en 255 nm y 262 nm respectivamente una banda la cual se debe a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ indicando la presencia de especies de W tetraédricas y octaédricas [68-69]. Se observa también la presencia de Ni/SiO₂ con simetría de distorsión tetraédrica [70] en los 441 para pH9 y 437 nm para pH7.

Las bandas a los 724 y 726 nm presentan la especie de Ni²⁺ de simetría Octaédrica [73]. En 804 y 820 nm se puede asociar a Ni²⁺ con simetría de distorsión octaédrica [74]. Los cambios en las posiciones y las intensidades de las bandas en los espectros pueden ser debido a las diferencias en las fuerzas de interacción entre las especies de níquel, tungsteno y el soporte.

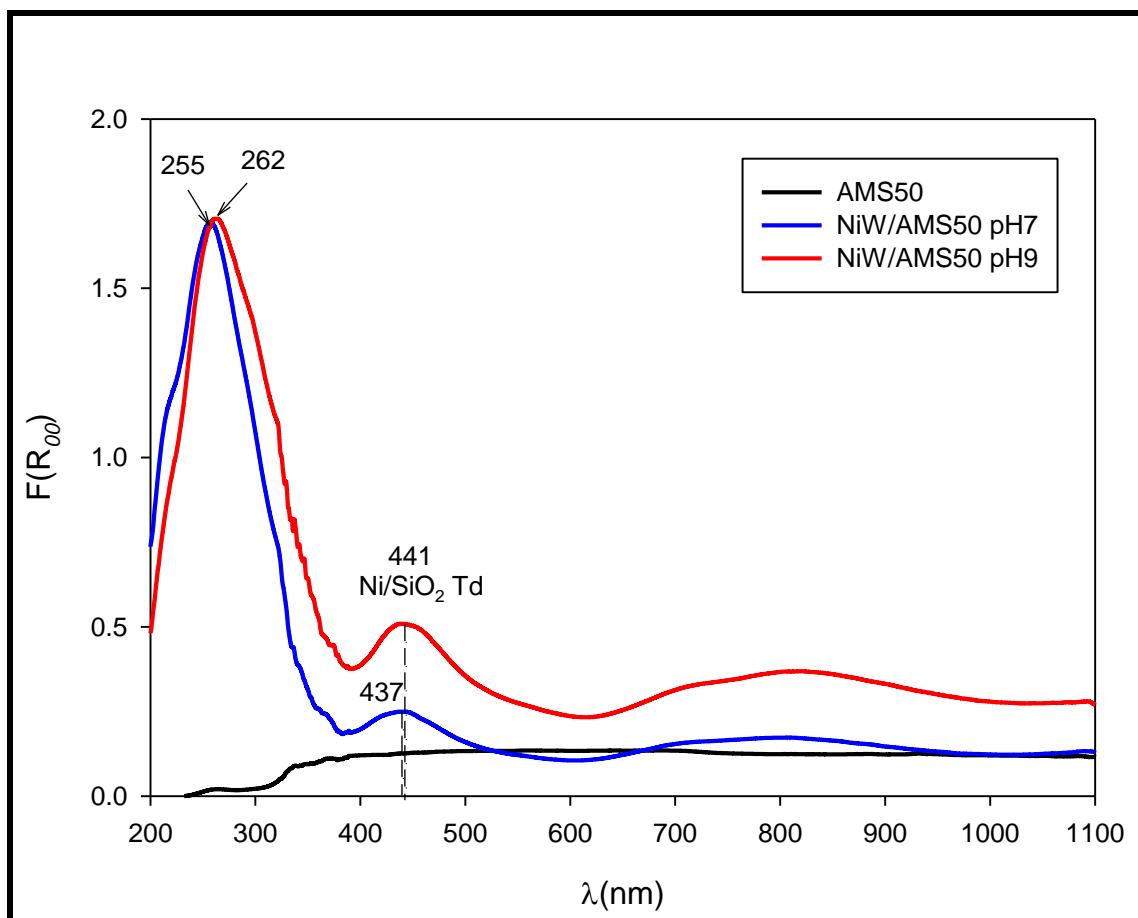


Figura 4.24. Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS50 impregnados a pH7 y pH9

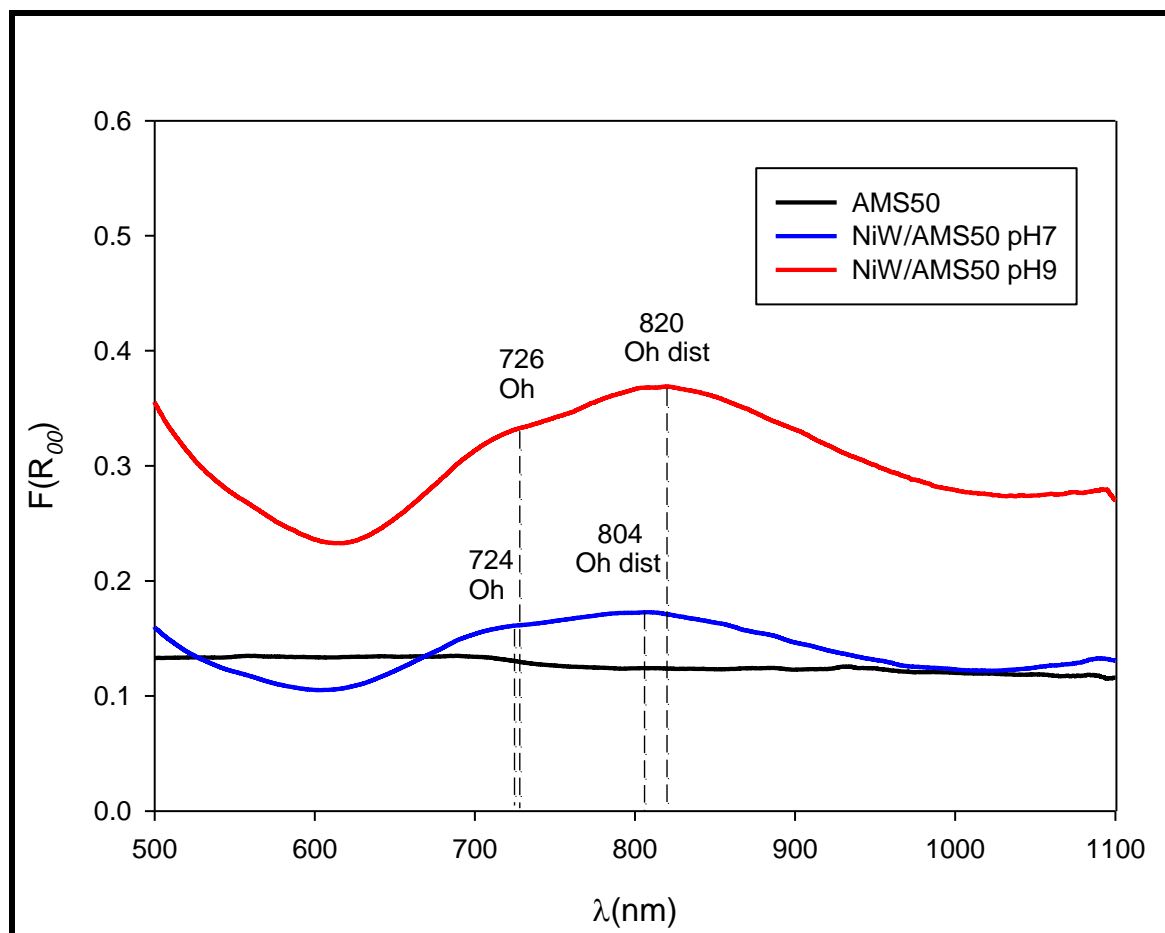


Figura 4.25. Ampliación de los Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS50 impregnados a pH7 y pH9

Los espectros UV-vis de los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25, NiW/AMS50, impregnados a pH7 se presentan en la figura 4.26. En el espectro se puede observar la presencia de especies de W tetraédricas y octaédricas las cuales están presentes en los 3 catalizadores. Además de presentar Ni/SiO₂ con simetría de distorsión tetraédrica lo que indica una interacción del níquel con el soporte. En los tres catalizadores se puede observar la presencia de Ni²⁺ con simetría octaédrica y octaédrica distorsionada. El catalizador NiW/AMS25 presenta además un pico a los 378 nm atribuido a Ni²⁺ en coordinación tetraédrica el cual no está presente en los otros catalizadores.

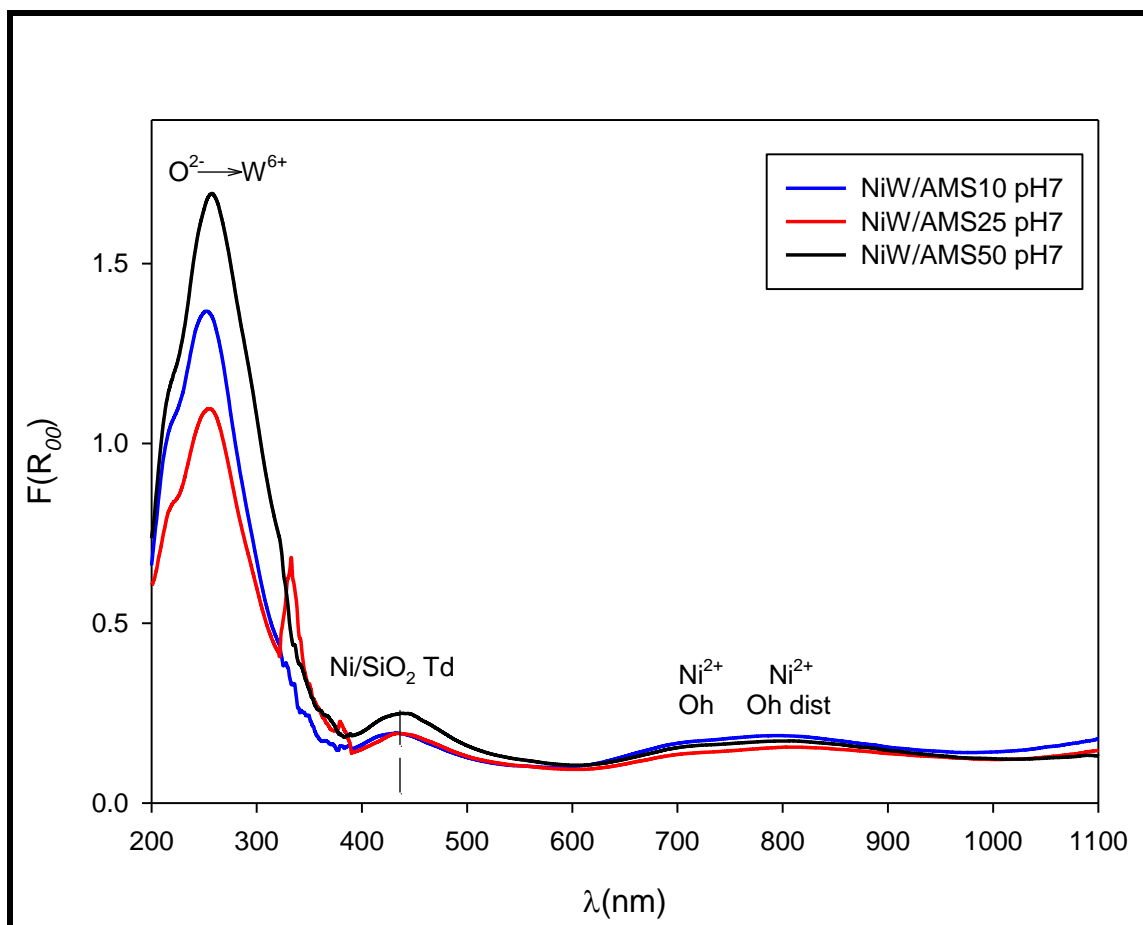


Figura 4.26. Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25, NiW/AMS50 impregnados a pH7

Los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25, NiW/AMS50, impregnados a pH9 se muestran en la figura 4.27. Al igual que los catalizadores impregnados a pH7 se observa la presencia de las especies de tungsteno, Ni/SiO_2 con simetría de distorsión tetraédrica, y Ni^{2+} con simetría tanto octaédrica como octaédrica distorsionada, se vuelve a presentar en el catalizador NiW/AMS25 un pico a 378 nm atribuido a níquel tetraédrico. En el caso de los catalizadores a pH9 se observa una mayor distorsión del níquel octaédrico en comparación con la que se presenta con los catalizadores a pH7.

