

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

**“Influencia del Al en la Matriz SBA-15 en Catalizadores NiW/AlSBA-15
para ser aplicados en Procesos de Hidrodesulfuración: Uso del EDTA como
aditivo”**

TESIS

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

I.Q. Diego Alejandro García Ramos

G09070109

Director de Tesis:

Dra. Rebeca Silva Rodrigo

Co-Director de Tesis:

Dr. Alfredo Guevara Lara



Cd. Madero, Tamps; a 16 de Mayo de 2016.

OFICIO No.: U1.182/16
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. DIEGO ALEJANDRO GARCÍA RAMOS
NO. DE CONTROL G09070109
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. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SUPLENTE:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
DIRECTORA DE TESIS :	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
CO-DIRECTORA DE TESIS:	DR. ALFREDO GUEVARA LARA

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"INFLUENCIA DEL AI EN LA MATRIZ SBA-15 EN CATALIZADORES NiW/AISBA-15 PARA SER APLICADOS EN PROCESOS DE HIDRODESULFURACIÓN: USO DEL EDTA COMO ADITIVO"

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. P. María Yolanda Chávez Cínc
M. P. MARIA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



S. E. P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
I T C M

c.c.p.- Minuta
Archivo
MYCHC RSR jar



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



DEDICATORIA

Este trabajo va dedicado a personas muy especiales, que siempre han estado a mi lado apoyándome y dando lo mejor de sí para que siga progresando personal y profesionalmente.

A Dios, por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida. Por los triunfos y los momentos difíciles que me ha enseñado a valorar cada día más.

A mis padres, quienes tanto me estimularon, apoyaron y enseñaron a luchar para lograr lo que solo con esfuerzo se alcanza.

A mi hermano, quien siempre ha estado presente y me ha brindado su apoyo incondicional en cualquier momento que he necesitado.

A mi familia, quien me acompañó durante todo este trayecto para arribar a la meta.

A mis profesores por sus diferentes formas de enseñar, quienes me incentivaron en muchos sentidos a seguir adelante ya que sin su paciencia y su motivación esto no hubiera sido posible.

A mis amigos y amigas, quienes siempre han estado en los momentos en que los he necesitado, y en los que no también.

A mis compañeros, con los que he compartido grandes momentos.

A la Dra. Rebeca Silva Rodrigo, que como directora de esta tesis, me ha orientado, apoyado y corregido en mi labor científica con un interés y una entrega que han sobrepasado, con mucho, todas las expectativas que como alumno deposité en su persona.

Finalmente, a todas y cada una de las personas que han conformado parte en mi formación en todos estos años.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría con número: 304577.

A la Dra. Rebeca Silva Rodrigo por su esfuerzo y dedicación, quien con su confianza y motivación me alentó a que pudiera terminar mi proyecto con éxito.

Al Dr. Alfredo Mares Castillo quien con su experiencia y paciencia para explicar he logrado crecer profesionalmente y aprender cosas nuevas.

Al Dr. Alfredo Guevara Lara por su colaboración en el análisis de pruebas de Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis y Espectroscopia Raman de los catalizadores realizados en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo con sede en Pachuca de Soto, Hidalgo.

A la Dra. Beatriz Eugenia Moreno Martínez por su colaboración en el análisis de pruebas de Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier de los catalizadores realizadas en el Instituto Tecnológico de Nuevo León con sede en Guadalupe, Nuevo León.

Al Tec. Víctor Manuel Menéndez Ayala por su colaboración en el análisis de pruebas de Difracción de Rayos X de los soportes realizados en el Instituto Mexicano del Petróleo con sede en la Ciudad de México.

Al Dr. Iván Alziri Estrada Moreno por su colaboración en el análisis de pruebas de Difracción de Rayos X de los catalizadores realizados en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados con sede en Chihuahua, Chihuahua.

Al M.C. Armando Vázquez Rodríguez por su colaboración en el análisis de pruebas de Fisorción de Nitrógeno de los catalizadores realizados en el Instituto Mexicano del Petróleo con sede en la Ciudad de México.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
NOMENCLATURA.....	XIV
RESUMEN.....	XVII
ABSTRACT.....	XIX
INTRODUCCIÓN.....	XXI
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	XXIII
JUSTIFICACIÓN.....	XXIII
HIPÓTESIS.....	XXIV
OBJETIVO GENERAL.....	XXV
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	XXV
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES.....	1
1.1 Hidrotratamiento (HDT).....	1
1.2 Hidrodesulfuración.....	3
1.2.1 Rutas del Proceso de Hidrodesulfuración.....	4
1.3 Catalizadores usados en la HDS.....	6
1.4 γ -Al ₂ O ₃	7
1.4.1 Síntesis de la γ -Al ₂ O ₃	13
1.5 SBA-15.....	15

1.5.1 Síntesis de la SBA-15.....	16
1.6 Interacción del soporte con las fases activas.....	17
1.7 Aditivos quelantes.....	19
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....	20
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	24
3.1 Síntesis del soporte γ -Al ₂ O ₃ (Al) mediante el método sol-gel.....	25
3.2 Síntesis del soporte SBA-15.....	26
3.3 Síntesis del soporte Al-SBA-15.....	28
3.4 Impregnación de las fases activas NiW a los soportes usando EDTA.....	29
3.5 Técnicas de Caracterización.....	32
3.5.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	33
3.5.2 Fisisorción de Nitrógeno (BET).....	34
3.5.3 Espesor de Pared (δ).....	35
3.5.4 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	36
3.5.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD Uv-Vis).....	37
3.5.6 Espectroscopia Raman.....	39
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
4.1 Caracterización de los soportes y catalizadores.....	40
4.1.1 Difracción de Rayos X.....	40

4.1.2 Fisisorción de Nitrógeno.....	55
4.1.3 Espesor de Pared (δ).....	75
4.1.4 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier.....	76
4.1.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERDUV-Vis).....	97
4.1.6 Espectroscopia Raman.....	117
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	126
BIBLIOGRAFÍA.....	128
Apéndice A. Cálculos de impregnación.....	132
Apéndice B. Fisisorción de nitrógeno.....	133
Apéndice C. Espesor de pared.....	142

ÍNDICE DE FIGURAS

N° de Figura	Descripción	Página
1.1	Tipos de reacciones de HDT.	1
1.2	Unidad de hidrotratamiento típico.	2
1.3	Grado de remoción de azufre en hidrocarburos.	4
1.4	Reacción de HDS del DBT.	5
1.5	Estructura enrejada de espinela de la molécula $MgAl_2O_4$.	9
1.6	Secuencia de descomposición de hidróxidos de aluminio.	11
1.7	Proceso Sol-Gel.	14
1.8	Material mesoporoso SBA-15.	15
1.9	Síntesis de la SBA-15.	17
3.1	Esquema de la metodología empleada para soportes y catalizadores.	24
3.2	Síntesis del soporte gama alúmina ($\gamma-Al_2O_3$).	26
3.3	Síntesis del soporte Santa Bárbara Amorfa (SBA-15).	27
3.4	Síntesis del soporte AISBA-15.	29
3.5	Impregnación de las fases activas NiW.	30
3.6	Técnicas de Caracterización.	32
3.7	Arreglo hexagonal (d_{100}) y diámetro de poro del material SBA-15 para cálculo de espesor de pared.	36
4.1	Difractograma a ángulo amplio de los catalizadores NiW soportados en $\gamma-Al_2O_3$.	42
4.2	Difractograma a ángulo bajo de los soportes SBA-15 y AISBA-15 (Si/Al=10, 30).	44

N° de Figura	Descripción	Página
4.3	Difractograma a ángulo bajo de los catalizadores NiW soportados en SBA-15.	45
4.4	Difractograma a ángulo amplio de los catalizadores NiW soportados en SBA-15.	47
4.5	Difractograma a ángulo bajo de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=10).	48
4.6	Difractograma a ángulo amplio de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=10).	51
4.7	Difractograma a ángulo bajo de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).	52
4.8	Difractograma a ángulo amplio de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).	55
4.9	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del soporte γ -Al ₂ O ₃ (Al).	56
4.10	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del soporte SBA-15.	57
4.11	Isotermas de adsorción – desorción del soporte AISBA-15 con relación molar Si/Al=10 (a) y Si/Al=30 (b).	57
4.12	Distribuciones de diámetro de poro del AISBA-15 con relación molar Si/Al=10 (a) y Si/Al=30 (b).	58
4.13	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) de los soportes γ -Al ₂ O ₃ , SBA-15, AISBA15 (Si/Al = 10, 30).	59
4.14	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador Ni/SBA-15.	61
4.15	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador W/SBA-15.	61
4.16	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador NiW/SBA-15 EDTA.	62

N° de Figura	Descripción	Página
4.17	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador W/AlSBA-15 (Si/Al=10).	63
4.18	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10).	63
4.19	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA.	64
4.20	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30).	65
4.21	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA.	65
4.22	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador W/AlSBA-15 (Si/Al=30).	66
4.23	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador W/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA.	67
4.24	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30).	67
4.25	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA.	68
4.26	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ .	69
4.27	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ EDTA.	69
4.28	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador W/ γ -Al ₂ O ₃ .	70
4.29	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador W/ γ -Al ₂ O ₃ EDTA.	71
4.30	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador NiW/ γ -Al ₂ O ₃ .	71
4.31	Isoterma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador NiW/ γ -Al ₂ O ₃ EDTA.	72