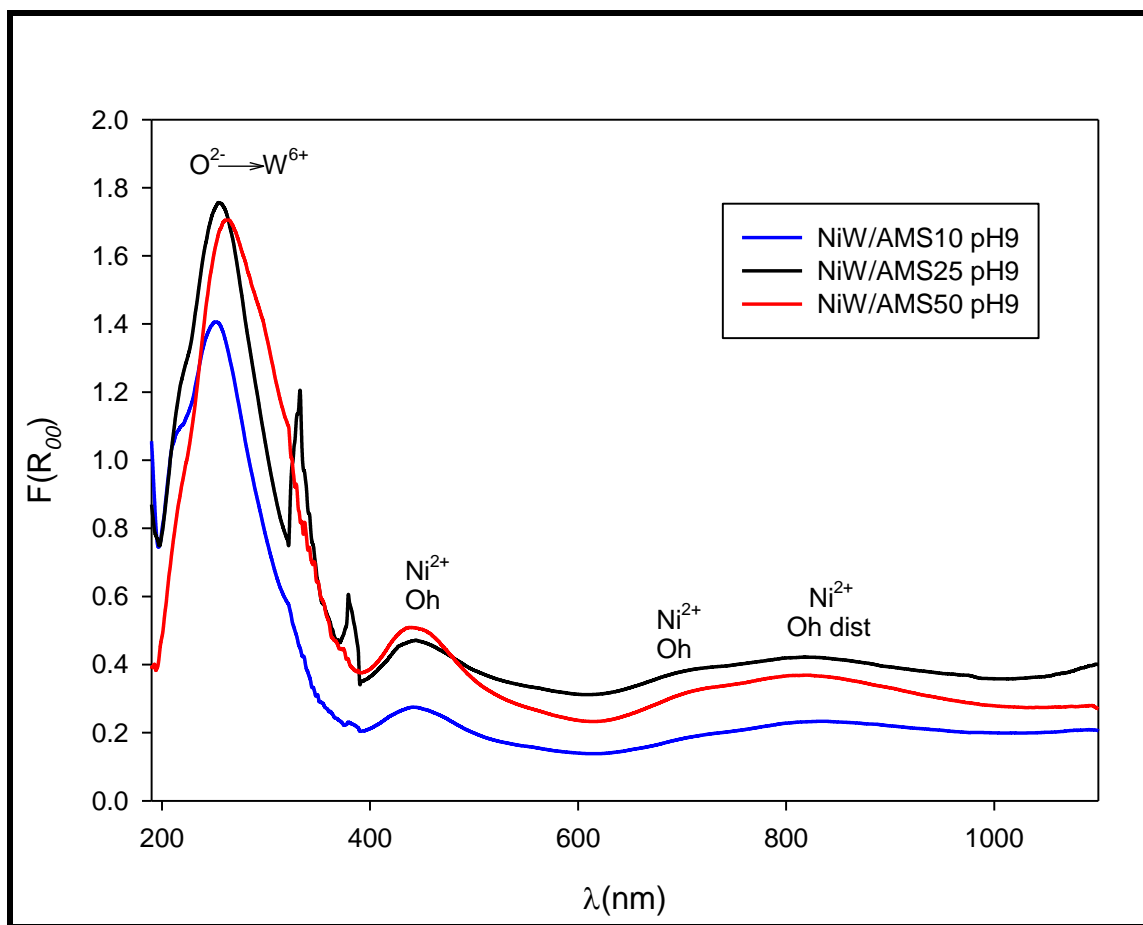


Figura 4.27. Espectros de UV-vis de los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25, NiW/AMS50 impregnados a pH9

4.2.3. Espectroscopia Raman

Los enlaces W=O y O=W=O especies de monotungstatos y politungstatos son precursoras de laminillas y multilaminillas de NiWS y WS, fases azufradas las cuales favorecen las rutas de hidrogenación y desulfuración respectivamente. Por otro lado la formación de aglomerados de WO₃ son difíciles de sulfurar y por lo tanto no presenta actividad.

En la Figura 4.28 se presenta el espectro Raman de los catalizador NiW/Al₂O₃ impregnados a pH7 y pH9. Para el catalizador a pH7 un pico a los 789 y 776 cm⁻¹ atribuido a la vibración simétrica de los enlaces W⁶⁺- O (modos de estiramiento O-W-O) [77]. El catalizador NiW/Al₂O₃ pH9 presenta un pico a los 994 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento W=O de la especie polimérica W₁₀O₃₂⁻⁴ [77].

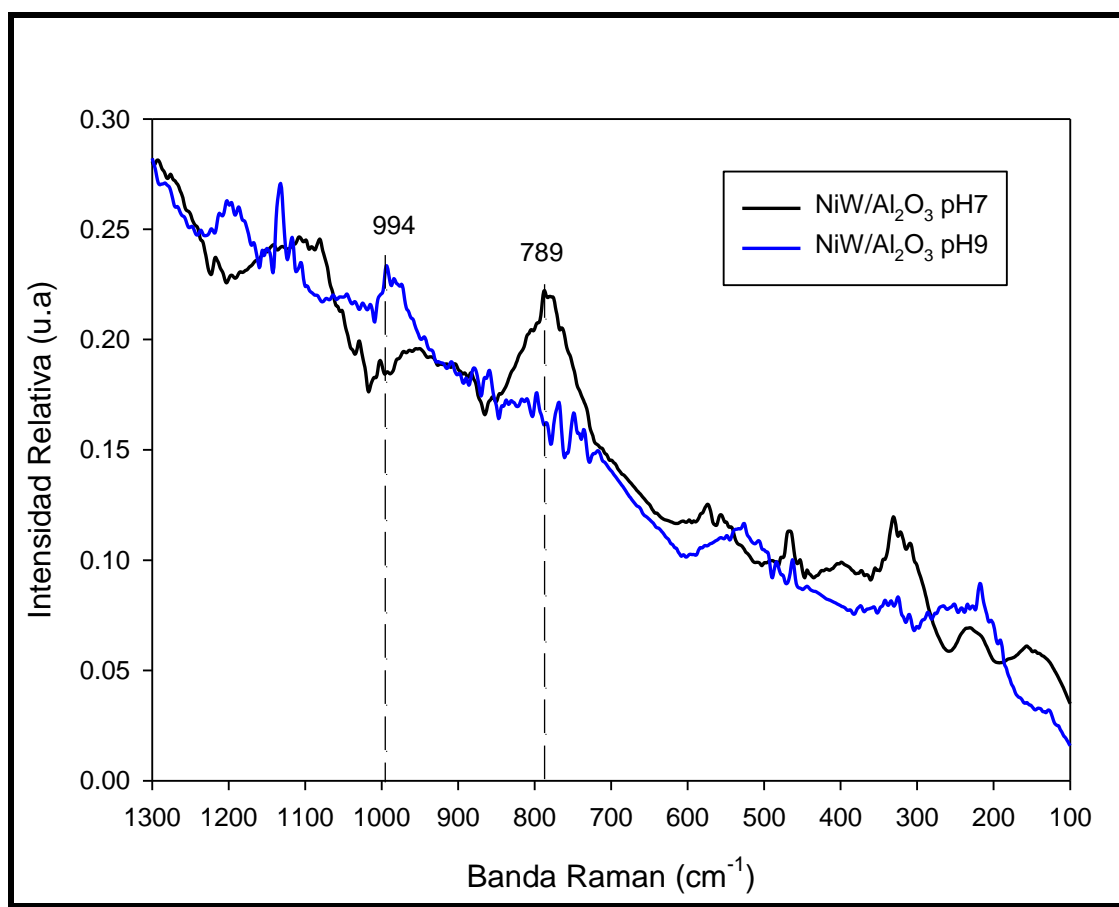


Figura 4.28. Espectros Raman de los catalizadores NiW/Al₂O₃ impregnados a pH7 y pH9

En la figura 4.29 se presenta los espectros Raman de los catalizadores NiW/MCM41 impregnados a pH7 y pH9. Para el catalizador a pH7 se presenta una banda a 957 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico W=O de la especie $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ [77-78]. Mientras que el catalizador NiW/MCM41 pH9 presenta una banda a los 930 característica del estiramiento simétrico W=O correspondiente a la especie monomérica WO_4^{2-} [77].

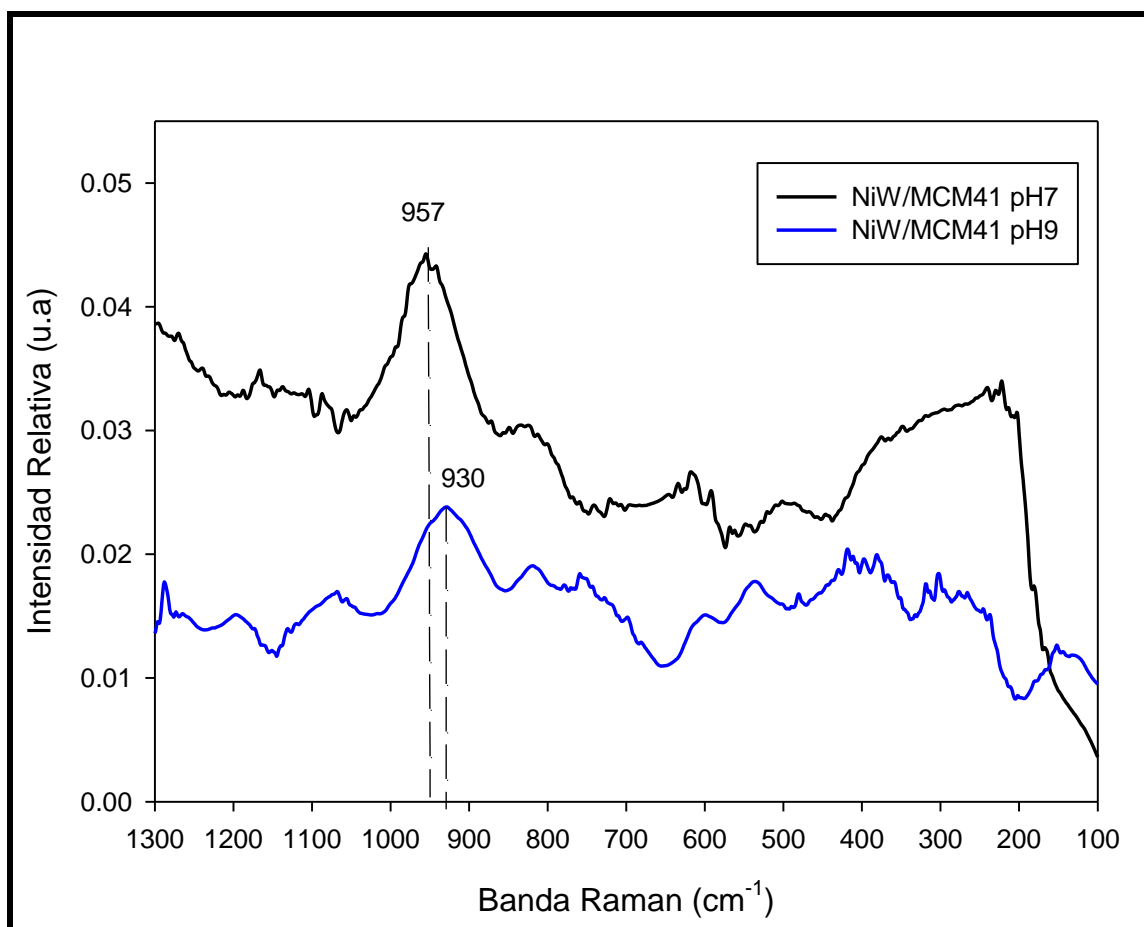


Figura 4.29. Espectros Raman de los catalizadores NiW/MCM41 impregnados a pH7 y pH9