N° de Figura	Descripción	Página
4.32	Espectro Infrarrojo del soporte γ -Al ₂ O ₃ sin calcinar (SC) y calcinado (C).	78
4.33	Espectro Infrarrojo del soporte SBA-15 sin calcinar (SC) y calcinado (C).	80
4.34	Espectro Infrarrojo del soporte AISBA-15 (Si/Al=10) sin calcinar (SC) y calcinado (C).	82
4.35	Espectro Infrarrojo del soporte AISBA-15 (Si/Al=30) sin calcinar (SC) y calcinado (C).	84
4.36	Espectro Infrarrojo de los soportes γ -Al ₂ O ₃ , SBA-15, AISBA-15 (Si/Al=10,30) calcinados (C).	85
4.37	Espectro Infrarrojo de los catalizadores sin calcinar soportados en γ -Al ₂ O ₃ .	87
4.38	Espectro Infrarrojo de los catalizadores sin calcinar soportados en SBA-15.	88
4.39	Espectro Infrarrojo de los catalizadores sin calcinar soportados en AISBA-15 (Si/Al=10).	90
4.40	Espectro Infrarrojo de los catalizadores sin calcinar soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).	91
4.41	Espectro Infrarrojo de los catalizadores calcinados soportados en γ -Al ₂ O ₃ .	92
4.42	Espectro Infrarrojo de los catalizadores calcinados soportados en SBA-15.	93
4.43	Espectro Infrarrojo de los catalizadores calcinados soportados en AISBA-15 (Si/Al=10).	95
4.44	Espectro Infrarrojo de los catalizadores calcinados soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).	96
4.45	Espectro Uv-Vis de los catalizadores Ni/ γ -Al ₂ O ₃ con y sin agente quelante.	100

N° de Figura	Descripción	Página
4.46	Espectro Uv-Vis de los catalizadores W/ γ -Al ₂ O ₃ con y sin agente quelante.	101
4.47	Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiW/ γ -Al ₂ O ₃ con y sin agente quelante.	103
4.48	Espectro Uv-Vis de los catalizadores Ni/SBA-15 con y sin agente quelante.	104
4.49	Espectro Uv-Vis de los catalizadores W/SBA15 con y sin agente quelante.	105
4.50	Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiW/SBA15 con y sin agente quelante.	107
4.51	Espectro Uv-Vis de los catalizadores Ni/Al-SBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.	109
4.52	Espectro Uv-Vis de los catalizadores W/Al-SBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.	110
4.53	Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.	112
4.54	Espectro Uv-Vis de los catalizadores Ni/Al-SBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.	114
4.55	Espectro Uv-Vis de los catalizadores W/Al-SBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.	115
4.56	Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.	117
4.57	Espectro Raman de los catalizadores NiW/ γ -Al ₂ O ₃ con y sin agente quelante.	119
4.58	Espectro Raman de los catalizadores NiW/SBA15 con y sin agente quelante.	121
4.59	Espectro Raman de los catalizadores NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.	123
4.60	Espectro Raman de los catalizadores NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.	125

B.1	Los cuatro tipos de isothermas de adsorción usualmente encontrados en la adsorción de nitrógeno.	134
B.2	Las cuatro formas de histéresis de las isothermas de adsorción usualmente encontradas en la adsorción de nitrógeno.	135

ÍNDICE DE TABLAS

N° de Tabla	Descripción	Página
1.1	Condiciones de secuencia de descomposición hidróxidos de aluminio.	11
3.1	Soporte gama alúmina (γ -Al ₂ O ₃).	26
3.2	Soporte SBA-15.	28
3.3	Soporte AISBA-15.	29
3.4	Catalizadores NiW/AISBA-15 EDTA.	31
4.1	Sistema cristalino de los catalizadores NiW soportados en γ -Al ₂ O ₃ .	41
4.2	Planos cristalinos de los soportes SBA-15, AISBA-15 (Si/Al=10, 30).	43
4.3	Planos cristalinos de los catalizadores NiW soportados en SBA-15.	45
4.4	Sistema cristalino de los catalizadores NiW soportados en SBA-15.	46
4.5	Planos cristalinos de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=10).	48
4.6	Sistema cristalino de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=10).	49
4.7	Planos cristalinos de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).	52
4.8	Sistema cristalino de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).	53
4.9	Propiedades texturales de los soportes.	60
4.10	Propiedades texturales de los catalizadores.	74
4.11	Espesor de Pared de los Soportes y Catalizadores.	75
4.12	Grupos funcionales del soporte γ -Al ₂ O ₃ sin calcinar (SC) y calcinado (C).	78

N° de Tabla	Descripción	Página
4.13	Grupos funcionales del soporte SBA-15 sin calcinar (SC) y calcinado (C).	79
4.14	Grupos funcionales del soporte AISBA-15 (Si/Al=10) sin calcinar (SC) y calcinado (C).	81
4.15	Grupos funcionales del soporte AISBA-15 (Si/Al=30) sin calcinar (SC) y calcinado (C).	83
4.16	Grupos funcionales de los soportes γ -Al ₂ O ₃ , SBA-15, AISBA-15 (Si/Al=10,30) calcinados (C).	85
4.17	Grupos funcionales de los catalizadores sin calcinar soportados en γ -Al ₂ O ₃ .	86
4.18	Grupos funcionales de los catalizadores sin calcinar soportados en SBA-15.	88
4.19	Grupos funcionales de los catalizadores sin calcinar soportados en AISBA-15 (Si/Al=10).	89
4.20	Grupos funcionales de los catalizadores sin calcinar soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).	91
4.21	Grupos funcionales de los catalizadores calcinados soportados en γ -Al ₂ O ₃ .	92
4.22	Grupos funcionales de los catalizadores calcinados soportados en SBA-15.	93
4.23	Grupos funcionales de los catalizadores calcinados soportados en AISBA-15 (Si/Al=10).	94
4.24	Grupos funcionales de los catalizadores calcinados soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).	96
4.25	Tipos de simetría de los catalizadores Ni/ γ -Al ₂ O ₃ con y sin agente quelante.	99
4.26	Tipos de simetría de los catalizadores W/ γ -Al ₂ O ₃ con y sin agente quelante.	101
4.27	Tipos de simetría de los catalizadores NiW/ γ -Al ₂ O ₃ con y sin agente quelante.	102

N° de Tabla	Descripción	Página
4.28	Tipos de simetría de los catalizadores Ni/SBA-15 con y sin agente quelante.	104
4.29	Tipos de simetría de los catalizadores W/SBA-15 con y sin agente quelante.	105
4.30	Tipos de simetría de los catalizadores NiW/SBA-15 con y sin agente quelante.	107
4.31	Tipos de simetría de los catalizadores Ni/AlSBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.	108
4.32	Tipos de simetría de los catalizadores W/AlSBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.	110
4.33	Tipos de simetría de los catalizadores NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.	111
4.34	Tipos de simetría de los catalizadores Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.	113
4.35	Tipos de simetría de los catalizadores W/AlSBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.	115
4.36	Tipos de simetría de los catalizadores NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.	116
4.37	Estiramientos de óxidos metálicos presentes en los catalizadores NiW/ γ -Al ₂ O ₃ con y sin agente quelante.	118
4.38	Estiramientos de óxidos metálicos presentes en los catalizadores NiW/SBA-15 con y sin agente quelante.	120
4.39	Estiramientos de óxidos metálicos presentes en los catalizadores NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.	122
4.40	Estiramientos de óxidos metálicos presentes en los catalizadores NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.	124
A.1	Pesos Moleculares.	1.32
A.2	Fórmulas para la impregnación del catalizador monometálico Ni al 5.56%.	132

A.3	Fórmulas para la impregnación del catalizador monometálico W al 24.8%.	132
A.4	Fórmulas para la impregnación del catalizador bimetálico NiW a una relación molar de 0.41.	133

NOMENCLATURA

Abreviatura	Descripción
° C	Grados Celsius
Å	Unidad de longitud Angstrom
δ	Espesor de Pared
γ-Al ₂ O ₃	Gama Alúmina
a ₀	Parámetro de Celda
2θ	Escala 2 theta
Al	Aluminio
Al[OCH(CH ₃)C ₂ H ₅] ₃	Trisecbutóxido de Aluminio
Al (NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Nitrato de Aluminio Nonahidratado
AlSBA-15	Aluminosilicato
Al ₂ O ₃	Alúmina
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CCD	Dispositivo con carga acoplada
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol
CyDTA	Ácido 1,2-Ciclohexilendinitrilotetraacético
Co	Cobalto
DRX	Difracción de Rayos X

Abreviatura	Descripción
EDTA	Ácido Etilendiaminotetraacético
ERD Uv-Vis	Espectroscopia de Reflectancia Difusa Visible Uv-Visible
FCC	Craqueo catalítico fluidizado
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
H ₂ O	Agua Desionizada
HCl	Ácido Clorhídrico
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
JCPDS	Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvo
M41S	Material mesoporoso serie 41
Mo	Molibdeno
N ₂	Nitrógeno
NOM	Norma Oficial Mexicana
Ni	Níquel
NiO	Óxido de Níquel II
NH ₄ OH	Hidróxido de Amonio
NH ₄ OH/H ₂ O	Mezcla Amoniacal
Nm	Unidad de longitud Nanómetro
O ₂	Oxígeno

Abreviatura	Descripción
pH	Potencial de Hidrógeno
Pluronic P-123	Copolímero de Tribloque de la Corporación BASF
Rpm	Revoluciones por minuto
SAXS	Dispersión de Rayos X a bajo ángulo
SBA-15	Soporte mesoporoso Santa Bárbara Amorfa
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
Si/Al	Relación molar de silicio respecto del aluminio
SiO ₂	Dióxido de Silicio
Ti	Titanio
TEOS	Tetraetilortosilicato
Td	Simetría Tetraédrica
Oh	Simetría Octaédrica
WAXS	Dispersión de Rayos X en amplio ángulo
W	Tungsteno
WO ₃	Óxido de Tungsteno VI
Zr	Zirconio

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio de una serie de catalizadores soportados en sólidos mesoporosos de sílice SBA-15 modificados con aluminio, los cuales se sintetizaron por el método hidrotérmico.