Los espectros Raman de los catalizadores NiW/AMS10 a pH7 y pH9 se muestran en la figura 4.30. Se observa un poco intenso a 970 cm^{-1} derivado las vibraciones de un estiramiento simétrico del enlace terminal W=O de las especies octaédricas de politungstato [79]. Esta señal es característica de especies de politungstato bien dispersas [80] ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$). El pico a 960 corresponde al modo de estiramiento de átomos de

oxígeno terminal W=O que están presentes en superficies agrupadas ^[81] de la especie $[W_{12}O_{41}]^{10-}$.

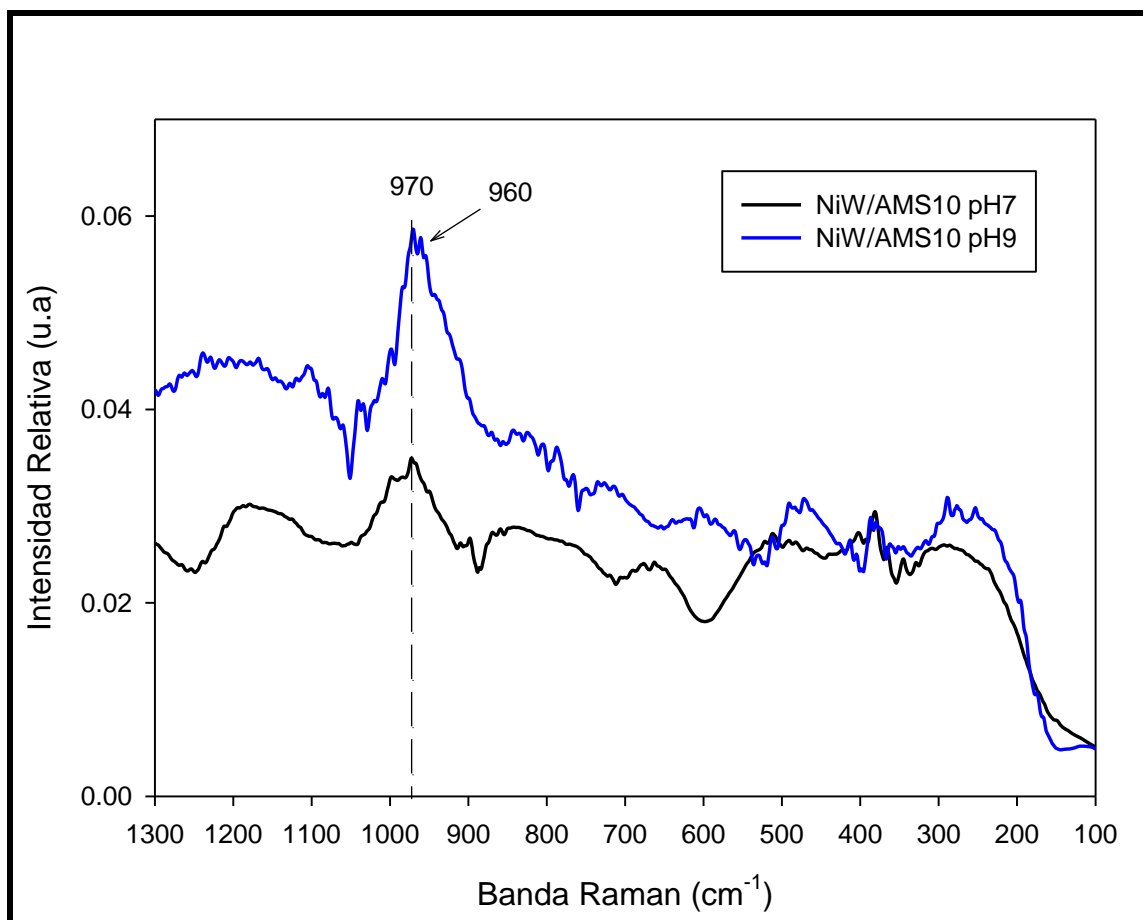


Figura 4.30. Espectros Raman de los catalizadores NiW/AMS10 impregnados a pH7 y pH9

En la figura 4.31 se muestran los espectros raman de los catalizadores NiW/AMS25 impregnados a pH7 y pH9. En 960 cm^{-1} se presenta en el catalizador NiW/AMS25 pH7 un pico característico al modo de estiramiento terminal W=O de la especie $[W_{12}O_{41}]^{10-}$ ^[76]. El catalizador NiW/AMS25 pH9 presenta un pico a 962 correspondiente al estiramiento asimétrico W=O de la especie $[W_{12}O_{41}]^{10-}$ ^[77-78].

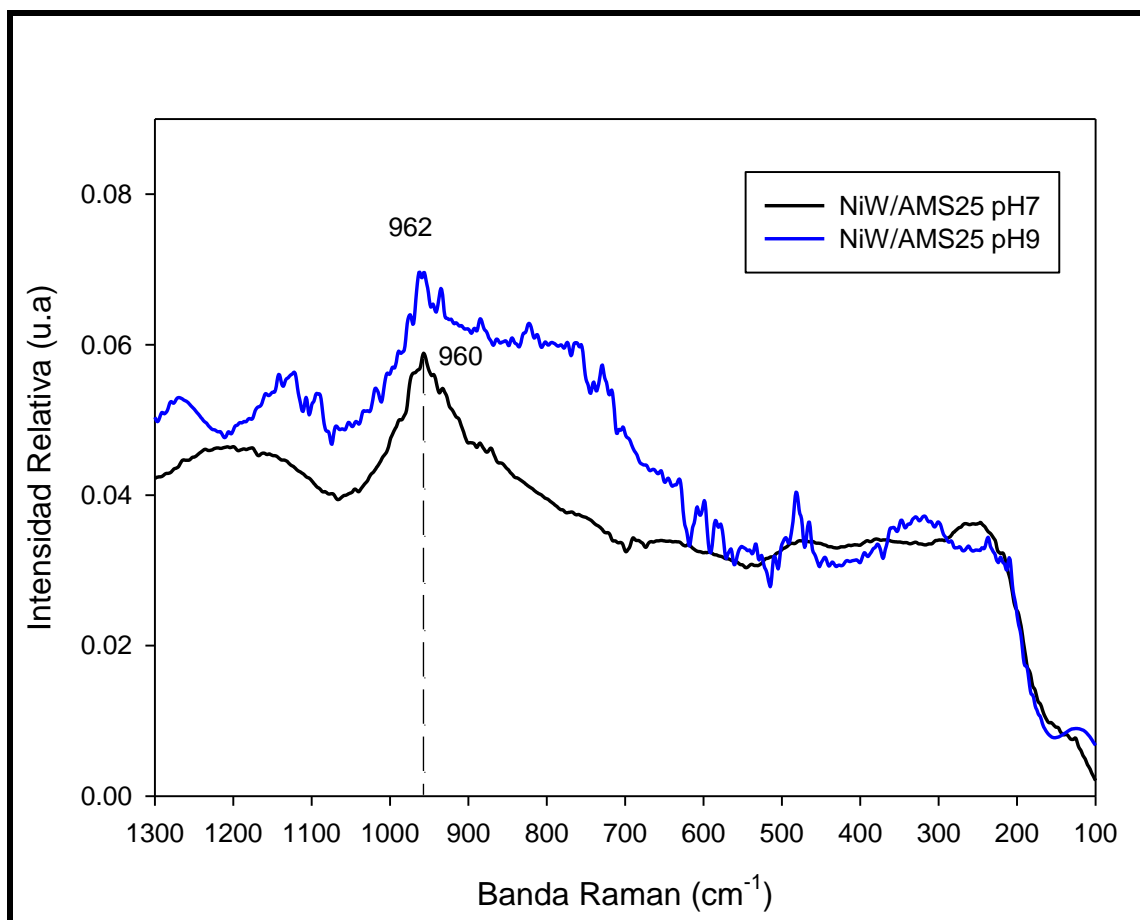


Figura 4.31. Espectros Raman de los catalizadores NiW/AMS25 impregnados a pH7 y pH9

Los espectros raman de los catalizadores NiW/AMS50 impregnados a pH7 y pH9 se presentan en la figura 4.32. El catalizador a pH muestra un a 966 cm^{-1} correspondiente al estiramiento asimétrico $\text{W}=\text{O}$ de la especie $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ [77-78]. La banda Raman a los 957 cm^{-1} es característica de WO_4^{-2} y $\text{W}_6\text{O}_{21}^{-5}$. La señal a los 856 puede corresponder al modo asimétrico de $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ politungstato. Las bandas Raman presentes en el catalizador NiW/AMS50 a pH9 se presentan en 947 cm^{-1} la cual es debido al estiramiento simétrico de los enlaces $\text{W}=\text{O}$ con distorsión de la especie WO_4 . La banda a los 856 es debido a un estiramiento asimétrico del enlace $\text{W}=\text{O}$ [82].