La síntesis del soporte ALSBA-15 se obtuvo por el método de impregnación usando nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en ácido clorhídrico (HCl) como solución en el SBA-15 preparado. La relación molar de Si/Al tuvo valores de 10 y 30, variando así, la cantidad de aluminio incorporada. La impregnación de las fases activas se desarrolló por el método de humedad incipiente de las soluciones de las sales de nitrato de níquel al 5.56% en peso y del metatungstato de amonio al 24.8% en peso con una relación molar de Ni/Ni+W=0.41 ajustado a pH=7. La relación molar empleada del agente quelante fue Ni: EDTA=1:1.

La caracterización de los materiales sintetizados comprendió las siguientes técnicas de caracterización: Difracción de Rayos X (DRX) a ángulo amplio (WAXS) y bajo (SAXS), Fisisorción de Nitrógeno (BET), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Espesor de Pared (δ), Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Visible (ERD Uv-Vis) y Espectroscopia Raman. Los catalizadores se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX) a ángulo amplio (WAXS) y bajo (SAXS), Fisisorción de Nitrógeno (BET) y Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Espesor de Pared (δ), Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Visible (ERD Uv-Vis) y Espectroscopia Raman. Los soportes se analizaron empleando solamente Fisisorción de Nitrógeno (BET) y Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Para el análisis de Difracción de Rayos X a ángulo amplio $20 < 2\theta < 80$, en escala 2θ , se examinó que en los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se percibieron los planos $d_{[111]} = 4.22 \text{ \AA}$, $d_{[220]} = 2.79 \text{ \AA}$, $d_{[311]} = 2.43 \text{ \AA}$, $d_{[222]} = 2.37 \text{ \AA}$, $d_{[400]} = 1.97 \text{ \AA}$, $d_{[511]} = 1.52 \text{ \AA}$ y $d_{[440]} = 1.4 \text{ \AA}$ característicos de la Al_2O_3 en su fase de transición gama con estructura cúbica centrada en la cara; mientras que en los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados en SBA-15 se notaron los planos $d_{[100]} = 4.25 \text{ \AA}$, $d_{[101]} = 3.34 \text{ \AA}$, $d_{[110]} =$

2.45 Å y $d_{[200]} = 2.12$ Å relacionados con el SiO₂ con estructura hexagonal. En el caso de los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados en AISBA-15 con las relaciones molares Si/Al de 10 y 30 se consideraron los planos tanto del SiO₂ y de la γ -Al₂O₃. Así mismo se contemplaron las fases activas impregnadas en los distintos soportes en los planos $d_{[001]} = 3.86$ Å, $d_{[110]} = 3.7$ Å, $d_{[101]} = 3.18$ Å, $d_{[200]} = 2.63$ Å y $d_{[102]} = 1.79$ Å asociados con el WO₃ con estructura tetragonal centrada en el cuerpo y en los planos $d_{[111]} = 2.43$ Å, $d_{[200]} = 2.1$ Å, $d_{[220]} = 1.47$ Å, $d_{[311]} = 1.27$ Å, $d_{[222]} = 1.21$ Å ligados con el NiO con estructura cúbica centrada en la cara. La Difracción de Rayos X a ángulo bajo $0 < 2\theta < 10$, en escala 2θ , se vieron los planos $d_{[100]} = 252$ Å, $d_{[110]} = 80$ Å y $d_{[200]} = 44$ Å correspondientes del AISBA-15. Mediante el análisis de Fisisorción de Nitrógeno se demostró que el soporte SBA-15 tuvo un área específica (A_s) de 1224 m²/g, diámetro de poro (D_p) de 38 Å y volumen de poro (V_p) de 1.29 cm³/g. En el cálculo del espesor de pared (δ) se indicó un aumento en el grosor de pared para los catalizadores bimetálicos en comparación de los catalizadores monometálicos confirmando la incorporación de metales dentro de los poros de los distintos catalizadores. La incorporación del aluminio se hizo notar en la pérdida del área específica del SBA-15 pues se observó una disminución de un 41% en peso a un 59% en peso para relaciones molares Si/Al de 30 y 10, respectivamente. En el análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier se reveló enlaces representativos del soporte AISBA-15 con los grupos funcionales Si-OH a 3308 cm⁻¹, Si-O-Al a 807 cm⁻¹, Si-O-Si a 1065 cm⁻¹, Si-O a 456 cm⁻¹ y finalmente COO- y C=O a 1400 cm⁻¹ y 1300 cm⁻¹, respectivamente; siendo sobresaliente una banda amplia a 1065 cm⁻¹ asignada al modo de estiramiento Si-O-Si representativo del óxido de silicio. En el análisis de Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Visible para los catalizadores monometálicos se manifestaron las especies de óxidos de níquel con simetría tetraédrica (Td) y las especies de óxidos de tungsteno con simetría octaédrica (Oh), y para los catalizadores bimetálicos una combinación de ambas simetrías. En el análisis de Espectroscopia Raman se corroboró la presencia de especies de monotungstato (WO₃) con simetrías octaédricas y de politungstato (W₇O₂₄⁶⁻) con simetría tetraédrica. En resumen, la aparición de simetrías octaédricas y de especies de monotungstato favorecen las rutas de desulfuración e hidrogenación, respectivamente, esto es debido a que son precursores de laminillas y multilaminillas de los catalizadores sulfurados NiWS y WS.

ABSTRACT

In this work presents the study of a series of catalysts supported on silica mesoporous solids SBA-15 modified with aluminum, which were synthesized by the hydrothermal method.

The synthesis support of AlSBA-15 was obtained by the impregnation method using aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) in hydrochloric acid (HCl) as a solution in the synthesized SBA-15. The molar ratio of Si/Al had values of 10 and 30, thus varying the amount of aluminum incorporated. Impregnation of the active phases was performed by the incipient wetness method from salt solutions of nickel nitrate to 5.56% weight and ammonium metatungstate to 24.08% weight with a molar ratio $\text{Ni}/\text{Ni}+\text{W}=0.41$ adjusted to $\text{pH}=7$. The molar ratio of the chelating agent was $\text{Ni}:\text{EDTA}= 1:1$.

The characterization of the synthesized materials comprises the following characterization techniques: X-Ray Diffraction (XRD) at a wide angle (WAXS) and low (SAXS), Physisorption of Nitrogen (BET), Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR), Thickness Wall (δ), Diffuse Reflectance Spectroscopy Uv-Visible (Uv-Vis ERD) and Raman Spectroscopy. X-Ray Diffraction (XRD) at a wide angle (WAXS) and low (SAXS), Physisorption of Nitrogen (BET) and Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR), Wall Thickness (δ), Diffuse Reflectance Spectroscopy Uv-Visible (Uv-Vis ERD) and Raman Spectroscopy characterized the catalysts. Physisorption of Nitrogen (BET) and Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR) were characterized using only supports.

For the analysis of X-Ray Diffraction to Wide Angle $20 < 2\theta < 80$, in 2θ scale, showed that monometallic and bimetallic catalysts supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were perceived planes $d_{[111]} = 4.22 \text{ \AA}$, $d_{[220]} = 2.79 \text{ \AA}$, $d_{[311]} = 2.43 \text{ \AA}$, $d_{[222]} = 2.37 \text{ \AA}$, $d_{[400]} = 1.97 \text{ \AA}$, $d_{[511]} = 1.52 \text{ \AA}$ and $d_{[440]} = 1.4 \text{ \AA}$ characteristic of Al_2O_3 in gamma phase transition with face centered cubic structure; while monometallic catalysts and bimetallic supported on SBA-15 were showed planes $d_{[100]} = 4.25 \text{ \AA}$, $d_{[101]} = 3.34 \text{ \AA}$, $d_{[110]} = 2.45 \text{ \AA}$ and $d_{[200]} = 2.12 \text{ \AA}$ related SiO_2 with hexagonal structure. In the case of monometallic and bimetallic catalysts supported on AlSBA-15 with the molar ratios, Si/Al of 10 and 30 both planes SiO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were considered. Also active phases

impregnated with various media were contemplated on planes $d_{[001]} = 3.86 \text{ \AA}$, $d_{[110]} = 3.7 \text{ \AA}$, $d_{[101]} = 3.18 \text{ \AA}$, $d_{[200]} = 2.63 \text{ \AA}$ and $d_{[102]} = 1.79 \text{ \AA}$ associated with WO_3 body centered tetragonal structure and planes $d_{[111]} = 2.43 \text{ \AA}$, $d_{[200]} = 2.1 \text{ \AA}$, $d_{[220]} = 1.47 \text{ \AA}$, $d_{[311]} = 1.27 \text{ \AA}$, $d_{[222]} = 1.21 \text{ \AA}$ linked NiO with face centered cubic structure. The X-ray diffraction to low angle $0 < 2\theta < 10$, in 2θ scale, were planes $d_{[100]} = 252 \text{ \AA}$, $d_{[110]} = 80 \text{ \AA}$ and $d_{[200]} = 44 \text{ \AA}$ corresponding to the AISBA-15. By the analysis of Physisorption of Nitrogen showed that the SBA-15 had a specific area (As) of $1224 \text{ m}^2/\text{g}$, pore diameter (Dp) of 38 \AA and pore volume (Vp) of $1.29 \text{ cm}^3/\text{g}$. The incorporation of aluminum was observed in the loss of specific area of the SBA-15 as a decrease of 41% wt to 59% wt in molar ratios Si/Al of 30 and 10, respectively. Wall Thickness (δ) indicated an increase in the wall thickness for the comparison between bimetallic catalysts and monometallic catalysts confirming the incorporation of metal into the pores of the various catalysts. In the analysis of Infrared Spectroscopy Fourier Transform revealed representative links of support AISBA-15 with the Si-OH functional groups to 3308 cm^{-1} , Si-O-Al to 807 cm^{-1} , Si-O-Si 1065 cm^{-1} , Si-O to 456 cm^{-1} and finally COO- and C=O at 1400 cm^{-1} and 1300 cm^{-1} , respectively; being projecting a broad band to 1065 cm^{-1} assigned to Si-O-Si stretching mode representative of the silica oxide. In the analysis of Diffuse Reflectance Spectroscopy Uv-Visible for monometallic catalysts appeared species nickel oxide with tetrahedral symmetry (Td) and species of oxides of tungsten with octahedral symmetry (Oh), and bimetallic catalysts a combination both symmetries. In the Raman spectroscopy analysis the presence of species of monotungstates (WO_3) with octahedral symmetries and polytungstates ($\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$) with tetrahedral symmetry were confirmed. In summary, the octahedral symmetry and appearance of species of monotungstates favor desulfurization and hydrogenation routes, respectively; this is because they are precursors of lamellae and multilamella in NiWS and WS desulfurized catalysts.

INTRODUCCIÓN

Las industrias del petróleo se enfrentan a enormes desafíos debido a que las regulaciones ambientales son cada vez más estrictas, junto con el aumento de la pureza de crudo pesado y derivados. El crudo pesado, es un componente principal del aceite crudo porque contiene altas cantidades de azufre (casi del 4% en peso) y de nitrógeno (0.4% en peso). En comparación con el crudo ligero convencional, el azufre y nitrógeno se deben eliminar para cumplir con las especificaciones de los procesos de refinación aguas abajo, tales como craqueo catalítico fluidizado (FCC) y de hidro craqueo para producir gasolina y diésel. Actualmente, los contaminantes de azufre y nitrógeno se eliminan del crudo pesado por hidrotratamiento en presencia de catalizadores de sulfuro Ni (Co) – W (Mo) soportado sobre Al_2O_3 .

El mejoramiento catalítico de un catalizador por hidrotratamiento de NiW depende del soporte usado, ya que las propiedades de la superficie varían con los cambios del soporte empleado. La alteración de las actividades catalíticas pueden ser atribuidas al soporte puede surgir como resultado de una variación importante en la dispersión y morfología de la fase activa y las posibles interacciones del metal en el soporte. La dispersión de los componentes activos es también una función de la interacción del metal en el soporte. El descubrimiento de tamices moleculares mesoporosos de sílice abrió nuevas posibilidades en muchos campos de la química y ciencia de los materiales. Estos materiales poseen áreas específicas elevadas, volúmenes de poro altos y estructuras de poro bien ordenadas con mesoporos uniformes, ajustables desde aproximadamente 2 a 10 nm. Los materiales mesoporosos tienen una clara ventaja sobre las zeolitas microporosas y zeotipos de tamices moleculares para la adsorción y la transformación de las grandes moléculas orgánicas. El descubrimiento de materiales mesoporosos, típicamente materiales como el M41S, ofrece una oportunidad para que sean utilizados como catalizadores versátiles o soportes de catalizadores para la conversión de moléculas de gran tamaño, pero la débil estabilidad hidrotérmica de estos materiales limitan mucho su uso extensivo. Durante los últimos años, el SBA-15, que es un plantilla de polímero de sílice con mesoporos ordenados hexagonales, ha sido ampliamente estudiado y se está evaluando para numerosas aplicaciones en los campos de catálisis, separación, purificación del agua, y dispositivos avanzados ópticos.

Este interés se deriva notablemente de muchas características deseables del SBA-15, entre ellos la medida del tamaño de poro, alto grado de ordenamiento estructural, facilidad de síntesis, mayor tamaño de poro, paredes más gruesas de los poros y estabilidad hidrotérmica superior en comparación con la M41S según Zhao y col. ^[12] El polímero empleado para obtener el SBA-15, poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO), es el biodegradable y más barato que los tensioactivos utilizados inicialmente en la síntesis de la MCM-41. Otra característica de SBA-15 es la existencia de microporos interconectando mesoporos hexagonales ordenados, los cuales hacen que sea más adecuado para la catálisis porque estas interconexiones facilitan la difusión en el interior de la estructura porosa entera. Por lo tanto, muchos esfuerzos están dirigidos a diseñar más catalizadores de hidrodesulfuración (HDS), dependiendo de su aplicación particular, ya sea usando nuevos soportes catalíticos o cambiando la fase activa. Se ha comprobado que con la incorporación del aluminio dentro de la matriz de SBA-15 mejora la acidez en la estructura mesoporosa silícea según Macías y col. ^[24]

Se ha estudiado que a relaciones molares Si/Al de 10 y 30 contribuyen a un aumento de la actividad de hidrodesulfuración de moléculas tales como el Dibenzotiofeno (DBT) según Li y col. ^[27] Por lo tanto, el AISBA-15 es presentado como un material prometedor en la preparación de catalizadores de HDS según Kumaran y col. ^[21] puesto que mejora la estabilidad térmica e hidrotérmica según Lizama y col., ^[15]. Razón por la cual el presente trabajo de investigación tiene como finalidad usar la AISBA-15 con relaciones molares Si/Al de 10 y 30, y además se pretende estudiar el efecto de la solución H₂O/NH₄OH a pH=7 en la impregnación de las fases activas NiW ya que permiten desulfurar y desnitrógenar compuestos sulfurados según Silva y col., ^[4] que en la bibliografía no se han reportado trabajos que indiquen la distribución de fases activas sobre el soporte AISBA-15 a pH=7, pero si utilizando la γ -Al₂O₃ como soporte para catalizadores NiW con valores de pH de 1.7, 4.0, 5.3 y 8.2 utilizando CyDTA (C₁₄H₂₂N₂O₈) como aditivo según Santolalla y col. ^[31] Esto es importante puesto que en general las propiedades de un catalizador y su actividad están en estrecha relación con la dispersión de las fases activas y del pH. Por lo tanto, en el presente proyecto se realizaron catalizadores bimetalicos NiW soportados en AISBA-15 utilizando un agente quelante que pretende ser usado como catalizador de HDS.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El petróleo y los combustibles fósiles constituyen más del 70% de las fuentes principales de energía, hecho que involucra importantes problemas de contaminación. Uno de ellos es la producción de emisiones sulfurosas a la atmósfera, ya que el petróleo tiene una fracción relativamente pesada que contiene una gran cantidad de compuestos azufrados y nitrogenados.

Estos, al ser quemados, liberan dióxido de azufre y diversos óxidos de nitrógeno. Lo anterior, motivado por el establecimiento de normas ambientales cada vez más estrictas. Un ejemplo de esto es la ley NOM-137-SEMARNAT-2013 que regula el contenido máximo de compuestos azufrados en gasolina y diésel, la cual establece que el contenido de azufre en la gasolina debe estar entre 10 a 15 ppm, y en el diésel de 50 ppm; por lo que es necesario que los combustibles fósiles sean cada vez más procesados, lo que encarece su refinamiento, y la tecnología se vea forzada a optimizar el proceso de tal forma que el beneficio sea máximo tanto económicamente como ambientalmente. Por lo cual, mediante estudios, nuevos catalizadores Ni (Co) – W (Mo) de hidrotratamiento han atraído la atención debido a la necesidad de producir menos contaminantes fósiles.

JUSTIFICACIÓN

En México se pueden encontrar tres tipos de crudo: Maya, Istmo, y 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 diésel y las especificaciones cada vez más estrictas en materia de protección al ambiente, hacen que los procesos de refinación sean más costosos.

Muchos esfuerzos están dirigidos a diseñar más catalizadores de hidrosulfuración (HDS), dependiendo de su aplicación particular, ya sea usando nuevos soportes catalíticos o cambiando la fase activa. El interés en ellos es debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, nueva morfología y textura atractiva. Los tamices moleculares mesoporosos bien ordenados como la SBA-15, especialmente modificado por la incorporación de diferentes

heteroátomos (Al, Ti, Zr, etc.), es presentado como un material prometedor para ser usado en la preparación de catalizadores de HDS. Los catalizadores de HDS más utilizados están generalmente constituidos de sulfuros de metales de transición del grupo VI (Mo, W) promovidos por elementos del grupo VIII (Co, Ni) soportados sobre óxidos con alta área específica como la γ -Al₂O₃. El catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ es calificado como un excelente desulfurador, mientras que el catalizador NiW/ γ -Al₂O₃ por su alta actividad en la desnitrogenación e hidrogenación.