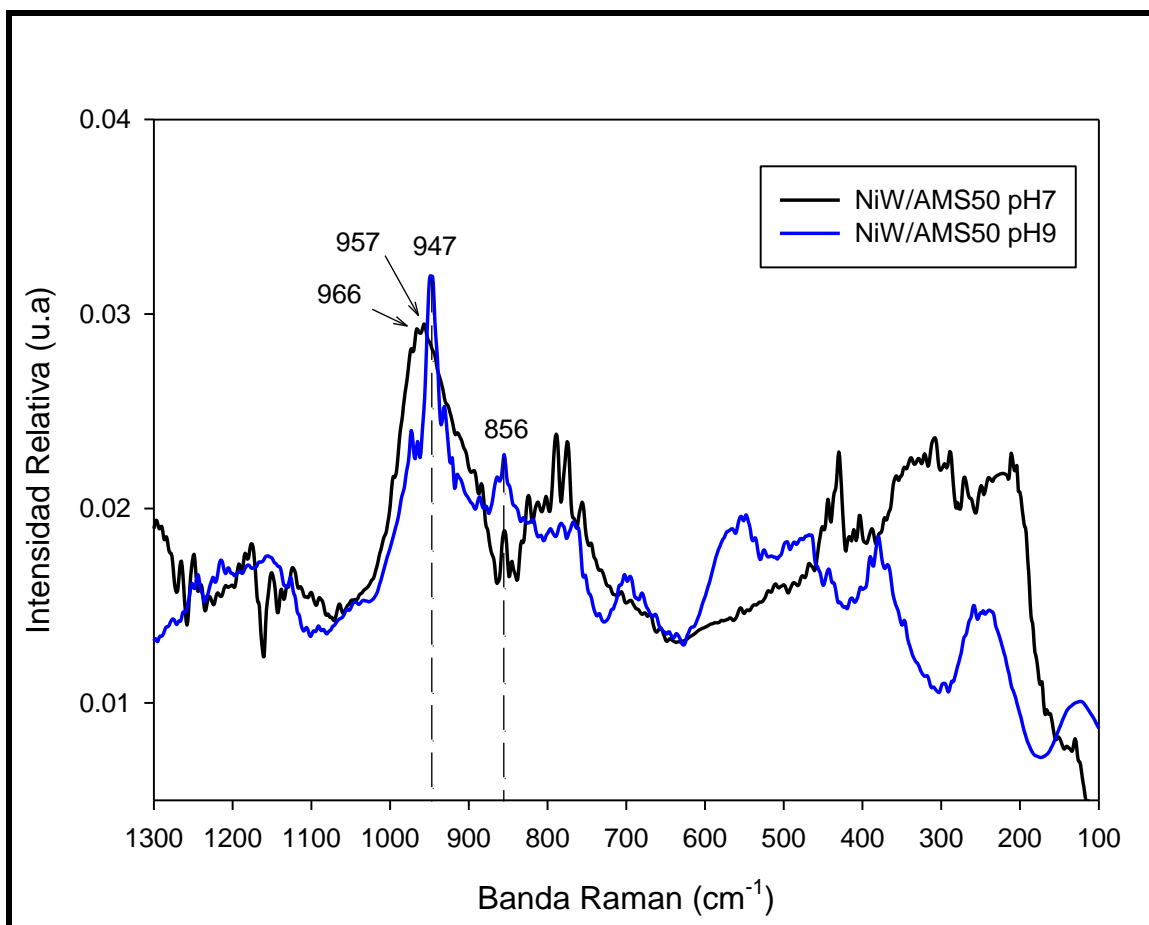


Figura 4.32. Espectros Raman de los catalizadores NiW/AMS50 impregnados a pH7 y pH9

En la figura 4.33 se presentan los espectros Raman de los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25, NiW/AMS50 impregnados a pH7 en los cuales se puede apreciar las señales raman en los catalizadores correspondientes al estiramiento asimétrico para los catalizadores NiW/AMS10 y NiW/AMS25 y simétrico para el catalizador NiW/AMS50 de $\text{W}=\text{O}$ de la especie $\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$. Se puede observar que el catalizador NiW/AMS25 presenta la mayor intensidad en la señal.

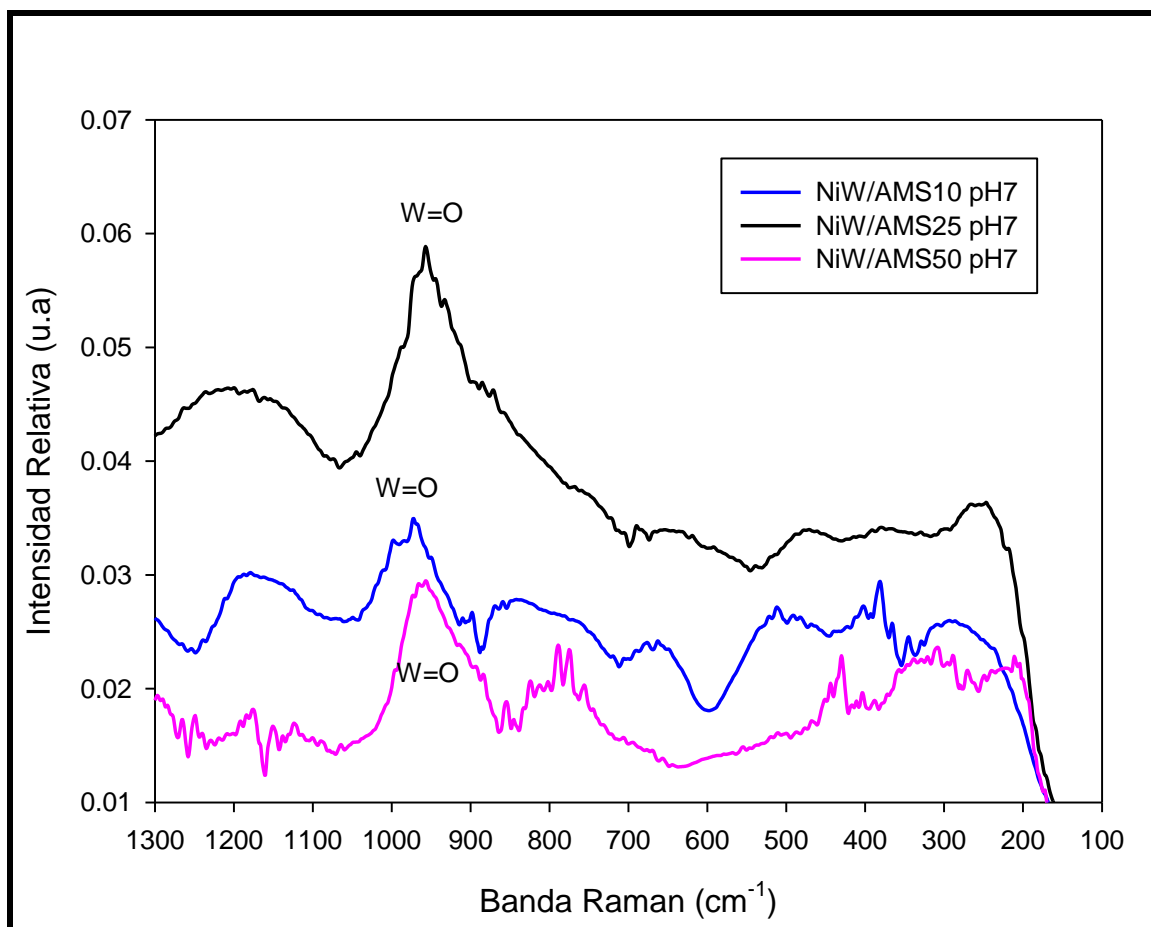


Figura 4.33. Espectros Raman de los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25, NiW/AMS50 impregnados a pH7

Los espectros de los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25 y NiW/AMS50 impregnados a pH9 se muestran en la figura 4.34. En los cuales se puede apreciar la señal correspondiente al estiramiento simétrico y asimétrico W=O de la especie $[\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ presentada en los catalizadores NiW/AMS10 y NiW/AMS25 respectivamente, mientras que catalizador NiW/AMS50 presenta un estiramiento simétrico de los enlaces W=O con distorsión de la especie WO_4 .

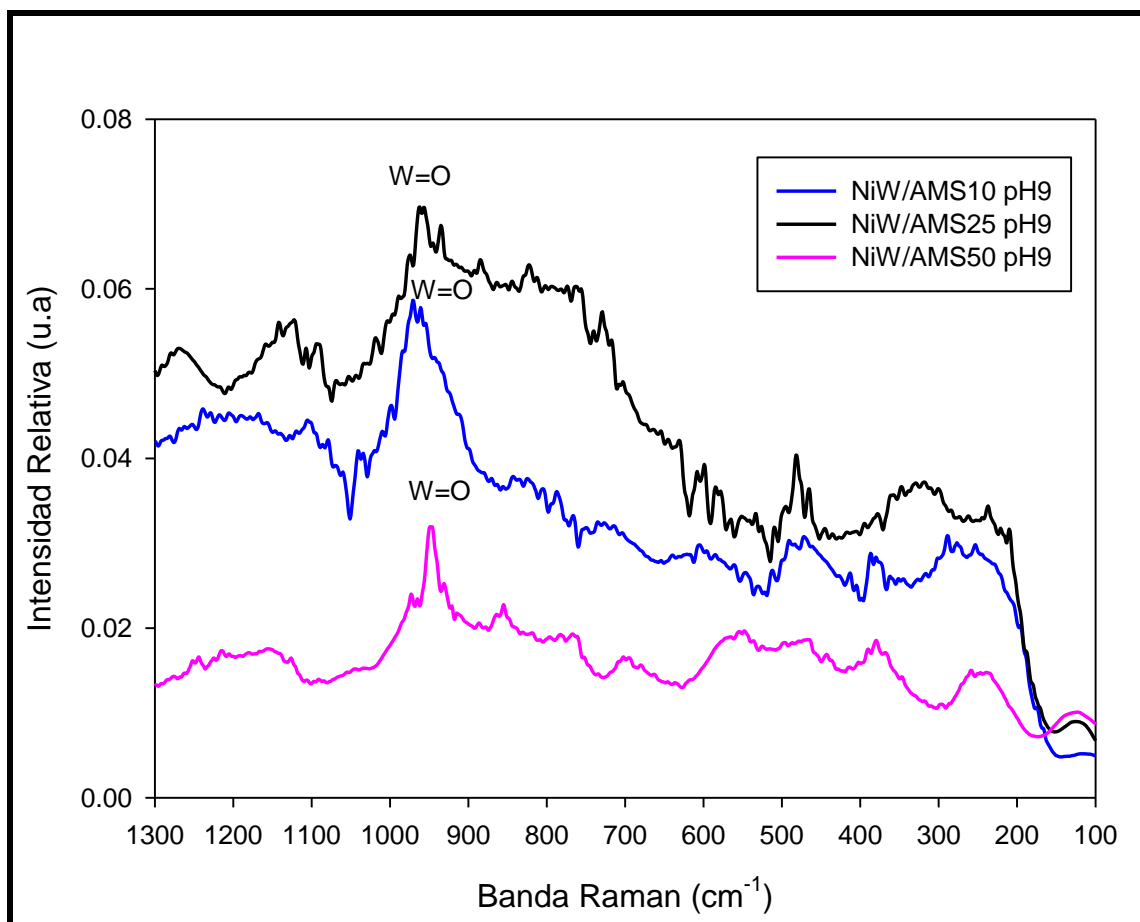


Figura 4.34. Espectros Raman de los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25, NiW/AMS50 impregnados a pH9

La posición de las bandas más altas refleja el orden del mayor enlace presente en la estructura del óxido de tungsteno. En este sentido, los grupos octaédricos presentarían bandas Raman a más altas frecuencias que los grupos tetraédricos. Por otra parte las estructuras de los grupos pueden incrementarse en el orden del enlace W-O y complicar la distinción entre los grupos tetraédricos y octaédricos basados en la posición de las bandas.

4.3. Actividad catalítica

La actividad catalítica se llevó a cabo mediante la reacción de hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno (DBT). Esta reacción involucra dos mecanismos paralelos, La desulfuración directa (DDS) la cual es provocada por la ruptura de los enlaces C-S conservando los anillos aromáticos y produciendo bifenilo (BF) (ver figura 4.35). La reacción de producción de BF adicionada a una hidrogenación de uno de los anillos aromáticos produce ciclohexilbenceno (CHB) (ver figura 4.35).