Por tanto, con la implementación de catalizadores soportados en AISBA-15 y con las fases activas NiW se contribuye a determinar las propiedades texturales, estructurales, entre otras.

El uso de agentes quelantes durante la preparación del catalizador ayuda a su actividad en HDS. El efecto de los agentes quelantes se observa principalmente en catalizadores promovidos como NiMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃ o CoMo/Al₂O₃ y no se observan modificaciones importantes sobre catalizadores tipo Mo/Al₂O₃ o W/Al₂O₃. Por lo que en el presente trabajo se utilizará el ácido etildiaminotetraacético (EDTA) como aditivo debido a que según Peña y col.^[38] y Ryczkowski^[48] éste tiende a aumentar al doble la actividad catalítica.

Además como innovación en el trabajo se pretende estudiar el efecto de la solución amoniacal (NH₄OH/H₂O a pH=7 debido a que no se ha reportado a pH neutro) en la impregnación de las fases activas sobre el soporte utilizando el ácido etildiaminotetraacético (EDTA) como aditivo.

HIPÓTESIS

Lograr una mejor dispersión de las fases activas NiW sobre el soporte Al-SBA-15 con la modificación de las especies Ni y W en el proceso de impregnación empleando como solución amoniacal a un pH=7 además de agregar EDTA como aditivo. Y así generar mejores propiedades que sirva como un catalizador en el proceso de hidrodesulfuración.

OBJETIVO GENERAL

Preparar catalizadores bimetálicos (NiW) soportados en AISBA-15 mediante la incorporación del aluminio por el método de síntesis de impregnación, y determinar en qué relación molar (Si/Al=10, 30) se generan las mejores propiedades en los materiales sintetizados para ser empleado como soporte de un catalizador de HDS.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el soporte AISBA-15.
- Impregnar el soporte con las fases activas NiW y utilizar el aditivo ácido etildiaminotetraacético (EDTA).
- Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores como sus propiedades texturales, estructura de los soportes e incorporación de los metales en los poros.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1 Hidrotratamiento (HDT)

El hidrotratamiento consiste principalmente de la hidrodesulfuración, hidrogenación (HDN), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesoxigenación (HDO), e hidrogenación, de fracciones de hidrocarburos. Una de las características principales del hidrotratamiento es que, en esencia no se cambia la distribución del tamaño molecular. El proceso de hidrodesintegración sí cambia la distribución de las moléculas de los hidrocarburos. Debido a que se asigna como objetivo principal del hidrotratamiento la desulfuración de fracciones de petróleo, se le da en general a las plantas que realizan esta función, el nombre de hidrodesulfurados o plantas de proceso de hidrodesulfuración como se muestra en la figura 1.1.

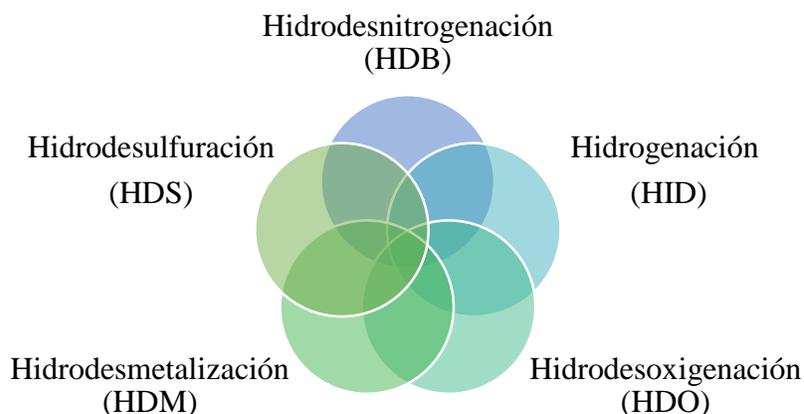


Figura 1.1 Tipos de reacciones de HDT. ^[1]

Los términos hidrotratamiento, hidroprocesamiento, hidrocrqueo, e hidrodesulfuración se utilizan libremente en la industria debido a que, en el hidrodesulfuración y procesos de hidrocrqueo, el craqueo y las operaciones de desulfuración ocurren simultáneamente y es relativo en cuanto a quien predomina.

El hidrotratamiento se refiere a una operación relativamente leve cuyo principal objetivo es saturar olefinas y reducir el contenido de azufre y de nitrógeno (y no cambiar el intervalo de ebullición) de la alimentación. El hidrocraqueo se refiere a procesos cuyo objetivo principal es reducir la ebullición varía más bajo que el de la alimentación. El hidrotratamiento e hidrocraqueo fijan los dos extremos del espectro y los procesos con una cantidad sustancial de azufre y la eliminación de nitrógeno y un cambio significativo en la gama de los productos en comparación con la alimentación de ebullición se denomina hidroprocesamiento. El hidrotratamiento es un proceso para estabilizar catalíticamente productos derivados del petróleo y remover elementos objetables de productos o materias primas haciéndolos reaccionar con hidrógeno. Los elementos objetables eliminados por hidrotratamiento incluyen azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y metales traza. El hidrotratamiento se aplica a una amplia gama de materias primas, a partir de nafta para crudo reducido. Cuando se emplea el proceso específicamente para la eliminación de azufre se le suele llamar hidrodesulfuración o HDS. Para alcanzar los objetivos medioambientales puede ser necesario hidrogenar anillos aromáticos para reducir el contenido aromático mediante la conversión de compuestos aromáticos en parafinas. La figura 1.2 ilustra una unidad de hidrotratamiento típico.

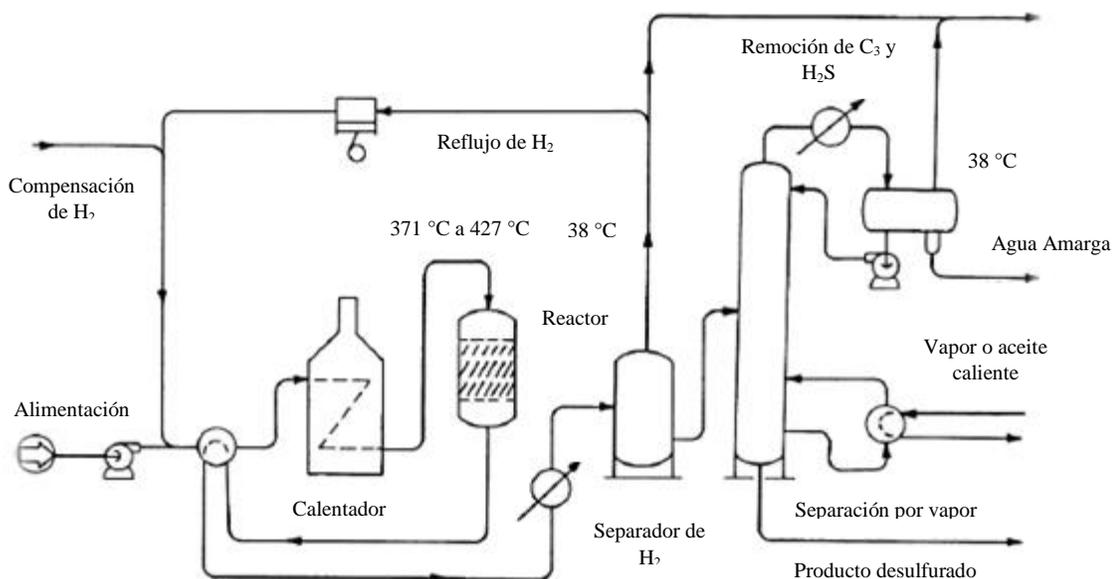


Figura 1.2 Unidad de hidrotratamiento típico. [2]

La alimentación de aceite se mezcla con gas rico en hidrógeno, ya sea antes o después de que se precalienta a la temperatura de entrada del reactor adecuado.

La mayoría de las reacciones de hidrotratamiento se llevan a cabo por debajo de 800 °F (427 °C) para minimizar el agrietamiento, y la alimentación generalmente se calienta a entre 500 °F y 800 °F (260 °C – 427 °C).

La alimentación de aceite combinado con el gas rico en hidrógeno entra en la parte superior del reactor de lecho fijo.

En presencia del catalizador de óxido metálico, el hidrógeno reacciona con el aceite para producir sulfuro de hidrógeno, amoníaco, hidrocarburos saturados, y metales libres.

Los metales permanecen en la superficie del catalizador y los demás productos salen del reactor con la corriente de aceite-hidrógeno.

El efluente del reactor se enfría antes de separar el aceite del gas rico en hidrógeno. El aceite se extrae de cualquier sulfuro de hidrógeno restante y la vía termina en una stripper. El gas puede ser tratado para separar sulfuro de hidrógeno y se recicla al reactor. ^[2]

1.2 Hidrodesulfuración

La HDS es una reacción catalítica de gran importancia en la industria petrolera. El consumo mundial de productos derivados del petróleo es cada vez mayor y las reservas de crudos livianos exentos de azufre son cada vez menores.

Es tal el volumen de crudo procesado que se podría considerar a la HDS como una de las reacciones químicas industriales de mayor importancia en el mundo actual. ^[3]

El grado de dificultad para remover el azufre del hidrocarburo viene expresado a continuación de arriba hacia abajo, como se muestra en la figura 1.3.

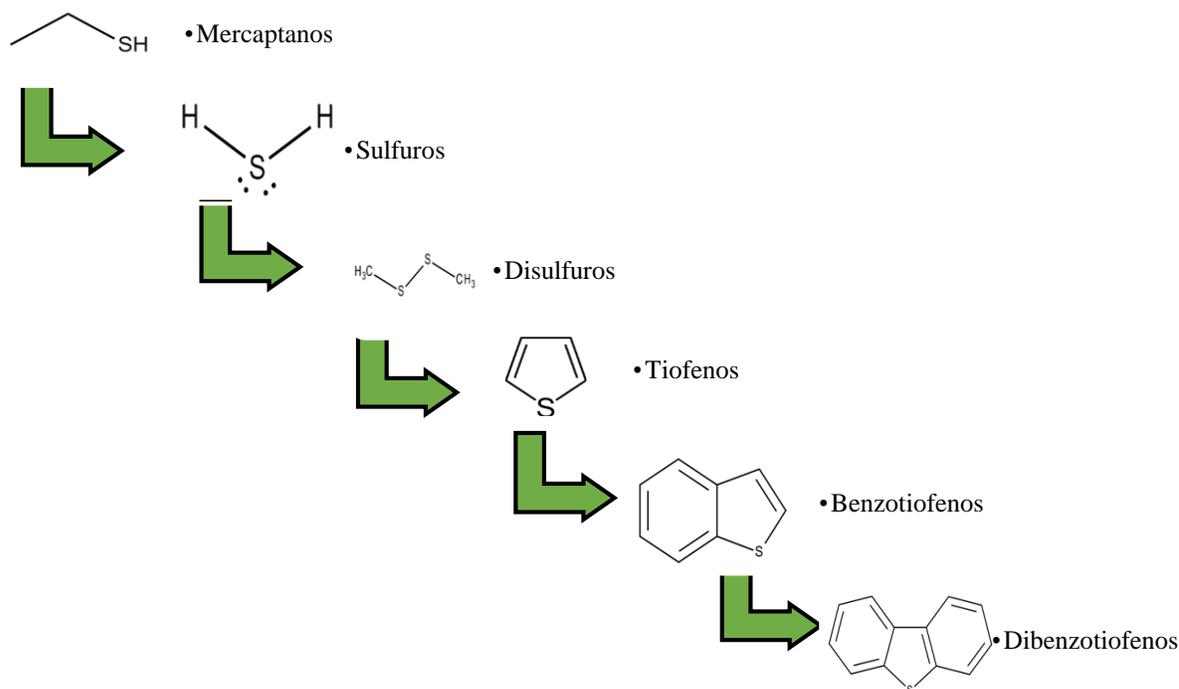


Figura 1.3 Grado de remoción de azufre en hidrocarburos. ^[3]

El nivel de Hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el ácido sulfhídrico (H_2S) debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador. ^[2, 3]

1.2.1 Rutas del Proceso de Hidrodesulfuración

El principio en el que se basa la HDS es en que los enlaces C-C y C-H son más estables que los enlaces C-S, por lo tanto estos últimos son atacados rápidamente por el hidrógeno. Para tener una idea del proceso de HDS, experimentalmente se ha llevado a cabo con compuestos

modelo que son representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo el tiofeno (T), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). La reacción de HDS del DBT implica dos vías alternativas, como se muestra en la figura 1.4.

- **Hidrodesulfuración Directa (HDS):** La HDS consiste en la escisión del enlace C-S sin escisión del anillo aromático para producir bifenilo (BP) como producto principal y como producto secundario el ciclohexilbenceno (CHB) el cual, posteriormente se hidrogena para producir biciclohexilbenceno (BCH).
- **Hidrogenación:** El mecanismo se presenta con la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos del dibenzotiofeno (DBT) manteniendo el heteroátomo unido a otro anillo aromático, para obtener un producto denominado 1, 2, 3, 4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), el cual es desulfurado para dar a la formación al producto ciclohexilbenceno (CHB), y posteriormente de una hidrogenación se produce el biciclohexilbenceno (BCH), producto que va a tener lugar cuando los dos mecanismos de reacción de HDS del DBT están en el equilibrio pseudo-estable.

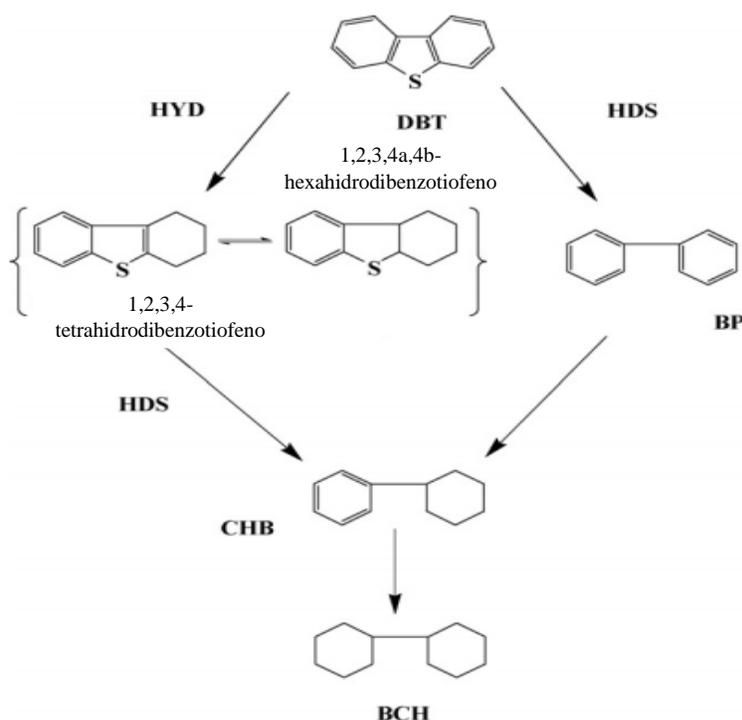


Figura 1.4 Reacción de HDS del DBT. ^[4]

1.3 Catalizadores usados en la HDS

Los catalizadores desarrollados para hidrotratamiento incluyen cobalto y molibdeno en óxidos de alúmina, óxido de níquel, tiomolibdato de níquel, tungsteno y sulfuros de níquel y óxidos de vanadio. Los óxidos de cobalto y molibdeno sobre catalizadores de alúmina son en la mayoría de uso general hoy en día debido a que han demostrado ser altamente selectivos, fácil de regenerar, y resistente a los venenos. Ellos deben ser activados mediante la conversión de los metales de hidrogenación a partir del óxido en la forma de sulfuro.

Sin embargo, la eliminación de nitrógeno es una consideración importante, los catalizadores formados por compuestos de níquel-cobalto-molibdeno (Ni-Co-Mo) y níquel-molibdeno (Ni-Mo) soportados en alúmina (Al_2O_3) son más eficientes.

El nitrógeno es generalmente más difícil de eliminar que el azufre de corrientes de hidrocarburos, y cualquier tratamiento que reduce la concentración de exceso de nitrógeno a un nivel satisfactorio por lo general será eliminar eficazmente el exceso de azufre.

Los catalizadores que contienen níquel generalmente requieren la activación por presulfuración con disulfuro de carbono, mercaptanos, o sulfuro de dimetilo antes de llevarlos a la temperatura de reacción; sin embargo, algunas refinerías activan estos catalizadores de cobalto-molibdeno (CoMo) mediante la inyección de la sustancia química de sulfuración en la alimentación de aceite durante el arranque. La reacción de sulfuración es altamente exotérmica y se debe tener cuidado para evitar temperaturas excesivas durante la activación. ^[5-6]

Los catalizadores de cobalto-molibdeno (CoMo) son selectivos para la eliminación de azufre y catalizadores de níquel-molibdeno (NiMo) son selectivos para la eliminación de nitrógeno, aunque ambos catalizadores eliminarán tanto azufre como nitrógeno.

Los catalizadores de níquel-molibdeno (NiMo) tienen una actividad de hidrogenación mayor que el cobalto-molibdeno (CoMo) que se traduce, en las mismas condiciones operativas, en una mayor saturación de anillos aromáticos. En pocas palabras, si la reducción de azufre es

el objetivo principal, que un catalizador de cobalto-molibdeno (CoMo) reducirá el azufre una cantidad dada en condiciones de funcionamiento menos severas con un consumo de hidrógeno más baja que el catalizador de níquel-molibdeno (NiMo). Si se desea la reducción de nitrógeno o de saturación anillo aromático, el catalizador de níquel-tungsteno (NiW) es el catalizador preferido.

La capacidad de ajustar el tamaño de los poros alrededor de un diámetro particular tiene un gran impacto en la actividad de hidrotratamiento, tanto al inicio de la gestión (SOR) y como el catalizador envejece. Las reacciones que tienen lugar en el hidrotratamiento de aceites de gas (400 °F – 1050 °F) ó (200 °C – 566 °C) requieren generalmente un tamaño de poro mínimo para superar las restricciones más difusionales. Los poros que son más grandes de lo necesario se prestan poco para mejorar las características de difusión y, como los diámetros de poros del catalizador aumentan el área específica disminuye (a volumen de poro constante).