Se presenta un segundo mecanismo llamado hidrogenación (HYD) donde el heteroátomo se conserva pero uno de los anillos aromáticos se hidrogena y se produce el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) manteniéndose en equilibrio con el hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) y su inestabilidad produce que reaccionen rápidamente vía ruptura de enlaces C-S y una segunda hidrogenación se produce para obtener CHB que es el producto donde convergen los dos mecanismos de reacción de HDS de DBT ^[83-84]. Al final de la red se puede observar una reacción posterior del CHB para producir biciclohexil (BCH) por medio de una hidrogenación.

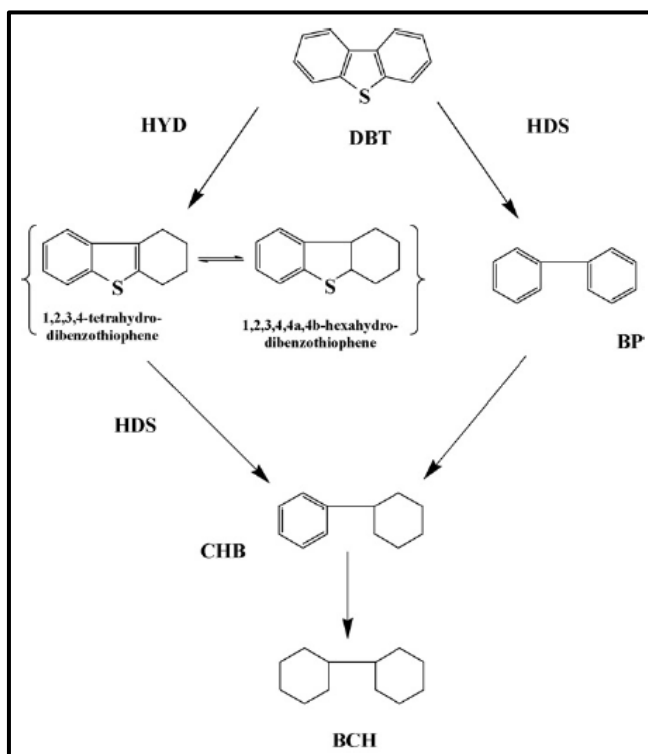


Figura 4.35. Mecanismo de reacción para la conversión de DBT ^[85].

Los catalizadores previamente sulfurados que se probaron en la reacción de hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno fueron: NiW/Al₂O₃ pH7, NiW/AMS10 pH7, NiW/AMS50 pH7, NiW/AMS10 pH9, NiW/AMS50 pH9.

La velocidad de reacción de los catalizadores durante a reacción de HDS de DBT a 300°C se presenta en la tabla 4.5. En esta tabla se puede observar que el catalizador soportado en alúmina presentó la mayor velocidad de reacción. En cambio, en los catalizadores modificados se puede apreciar que el pH y la cantidad de alúmina afecta en la velocidad de reacción. En el caso de los catalizadores impregnados a pH7 se puede apreciar la mayor velocidad de reacción en el catalizador NiW/AMS10, el cual contiene en su estructura la mayor cantidad de alúmina. Caso contrario ocurre para los catalizadores impregnados a pH9, en donde el catalizador NiW/AMS50 presenta la mayor velocidad de reacción.

Tabla 4.5 Velocidad de reacción de los catalizadores

Catalizador	$r \times 10^{-7}$ (mol g ⁻¹ s ⁻¹)
NiW/Al ₂ O ₃ pH7	17.24
NiW/AMS10 pH7	3.09
NiW/AMS50 pH7	2.52
NiW/AMS10 pH9	2.38
NiW/AMS50 pH9	3.35

En la figura 4.36 se presenta la conversión obtenida de los catalizadores evaluados. Se puede observar que el catalizador NiW/Al₂O₃ pH7 presenta la mayor conversión de toda la serie de catalizadores. Se puede notar que existe una gran diferencia en los resultados obtenidos entre el catalizador con base en alúmina y los catalizadores modificados. Al igual como se observó en los resultados de velocidad de reacción se hace presente el efecto del pH y la cantidad de alúmina en el soporte. En el caso de los

catalizadores modificados impregnados a pH7 se puede ver que el incremento en la cantidad de alúmina conlleva a una mayor conversión. Por otro lado, para los catalizadores impregnados a pH9 una disminución en la cantidad de alúmina mejora la conversión. Cabe mencionar que el catalizador NiW/AMS50 pH9 presenta la mejor conversión de los catalizadores modificados evaluados en reacción.

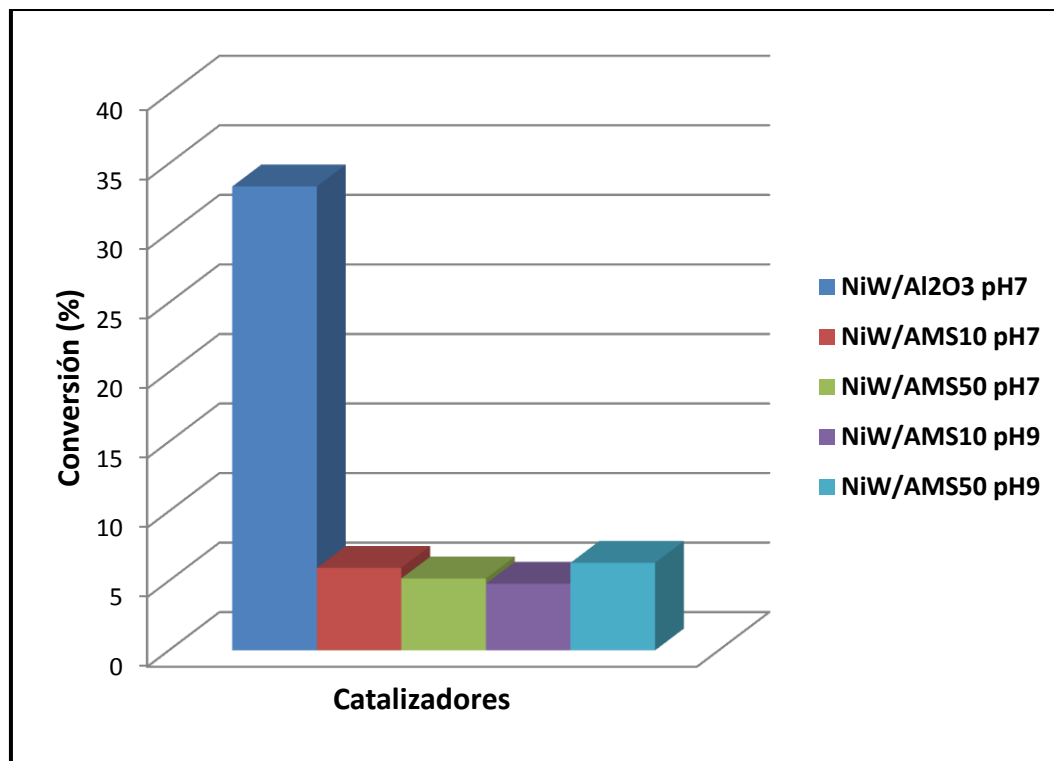


Figura 4.36. Porcentaje de conversión de los catalizadores.

La figura 4.37 muestra la selectividad de los catalizadores evaluados. De acuerdo a los resultados obtenidos no se presenta el hexahidrodibenzotiofeno ni el tetrahidrodibenzotiofeno, por cual se puede determinar que la reacción se llevó a cabo por la primera ruta que es la desulfuración directa. La selectividad se orientó principalmente hacia el Bifenilo (BF) siendo muy similar para los 5 catalizadores. El catalizador NiW/AMS10 pH7 fue el que presentó la mayor selectividad hacia el Bifenilo con un 97%. Mientras que el catalizador NiW/AMS50 pH7 mostró el porcentaje más bajo con un 91%. En este caso no se puede ver un efecto significativo en cuanto a la relación del pH y

cantidad de alúmina en los catalizadores modificados, ya que los porcentajes en la selectividad hacia el BF son muy parecidos.

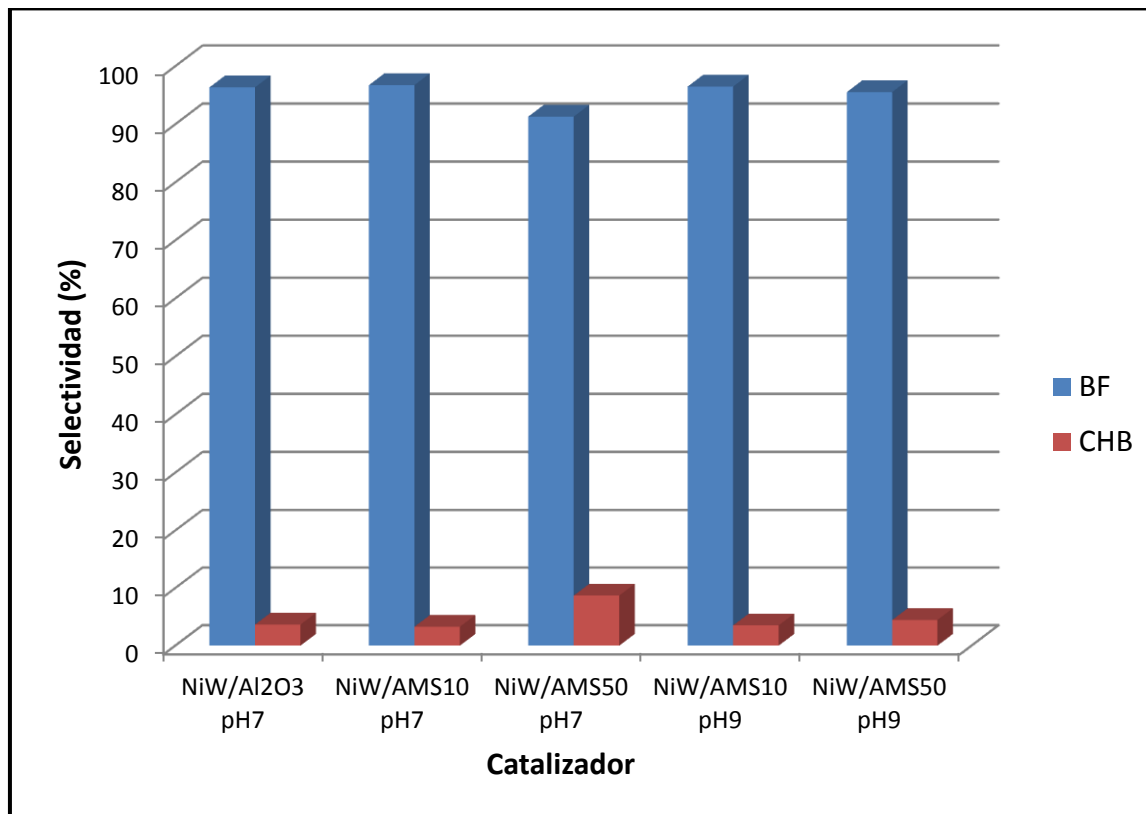


Figura 4.37. Selectividad de los catalizadores

Con el fin de obtener la Energía de Activación (E_a) los catalizadores se evaluaron a 4 temperaturas: 280°C, 300°C, 320°C y 340°C. El cálculo de la energía de activación se desarrolló para saber si la reacción está regida por efectos de transferencia de masa o solo por la velocidad de reacción. Los resultados obtenidos se presenta en en la tabla 4.6. Se puede observar que el catalizador NiW/AMS10 pH9 es presenta la menor energía de activación de todos los catalizadores evaluados.