La actividad generalmente disminuye con la superficie y la pérdida de volumen de poros se produce en los poros de diámetro más pequeño primero. La mayor retención de la actividad se mantiene si el volumen de poros se concentra en un rango muy estrecho de los diámetros de poro.

El consumo del catalizador varía de 0.003 a 0.02 kg/m³ de alimentación dependiendo de la severidad de la operación y el contenido de la gravedad y metales de la alimentación. [7-10]

1.4 Al₂O₃

La alúmina es el soporte más ampliamente usado debido a que no es caro, es estructuralmente estable y porque este puede ser preparado con una amplia variedad de tamaños de poros y distribuciones de tamaño de poro. Los materiales comerciales están disponibles con áreas específicas en el rango de 100 a 600 m²/g hacia abajo para alúmina esencialmente no porosa. Un número de diferentes fases cristalinas pueden existir. A pesar de un estudio detallado y extenso, métodos de control de estructuras finales no están completamente comprendidos, y

la preparación de alúminas para propósitos catalíticos todavía involucra el arte considerable respecto a la precipitación, añejamiento, secado y calcinación.

Las alúminas son generalmente preparadas por deshidratación de varios hidróxidos de aluminio, pero incluso si el hidróxido es un gel, este es fácilmente convertido a una forma cristalina en el añejamiento ó calentamiento. La forma cristalina particular obtenida depende más bien de una manera complicada en tiempo – temperatura – historia ambiental para el cual el hidróxido es sujeto, y de esta manera puede ser difícil de controlar, especialmente a gran escala.

Las alúminas pueden también contener varias cantidades de impurezas, tales como el sodio y el hierro, tal como el resultado del proceso de preparación. Para usos catalíticos estas impurezas son perjudiciales, y los fabricantes de catalizadores o sus proveedores pueden sufrir al hacer una alúmina de muy alta pureza por un proceso especial empezando con un aluminio metálico de alta pureza o componentes con aluminio. Tales alúminas son varias veces más costosas que las alúminas preparadas de la bauxita y son usados mayormente para reformación catalítica.

Lo más importante de las alúminas para el uso como soportes son las alúminas de transición. La gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) es la de mayor interés desde que esta tiene un alta área específica y es relativamente estable sobre el rango de temperatura de interés para la mayoría de las reacciones catalíticas. La eta alúmina ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) ha sido de interés en el pasado debido a que esta es inherentemente más ácido que la gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), por lo tanto llegó a ser un soporte útil en la reformación catalítica. En el presente, sin embargo, la acidez en la reformación catalítica es más precisamente controlada por la adición de cantidades por minuto de un cloruro en agua sobre un catalizador basado en gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), y hoy en día existen pocos usos para la eta alúmina ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Ambas alúminas de transición, tanto la gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) como la eta alúmina ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) tienen una forma cristalográfica en la cual los átomos de oxígeno son ordenados

similarmente como en la espinela de la molécula $MgAl_2O_4$, pero la forma eta es más distorsionada que la forma gama, como se muestra en la figura 1.5.

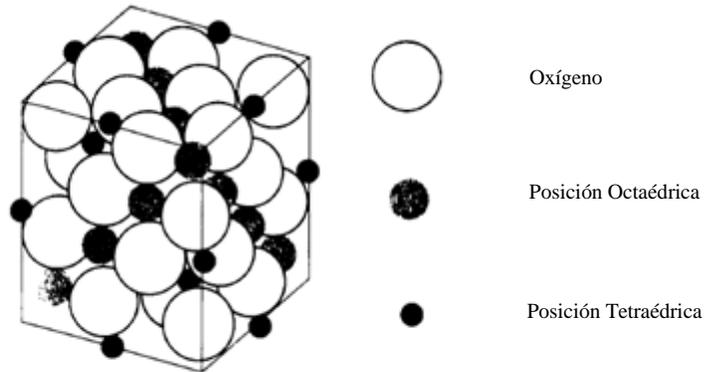


Figura 1.5 Estructura enrejada de espinela de la molécula $MgAl_2O_4$. ^[9, 10]

Todos los iones de oxígeno en la estructura de espinela son equivalente, formando un arreglo cúbico empaquetado cerrado. Los iones de oxígeno son mucho más grandes que los cationes, y el último ajuste en dos tipos de brechas, octaédricas (rodeada por seis átomos) y tetraédrica (rodeada por cuatro átomos), que existen entre los iones de oxígeno en la estructura. Un gran número de óxidos mixtos existen en la estructura de espinela, la cual es expresada en la forma general $M^{II}M^{III}_2O_4$. Algunos óxidos simples también forman esta estructura, por ejemplo, Mn_3O_4 , Fe_3O_4 y Co_3O_4 .

Cristalográficamente, la relación atómica de metal total a los átomos de oxígeno es 3:4 para una espinela pero sólo 2:3 para alúmina, lo cual en una verdadera estructura de espinela podría ser pensado como " $AlAl_2O_4$ ". Por lo tanto, para una alúmina tanto eta como gama, una porción de brechas metálicas están vacías y hay varios grados de desorden. Esto puede ser una razón por la mayor solubilidad y formación de componentes entre los cationes metálicos pesados y la gama alúmina que entre los cationes metálicos pesados y la sílice, lo cual ocurre hasta el calentamiento. En particular, los aluminatos y estructuras de tipo espinela pueden ser formados entre la gama alúmina y un catalizador soportado en éste. Estos componentes de superficie pueden tener muy poca actividad catalítica. Los aluminatos reaccionan más fácilmente con otras

especies presentes durante un cambio de fase, un fenómeno que parece ser observado para sólidos en general y es en ocasiones denominado el efecto Hedvall. La absorción por infrarrojo revela la existencia de al menos cinco tipos de grupos OH, las propiedades de los cuales dependen de su ambiente inmediato. Sobre el calentamiento, el agua es desprendida, dejando tras el dominio de óxidos y grupos oxidrilo. Esta irregularidad estadística es la fuente de las distribuciones de carga y por lo tanto de variaciones en la acidez.

La figura 1.6 y la tabla 1.1, muestran las principales secuencias de transformación que pueden ocurrir sobre el calentamiento de alúminas hidratadas. La gama alúmina es formada de la bohemita (AlOOH), también denominada alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) monohidratada, o de la pseudobohemita. La bohemita a su vez puede ser formada de la gibsita [$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$] u otra forma cristalina del hidróxido de aluminio (por ejemplo, la bayerita o $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$, también denominada nostrandita).

El conjunto de condiciones requeridas es tal que se favorezca una transformación hidrotérmica en lugar de un proceso de secado o calcinación. Esto es críticamente relatado a la presión parcial de vapor de agua en la localización donde la transformación toma lugar.

La conversión a bohemita es por lo tanto favorecida por un ambiente húmedo, presión superatmosférica, una velocidad de calentamiento rápida, y tamaños de partícula grandes.

Las últimas dos condiciones de operación minimizan la tasa promedio de pérdida de agua por difusión desde la partícula. A presiones bajas, la rho alúmina ($\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$) puede ser formada (también a veces denominada como alúmina rehidratable), que puede ser convertida por rehidratación a pseudobohemita.

La pseudobohemita, también denominada como bohemita gelatinosa, tiene un patrón de rayos X similar a la bohemita pero tiene un alto contenido de agua.

Esta es una elección frecuente como un precursor para la preparación de soportes de catalizadores, comparado a la bohemita, esta puede ser convertida a gama alúmina a bajas

temperaturas (300 °C vs 450 °C) y la gama alúmina formada puede ser muy estable a esas temperaturas.

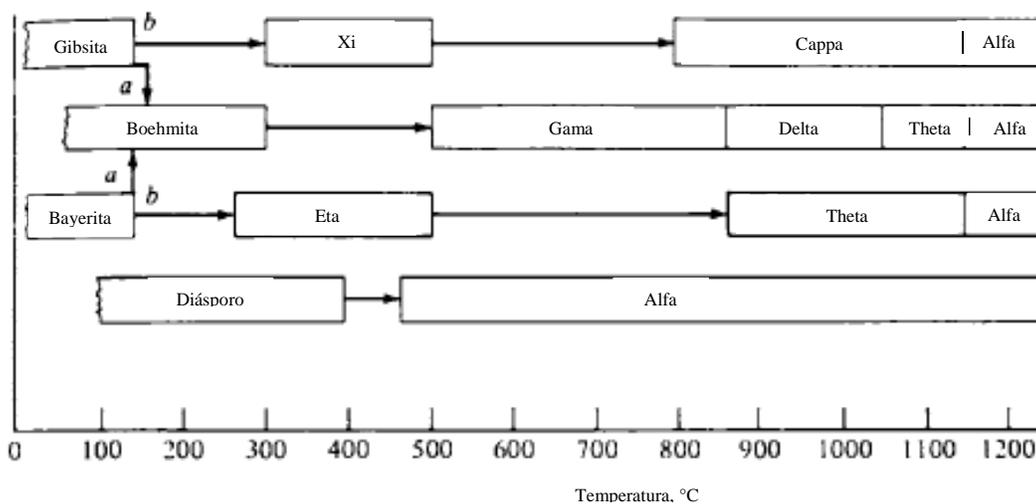


Figura 1.6 Secuencia de descomposición de hidróxidos de aluminio. [9, 10]

Tabla 1.1 Condiciones de secuencia de descomposición hidróxidos de aluminio. [9, 10]

Condiciones	Camino A	Camino B
Presión, atm	>1	1
Atmosfera	Aire Húmedo	Aire Seco
Velocidad de Calentamiento, °C/min	>1	<1
Tamaño de partícula, μm	>100	<10

Las interconversiones entre las diferentes fases de la alúmina pueden ocurrir más o menos durante las diferentes etapas de precipitación, añejamiento, secado, y calcinación, la mayoría de las alúminas comerciales consisten de una mezcla de fases. Esto es usualmente de una importancia secundaria, pero esto no es sorprendente que las alúminas suministradas por diferentes fabricantes pueden ser encontradas que varíen considerablemente en su comportamiento como soportes de catalizadores, en maneras que puede ser difícil relacionarlas a diferencias identificables.