Una vez más se hace presente el efecto del pH y la variación en la cantidad de alúmina en los catalizadores modificados. Los catalizadores impregnados a pH9 presentaron menores energías de activación en comparación con los de pH7. Por otro lado la incorporación de la alúmina también influye en la E_a , ya que a menor cantidad de alúmina en el catalizador

modificado, aumenta la energía de activación. Los valores obtenidos están entre 17 y 24 Kcal/mol K, los que sugiere que se puede descartar el control por difusión.

Tabla 4.6 Energía de activación de los catalizadores

Catalizador	Ea Kcal/mol K
NiW/Al ₂ O ₃ pH7	21.24
NiW/AMS10 pH7	19.88
NiW/AMS50 pH7	25.50
NiW/AMS10 pH9	17.29
NiW/AMS50 pH9	24.44

En la tabla 4.7 se presenta un resumen de los resultados obtenidos de la evaluación de los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Tabla 4.7 Resultados de la reacción de HDS de DBT

Catalizador	Temp. °C	$r \times 10^{-7}$ (mol/s.g)	%Selec. CHB	% Selec. BF	X_{DBT}	Ea (Kcal/molK)
NiW/Al ₂ O ₃ pH7	280	10.8	4	96	21	21.2
	300	17.2	4	96	33	
	320	25.7	5	95	50	
	340	32.7	5	95	63	
NiW/AMS10 pH7	280	1.9	6	94	4	19.88
	300	3.0	3	97	5	
	320	5.2	7	93	10	
	340	9.8	8	92	19	
NiW/AMS50 pH7	280	1.4	11	89	3	25.50
	300	2.5	9	91	5	
	320	6.2	11	89	13	
	340	10.3	11	89	21	
NiW/AMS10 pH9	280	1.5	6	94	3	17.3
	300	2.3	4	96	5	
	320	3.9	8	92	8	
	340	6.3	8	92	13	
NiW/AMS50 pH9	280	1.5	6	94	3	24.4
	300	3.3	4	96	6	
	320	5.5	11	89	10	
	340	11.3	12	88	21	

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

La síntesis para el desarrollo de los catalizadores NiW/MCM41-Al con relación molar Si/Al=10, 25 y 50, fue satisfactoria ya que se obtuvieron los sólidos impregnados a dos diferentes pH (pH=7 y pH=9).

En la técnica de difracción de rayos X realizada a los soportes AMS10, AMS25 y AMS50 se observó la presencia de los picos característicos de la MCM41 y la γ -Al₂O₃. La estructura de los soportes modificados es menos uniforme con el aumento del contenido de alúmina. El soporte AMS10 presenta menor intensidad en los picos característicos de la MCM41, en cambio, los picos característicos de la alúmina se distinguen mejor para este soporte, esto debido a que el soporte AMS10 tiene el mayor contenido de alúmina en su estructura. La disminución en la intensidad y el desplazamiento en las flexiones a ángulos bajos permiten concluir que la adición de la γ -Al₂O₃ modifica la estructura de la MCM41.

Con el análisis de las propiedades texturales de los soportes AMS10, AMS25 y AMS50, se determinaron las áreas específicas, las cuales fueron altas, entre 1027-1161 m²/g, indicando que la incorporación de la alúmina presentó un efecto significativo en estos. Los soportes conservaron las características de materiales mesoporosos ya que presentan un Dp entre 27 y 31 Å.

Las isothermas de adsorción-desorción de los soportes AMS10, AMS25 y AMS50, corresponden al tipo IV característica de la MCM41 con una histéresis H3, indicando que poseen una buena estructura mesoporosa ordenada y una estrecha distribución del tamaño de poro, ya que tienen distribuciones uniformes variando de 27 a 31 Å.

El soporte catalítico que presentó el mayor espesor de pared fue la MCM41, mientras que en los soportes modificados el aumento en el espesor fue en el orden: AMS50>AMS10>AMS25.

En los espectros FTIR de los soportes presentan los grupos característicos tanto de la alúmina como de la MCM41 dentro de la región de la huella dactilar (por debajo de los

1500 cm^{-1}), corroborando que los materiales están bien conformados, además de que se encuentra presente el enlace Al-O-Si demostrando que la alúmina forma parte de la estructura de la MCM41.

En las propiedades texturales de los catalizadores se presenta una disminución en su área específica con respecto a los soportes correspondientes. En el caso de los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25 y NiW/AMS50 a pH7, presentan reducciones en su área específica que van desde 46%, 74% y 39% respectivamente, además se observó una disminución en su volumen y diámetro de poro. Los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25 y NiW/AMS50 a pH9 presentaron disminución en el área específica en 51%, 54% y 38%, respectivamente. La disminución en el área específica puede ser causada por el bloqueo de los poros del soporte al incorporar los metales. El catalizador NiW/AMS25 a pH7 presentó una notable disminución tanto en el área específica como en el volumen de poro, lo que podría sugerir una posible sinterización o taponamiento de los poros en su estructura.

Las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores presentan las mismas características del soporte, por lo que no se alteró la isoterma ni el tipo de histéresis, lo cual sugiere la resistencia de las características mesoporosas al formarse el catalizador.

Por medio de la espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis se observaron en los catalizadores NiW/AMS10, NiW/AMS25 y NiW/AMS50 a pH7 y pH9 la presencia de Ni^{2+} con simetría octaédrica y octaédrica distorsionada. El catalizador NiW/AMS25 presenta Ni^{2+} en coordinación tetraédrica, el cual no está presente en los otros catalizadores, lo cual pudiera indicar una fuerte interacción Ni-soporte. En el caso de los catalizadores a pH9 una mayor distorsión del níquel octaédrico estuvo presente, en comparación con los catalizadores a pH7.

En la espectroscopia Raman las especies de tungsteno estuvieron presentes en todos los catalizadores. Los resultados correspondieron a bandas referentes a estiramientos asimétrico y simétrico del enlace W=O terminal de la especie de politungstato $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$. A excepción del catalizador NiW/AMS50 pH9 que presentó un estiramiento simétrico de los enlaces W=O con distorsión de la especie monotungstato WO_4^{2-} .

La reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno de los catalizadores sintetizados presenta una hidrodesulfuración directa del Dibenzotiofeno a Bifenilo y una subsiguiente reacción de hidrogenación hacia el Ciclohexilbenceno.

El catalizador que presentó el mejor desempeño en reacción fue el catalizador NiW/Al₂O₃, lo que indica que la alúmina es un factor importante en la reacción de Hidrodesulfuración. El aumento en la velocidad de reacción se presentó en el siguiente orden: NiW/Al₂O₃>NiW/AMS50pH9>NiW/AMS10pH7>NiW/AMS50pH7>NiW/AMS10pH9.

Por otra parte la selectividad fue orientada hacia la obtención del Bifenilo en todos los catalizadores, y la selectividad más alta fue del 97% atribuida al catalizador NiW/AMS10 pH7.

Cabe mencionar el efecto del pH y variación en la cantidad de alúmina en los catalizadores modificados NiW/AMS10, NiW/AMS50, ya que los catalizadores impregnados a pH9 mejoran su actividad al disminuir la cantidad de alúmina, mientras que los catalizadores impregnados a pH7 presentan mayor actividad al aumentar la cantidad de alúmina en el catalizador.

En la conversión obtenida para los catalizadores sintetizados se presentó un efecto con el pH y la adición de la alúmina. Los catalizadores a pH7 presentan la misma conversión la cual fue de 5%. Por otro lado para los catalizadores impregnados a pH9 la disminución en la cantidad de alúmina mejora la conversión ya que el catalizador NiW/AMS50 presentó una conversión de 6%.

El catalizador NiW/AMS10 pH9 tuvo la energía de activación más baja de todos los catalizadores evaluados. Los catalizadores impregnados a pH9 presentaron bajas energías de activación en comparación con los de pH7. Por otro lado la incorporación de la alúmina también influye en la Ea, ya que a menor cantidad de alúmina en el catalizador modificado, aumenta la energía de activación. El aumento en la energía de activación de los catalizadores sintetizados se presentó en el siguiente orden: NiW/AMS50pH7> NiW/AMS50pH9> NiW/Al₂O₃ pH7>NiW/AMS10 pH7>NiW/AMS10 pH9.

La actividad se debe principalmente a las especies de tungsteno formadas durante la impregnación y calcinación, en este trabajo el níquel mostró un efecto promotor, aunque

este efecto no fue el que se esperaba ya que se generaron especies de óxidos de tungsteno con simetría tetraédrica las cuales son difíciles de sulfurar para formar la fase NiWS, la cual es la responsable de la hidrosulfuración.

A pesar que los catalizadores modificados presentaron propiedades texturales buenas, como el área superficial, estos sólidos mesoporosos no fueron muy eficientes en la reacción ya que las conversiones obtenidas fueron bajas en comparación con el catalizador a base de alúmina que se tomó como referencia.

BIBLIOGRAFIA

1. J.P Wauquier, El refinado del Petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación, Díaz de Santos, (2004), 361-362.
2. Satterfield, C.N., "Catalysis in Industrial Practice", McGraw-Hill, 2nd Ed. (1991).
3. Kabe, T., Ishihara, A. y Qian, W., "Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation". Edit. Wiley-VCH. Tokio, Japon, (1999), 374.
4. Manual de Operación de Catalizadores de IMP, 1994.
5. Pecoraro T.A. y Chianelli R.R., J. Catal., 67 (1981) 430.
6. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides Original Research Article Journal of Catalysis, Volume 67, Issue 2, (1981), 430-445.
7. Kabe, T., Qian, W., Funato, A., Okoshi, Y., Ishihara, A., Phys. Chem., 1 (1999) 921.
8. Topsoe, H., Hinnemann, B., Norskov, J.K., Lauritsen, J.V., Besenbacher, F., Hansen, P.L., Hytoft, G., Egeberg, R.G., Catal. Today, (2005) 107-108.
9. Alvez G., García R., Cid R., Bol. Soc. Chil. Quim., 46 (2001) 3.
10. Broderick. D.H., Gates B.C., AIChE J., 27, (1981), 4663.
11. Song, C. y Ma, Appl. Catal. B-Environ., 41 (2003), 207-238.
12. Kabe T., Ishihara A., Appl. Catal. A: Gen., 97 (1999) L1-L9.
13. Ishihara, A., Dumeignil, F., Lee, L., Mitsuhashi, K., Qian, E.W., Kabe, T., Applied Catalysis A. General 289 (2005) 163-173.
14. Reinhoudt, H.R., Boons, C.H.M., van Langeveld, A.D., van Veen, J.A.R., Sie, S.T., Moulijn, J.A., Appl. Catal. A 207 (2001) 25.
15. Prada Silvy, R., López, F., Romero, Y., Reyes, E., León, V., Galiasso, R., Preparation of Catalysts VI, (1995) 281-290.
16. Barton, D.G., Shtein, M., Wilson, R.D., Soled, S.L., Iglesia, E., J. Phys. Chem. B 103 (1999) 630 – 640.
17. Vissenberg, M.J., van der Meer, Y., Hensen, E.J.M., de Beer, V.H.J., van der Kraan, A.M., van Santen, R.A., van Veen, J.A.R., J. Catal. 198 (2001) 151.
18. Barrera, M.C., Viniegra, M., Escobar, J., Vrinat, M., de los Reyes, J.A., Murrieta, F., García, J., Catal. Today 98 (2004) 131-139.

19. Duan, A., Wan, G., Zhao, Z., Xu, C., Zheng, Y., Zhang, Y., Dou, Bao, X., Chung, K.,
Cat. Today 119 (2007) 13.
20. Guo, H., Sun, Y., Prins, R., Cat. Today 130 (2008) 249-253.
21. Lizama, L., Klimova, T., Appl. Cat. B: Environmental, 82 (2008) 139-150.
22. Venezia, A.M., Murania, R., La Parola, V., Pawelec B., Fierro, J.L.G., Appl. Cat. A:
General, (2010).
23. E. Dumitrio, D. Trong O, S. Kaliaguine, J. Catalysis. 170 (1997), 150-160.
24. R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, Chem. Rev. 100 (2000) 2303-2406.
25. H. Kosslick, H. Landmesser, R. Fricke, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93 (1997)
1849.
26. H. Kosslick, G. Lischke, G. Wather, W. Storek, A. Martin, R. Fricke, Microporous
Materials, 9 (1997) 13-33.
27. H. Kosslick, G. Lischke H. Landmesser, B. Parlits, W. Storek, R. Fricke. J. Catal.,
176 (1998) 102-114.
28. W. Zhang, J. Wang, P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996)
9164-9171.
29. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.H.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J.,
Siemieniowska T., Pure Appl. Chem., 57 (1985) 603.
30. Charles T. Kresge, Wieslaw J. Roth. Chemical Society Reviews, 42 (2013) 3663-
3670
31. Chiola V., Ritsko J.E., Vanderpool C.D., US Patent No. 3 556 725, 1971.
32. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C. and Beck J. S., Nature 359
(1992) 710.
33. Beck J.S., Vartuli J. C., Roth W., J. Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D.,
Chu C. TW., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker
J. L. J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834.
34. Sánchez D., "Síntesis y Caracterización de Catalizadores NiMo/MCM-Al₂O₃: efecto
del solvente en la dispersión de las fases activas", Tesis para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química DEPI-ITCM, 2012.
35. Cong-Yang Chen, Microporous Materials, (1993) 27-34.

36. Satterfield, C.N., "Catalysis in Industrial Practice", McGraw-Hill, 2nd Ed. (1991).
37. Gómez Z. Trabajo de investigación "Determinación de la estabilidad de las fases cristalinas de la alúmina (Al_2O_3), Universidad Industrial de Santander, 2006.
38. Kluson, P., Hada, J., Belohav, Z. y Cervený, L., *Applied Catal. A: General*, 149 (1997) 331.
39. <http://www.redvnano.org/enano2011/contenido/Aldabe2.pdf>
40. Zou, W. y González, R.D., Thermal stability of silica supported palladium catalysts prepared by sol-gel method, *Applied Catal. A. General* 126 (1995) 351-364.
41. Terrés E.; Domínguez J.; Vázquez A., *Microporous and Mesoporous Materials*, (2003) 341-348.
42. Alfredo Vargas Escudero, Carlos Maldonado Mendoza, Ascensión Montoya de la Fuente, Rafael Eustaquio Rincón, XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre (2004) 5-1.
43. Torres L., Sazo V., Campos Y., Machado F.J., XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, (2004) 2278-2283.
44. Xiaoyin Chen, Limin Huang, Guozhong Ding and Quanzhi Li, *Catalysis letters* 44 (1997) 123-128.
45. Klimova T., Ramírez J., Calderón M., *Applied Catal.*, 240 (2003) 29-40.
46. C. Calderón Salas P., Silva Rodrigo, J. A. Melo Banda, J.M. Domínguez, A. Vázquez Rodríguez, *Catal. Today*, 98 (2004) 123-129.
47. F. Hernández López, R. Silva Rodrigo, K. Martínez Juárez, A. Castillo Mares, J.A. Melo Banda, A. Olivas Sarabia, *Catal. Today*, 130 (2008) 309-319.
48. K. Martínez Juárez, R. Silva Rodrigo, A. Castillo Mares, A. Guevara Lara, J.A. Melo Banda, A. Vázquez Rodríguez, E. Terres Rojas, *Topics in Catalysis*, 54 (2011) 535-546.
49. M. Vrinat, R. Bicaud, D. Laurenti, M. Cattenot, N. Escalona, S. Gamez, *Catal. Today*, (2005), 570-577.
50. Vázquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, *Journal of Solid State Chemistry*, 128 (1997) 161-168.
51. D. Zou. D. Li. H. Nie. Y. Shi., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 211 (2004) 179-189.
52. Smith J.M., *Ingeniería de la Cinética Química*, Ed. C.E.C.S.A., 351-362, 1998.

53. Ciesla U., Schüth F., *Microporous Materials*, 27 (1999) 131-149.
54. *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, John Coates, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2000.
55. Denney, R.C., Sinclair, R., "UV-Vis Spectroscopy" Ed. ACOL 1993, London, UK.
56. Chung, S. Leugers, M. A. J. *Phys Chem.* 96, (1992) 10358.
57. Eng-Poh Ng., Siti Norbayu Mohd Subari, *Applied catalysis A: General* 450 (2013) 34-41.
58. Jorge Ramírez, Roberto Contreras, Tatiana Klimova, *Applied catalysis A: General* 197 (2000) 69-78.
59. Tatiana Klimova, Mario Calderon, *Applied catalysis A: General* 240 (2003) 29-40.
60. S.J. Gregg, K.S.W. Sing; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1991.
61. G. Leofanti, M. Padovan, *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.
62. M. Selvaraj, A. Pandurangan, *Applied catalysis A: General* 242 (2003) 347-364.
63. Suranja Chaliha, Krishna G., *Catalysis Today* (2009) 225-233.
64. P. Schacht, L. Noreña-Franco, *Catalysis Today* 98 (2004) 115-121.
65. N. Srinivas, V. Radha Rani, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 179 (2002) 221-231
66. D. Trong On, S. M. J. Zaidi, S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials*, 22, (1998) 211-224.
67. M. Lewandowski, Z. Sarbak, *Applied. Catalysis A* 156 (1997) 181.
68. Alida Elizabeth Cruz-Pérez, Alfredo Guevara-Lara, *Catalysis Today*, 172 (2011) 203-208.
69. Guofu Wan, Aijun Duan, Ying Zhang, *Catalysis Today*, 158 (2010) 521-529.
70. C. Lepetit, M. Che, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3137.
71. Peter Prieckel, David Kubicka, *Applied Catalysis S: General* 397 (2011) 127-137.
72. Rubén López-Fonseca, Cristina Jiménez-González, *Applied Catalysis A: General*, 437-438 (2012) 53-62.
73. A. Guevara-Lara, Robert Bacaud, *Applied Catalysis A: General* 328 (2007) 99-108.
74. Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola, Manuel Arroyo-Albiter, *Fuel*, 100 (2012) 57-65.

-
75. J.N. Díaz de León, M Picquart, *Journal of Molecular Catalysis A: chemical*, 363-364 (2012) 311-321.
 76. Choong-Hyon Kim, Wang Lae Yoon, *Applied Cat. A*. 144 (1996), 159-175.
 77. Marlene M. Ostromecki, Loyd Burcham, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 132 (1998) 43-57.
 78. J.C. Mogica Betancourt, A. Guevara-Lara, XII CMC Congreso Mexicano de Catálisis Guanajuato, Gto.
 79. J.N. Díaz de León, M. Picquart, M. Vrinat, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 323 (2010) 1-6.
 80. R. Palcheva, L. Dimitrov, *Applied Surface Science*, 265 (2013) 309-316.
 81. R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, *Materials Characterization* 60 (2009) 932-937.
 82. George D. PANagiotou, Theano Petsi, *Journal of Catalysis* 262 (2009) 266-279.
 83. Deug-Hee Cho, Tae-Sun Chang, *Catalysis Letters* 64 (2000) 227-232.
 84. Houalla, M. Broderick, *Journal of Catalysis*, 62 (1980) 523-527.
 85. Santillan Vallejo Laura, tesis de maestría "carburos y nitruros bimetalicos de Ni y Co-Mo dopados con fosforo para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, ITCM, 2005.

APÉNDICES

Apéndice 1

Cálculos para la impregnación de los catalizadores con las sales de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (relación atómica de $\text{Ni}/\text{Ni}+\text{W}=0.41$) y $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (concentración del WO_3 24.8% m/m).

PM W= 183.84 g/mol

PM Ni= 58.71 g/mol

PM WO_3 = 231.84 g/mol

PM NiO= 74.71 g/mol

PM $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ = 2956.3 g/mol

PM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ = 290.81 g/mol

Impregnación con 24.8% m/m de WO_3

$$WO_3 = \frac{gWO_3}{gWO_3 + g_{soporte}} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$0.248 = \frac{gWO_3}{gWO_3 + g_{soporte}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Despejando gWO_3 de la ecuación 2 se obtiene:

$$gWO_3 = \frac{(0.248)(g_{soporte})}{(1-0.248)} \quad \text{Ecuación 3}$$

Para obtener los gramos de W

$$gW = gWO_3 \left(\frac{PM W}{PM WO_3} \right) \quad \text{Ecuación 4}$$

Para encontrar los gramos totales a pesar de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, tenemos:

$$g_{metatungstato} = gW \left(\frac{PM_{metatungstato}}{(PM W)(12)} \right) \quad \text{Ecuación 5}$$

Para el obtener los gramos de Níquel tenemos una relación atómica de $Ni/(Ni+W)=0.41$

$$\frac{nNi}{nNi+nW} = 0.41 \quad \text{Ecuación 6}$$

Despejando para obtener los moles de níquel:

$$nNi = \frac{(0.41)(nW)}{(1-0.41)} \quad \text{Ecuación 7}$$

Para obtener los gramos de níquel:

$$g Ni = (PM Ni)(nNi) \quad \text{Ecuación 8}$$

Finalmente para obtener los gramos totales de $Ni(NO_3)_2$ tenemos:

$$g Ni(NO_3)_2 = gNi \left(\frac{((PM Ni)(NO_3)_2)}{PM Ni} \right) \quad \text{Ecuación 9}$$

Apéndice 2

Fisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales de un sólido comprende el área específica, volumen de poro, tamaño de poro y distribución de volumen de poro por el tamaño. Estos parámetros pueden ser determinados mediante la técnica de fisorción de nitrógeno a 77 K y aplicando ecuaciones como la de Brunnauer-Emmet-Teller (BET) para calcular áreas específicas.

La mayoría de los catalizadores son sólidos porosos y generalmente contienen uno o más grupos de poros, cuyo tamaño y forma dependen del método de preparación. La IUPAC clasifica a los poros de acuerdo a su tamaño:

- Microporos. Poros en el intervalo de 0.3 a 2 nm.
- Mesoporos. Aquellos que están en el intervalo de 2 a 50 nm.
- Macroporos. Poros mayores a 50 nm de ancho.

De acuerdo con el tipo de poro, también se clasifica a los poros como:

- Poros cerrados
- Poros abiertos. Los cuales a si vez se clasifican en poros discontinuos, continuos, cilíndricos, de entrada angosta y con forma de rendija como se puede ver en la figura 1.

Los poros pueden tener forma regular, pero es más común la forma irregular. Para representarlos se usan formas geométricas, las más comunes son:

- Cilindros: característico de óxidos de magnesio y aluminio.
- Placas: presentes en el carbón activado y en las arcillas.
- Huecos entre esferas sólidas: característico de los sólidos obtenidos por gel.

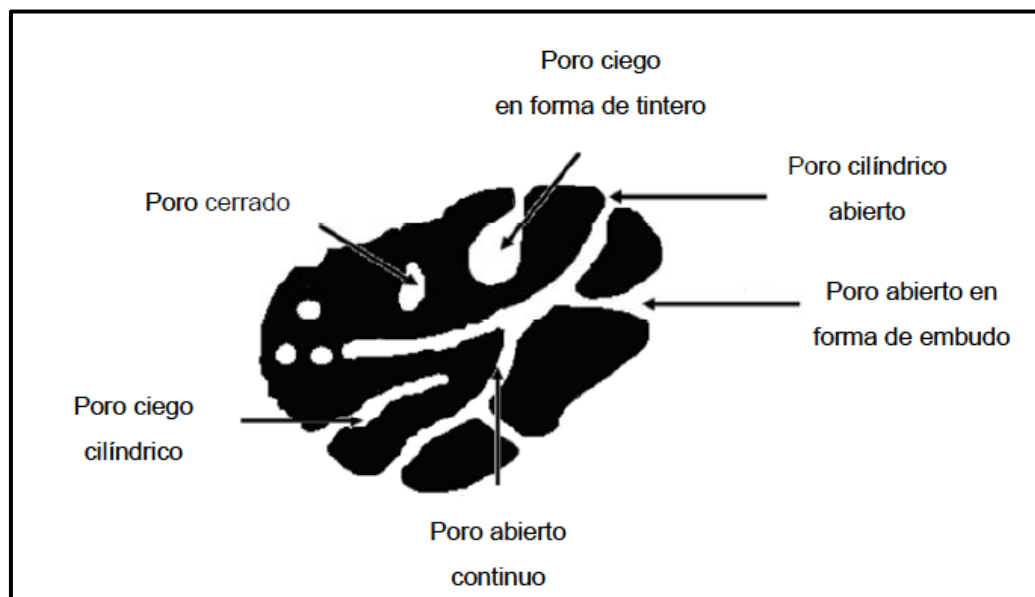


Figura 1. Esquema de la sección transversal de un sólido poroso

Isotermas de adsorción

Se dice que ocurre fisisorción si el calor liberado es del orden de 20 Kcal/mol. La adsorción química o quimisorción es irreversible, se lleva a cabo solamente en sitios activos y en una monocapa. El calor en este proceso se encuentra en el intervalo de 30 a 100 Kcal/mol.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a baja temperatura son una herramienta útil en la caracterización de las propiedades texturales de los materiales. Los datos de adsorción del gas son generados midiendo en equilibrio, el volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa P/P_0 donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y P_0 la presión de saturación del gas en equilibrio con el líquido. La forma de la isoterma varía dependiendo del tamaño de los poros y del tipo de interacción adsorbato-adsorbente. Generalmente la isoterma de adsorción se ajusta a uno de los cinco tipos que se presentan en la figura 2.

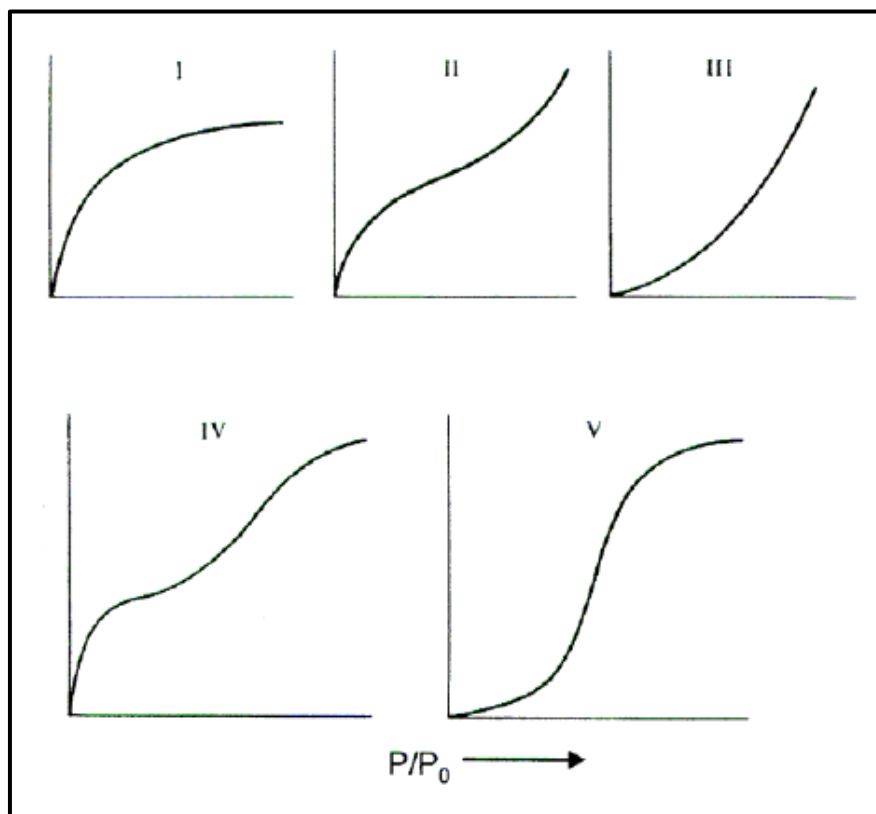


Figura 2. Tipos de isothermas de adsorción

Tipo I. También conocida como isoterma de Langmuir, es cóncava respecto al eje de presión relativa, y la cantidad de adsorbato tiende a una cantidad límite conforme la presión relativa se aproxima al valor de uno. Este tipo de comportamiento se observa en sólidos microporosos como carbón activado y zeolitas. La cantidad límite de adsorbato en el material es dependiente del volumen microporoso accesible en vez del área específica interna.

Tipo II. Este es la forma normal del comportamiento obtenido por sólidos no porosos o macroporosos. Este tipo de isoterma representa la adsorción no restringida monocapa-multicapa.

Tipo III. Estas isothermas son convexas al eje de presión relativa en todo su intervalo. Está regida por fuertes interacciones adsorbato-adsorbato.

Tipo IV. Son isothermas asociadas con condensación capilar en materiales mesoporosos.

Tipo V. Son poco comunes, corresponden al tipo III, excepto que presentan mesoporosos.

Área Específica

La teoría BET describe la adsorción física en multicapas sobre sólidos no porosos asumiendo lo siguiente:

- La adsorción se desarrolla sobre sitios bien definidos, todos estos sitios tienen la misma energía y en cada uno de ellos se puede acomodar solamente una molécula de adsorbato.
- La superficie del adsorbato es plana.
- La adsorción en multicapas ocurre aun a muy bajas presiones, las moléculas adsorbidas en la primera capa actúa como sitio de adsorción para las moléculas de la segunda capa y así sucesivamente, no existe interacción lateral entre moléculas adsorbidas.
- Un equilibrio de adsorción-desorción ocurre entre las moléculas que llegan y abandonan la superficie sólida expuesta. La desorción es un proceso activado, la energía de activación para las moléculas adsorbidas en la primera capa y la energía de activación para las moléculas adsorbidas en las siguientes capas.
- Las fuerzas de adsorción son de corto alcance.

La forma de la isoterma permite concluir sobre la forma de los poros. Cada material mesoporoso puede adsorber en un patrón capa por capa, pero su tamaño capilar fuerza a que la desorción ocurra desde un mecanismo esférico en vez de una pared plana, induciendo el fenómeno llamado histéresis. Existe una clasificación dada por Boor de los ciclos de histéresis. Estos ciclos se muestran en la figura 3.

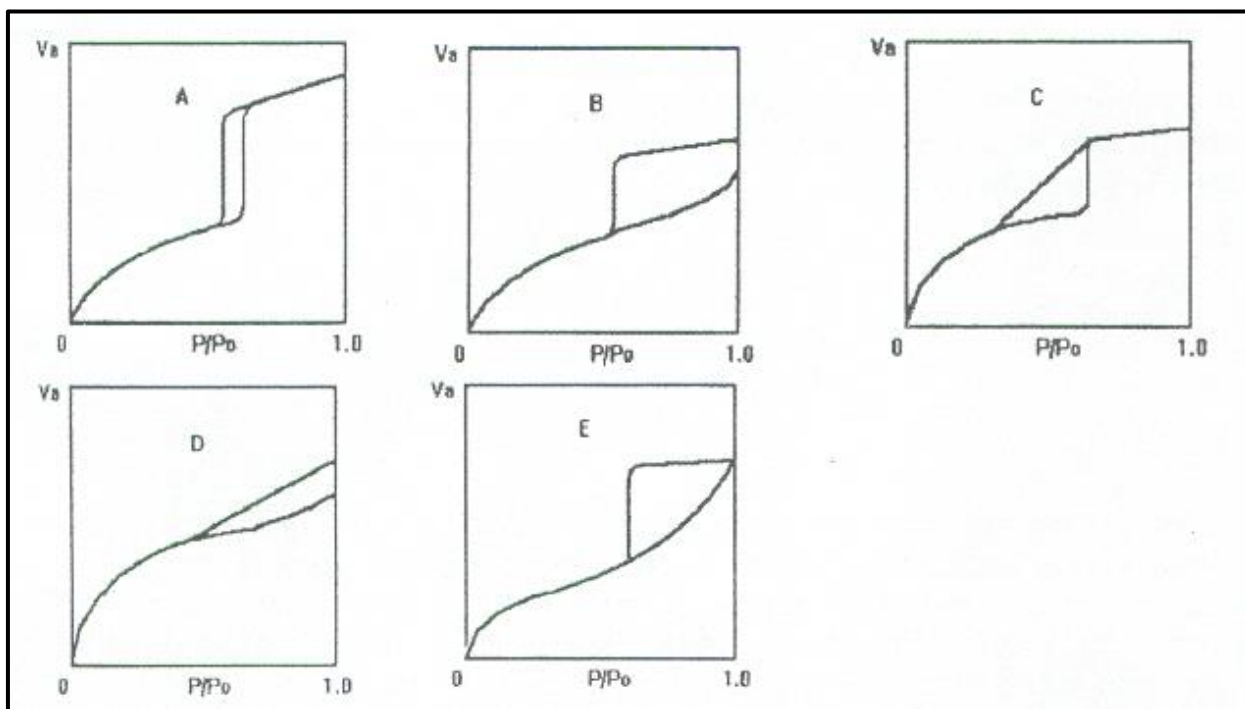


Figura 3. Ciclos de Histéresis

El tipo A se presenta en los poros cilíndricos, el B es característico de poros en forma de rejilla, el C aparece en poros cuneiformes, el tipo D aparece en poros cuneiformes con entradas cercanas y el tipo E aparece en los tipos de cuello de botella.