Por muchos propósitos, la forma actual de la alúmina es menos importante que el área específica y la distribución de tamaño de poro. Estos son determinados por varios factores.

En primera instancia, estos son el tamaño de partícula de cristalitos en un precipitado, y su aglomeración. El último puede ser afectado por peptización (control de dispersión por variación del pH), añejamiento, etc. La manipulación mecánica y métodos de secado y calcinación son muy importantes. La calcinación controlada o tratamiento hidrotérmico pueden eliminar la mayoría de los poros finos sin pérdida excesiva de área.

La gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) tiene un alta área específica (típicamente alrededor de 100 a 600 m^2/g). Además de calentarse hasta 850 °C, ya sea para uso o regeneración, se convierte en delta alúmina ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Cerca de la temperatura de 1100 °C esta es convertida a la forma theta alúmina ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), la cual entonces va a alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) con colapso de la estructura y la formación de un material denso con baja área específica. La forma theta puede ser estabilizada por la adición de óxidos de tierras raras u otros aditivos. La naturaleza de varios aditivos e impurezas presentes en el ambiente pueden tener un efecto marcado en la estabilidad a alta temperatura. Termodinámicamente, la forma hexagonal de la alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) es la forma estable en todas las temperaturas, y las estructuras tales como γ , η , etc., son frecuentemente referidas como alúminas de transición. Estas no son estructuras hidratadas, y son más o menos cristalinas.

Para muchas reacciones, la temperatura máxima alcanzada en el reactor o sobre la regeneración no excede de 500 °C a 600 °C. La forma gama alúmina generalmente tiene una buena estabilidad bajo estas condiciones. Para algunas aplicaciones, tales como el control de contaminación, donde las reacciones de oxidación a muy altas temperaturas son requeridas, los soportes catalíticos que son razonablemente estables a temperaturas altas como 1000 °C pueden ser necesarias.

Las alúminas formadas a temperaturas cercanas a 300 °C o más no están hidratadas pero contienen pequeñas cantidades de agua en su constitución, lo cual es gradualmente liberada en el calentamiento a temperaturas altas. La conversión de grupos OH en agua en el calentamiento

deja atrás una estructura con átomos de aluminio expuestos que se comportan como un ácido de Lewis. Las alúminas de alta área de interés como soportes típicamente exhiben una intrínseca acidez débil, lo cual puede ser mejorada por rastros de impurezas comunes tales como cloruros, óxidos de hierro, o sulfatos, estos pueden ser encontrados en alúminas producidas por el proceso de Bayer. La acidez más fuerte puede ser producida mediante la incorporación deliberada de halógenos tales como cloruros o fluoruros en la estructura para catalizar la reacción de varios hidrocarburos como en la reformación catalítica.

Entre los nuevos métodos de preparación de la gama alúmina (γ - Al_2O_3), la síntesis sol-gel es un método de particular interés, ya que este método permite la preparación de la gama alúmina (γ - Al_2O_3) tanto con un área específica alta y grandes tamaños de poro, siempre que los parámetros de preparación como la temperatura y la proporción de los reactantes se elijan correctamente. [9, 10]

1.4.1 Síntesis de la Al_2O_3

Para obtener alúminas de estructuras mesoporosas se recurre 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.

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 1.7 se presenta un esquema del método sol-gel.

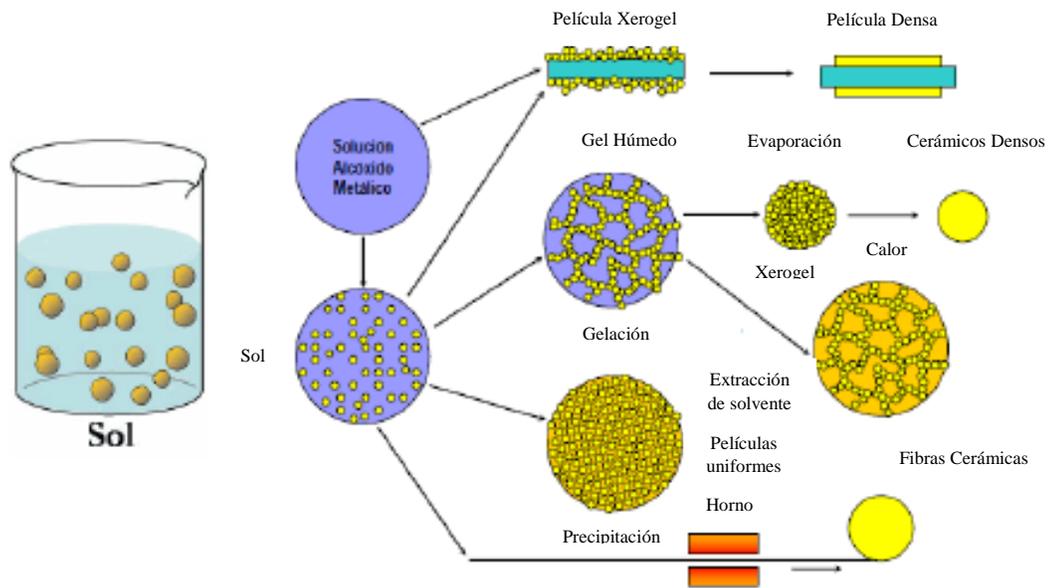


Figura 1.7 Proceso Sol-Gel. ^[11]

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 $R-OH$.
3. **Gelación:** Las cadenas de polímeros se unen para formar cadenas en tres 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 $400^\circ C$ a $800^\circ C$.
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.

La síntesis de la gama alúmina en el presente trabajo se realizará 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. ^[11]

1.5 SBA-15

El material SBA-15 (“Santa Bárbara Amorfa”) mostrado en la figura 1.8, está constituido por una estructura de sílice mesoporosa con un ordenamiento hexagonal definido, con tamaños de poro uniformes. El tensioactivo empleado para dirigir la organización de las especies de silicio durante su proceso de polimerización es el Pluronic P123 (surfactante de tipo no iónico). Es un copolímero tribloque basado en óxido de etileno y óxido de propileno cuya fórmula es $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, se sintetiza en medio ácido para dar lugar a mesofases hexagonales planas (grupo espacial $p6mm$) altamente ordenadas. Puede ser preparado sin dificultad a bajas temperaturas ($35\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) con un amplio intervalo de tamaños de poro y espesores de pared uniformes. Para eliminar el copolímero (Pluronic 123) de la estructura se calcina el material a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entre algunas de las características de este soporte son:

- Área específica entre 800 a $1500\text{ m}^2/\text{g}$ mayor que el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ convencional.
- Presentan tamaños de poro de 30 nm en dos dimensiones.
- Tienen un grosor de pared de 3 a 7 nm .
- El diámetro de poro de $(6\text{-}10\text{ nm})$.

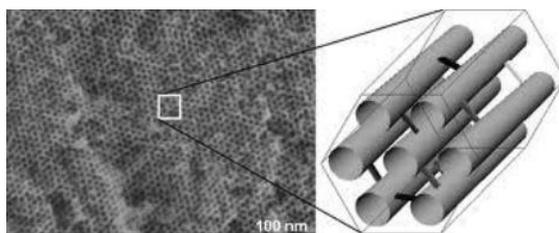


Figura 1.8 Material mesoporoso SBA-15. ^[12]

1.5.1 Síntesis de la SBA-15

La síntesis de las estructuras mesoporosas de sílice hexagonales bien definidas (SBA15) con gran tamaño de poro sintonizable (hasta 300 Å) son obtenidos por el uso de copolímeros de bloque anfílicos como agentes directores de estructura. En particular, los copolímeros de tribloque, tales como el poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno) (PEO-PPO-PEO) son candidatos debidos a sus propiedades de orden mesoestructurales, de carácter anfílicos, bajo costo, disponibilidad comercial, y biodegradabilidad.

Usando condiciones en medio ácido (pH igual o mayor a 1) y concentraciones diluidas del copolímero de tribloque, el SBA-15 ha sido sintetizado con alto ordenamiento con mesoestructuras hexagonales (p6mm) a dos dimensiones (2D) y el espesor de las paredes de sílice de 31 a 64 Å.

El espesor de las paredes de la sílice, en particular, son paredes más delgadas que las estructuras MCM-41 hechas con surfactantes catiónicos convencionales y conducen a una mejor estabilidad hidrotérmica en parte del SBA-15. El tamaño de poro y el espesor de la pared de sílice puede ser ajustada por la variación de la temperatura de calentamiento (35°C a 140°C) y con un tiempo de (11 a 72 h) del SBA-15 en la solución de reacción.

El SBA-15 puede ser sintetizado sobre un rango de condiciones de las composiciones de mezcla de reacción. El uso de concentraciones del copolímero de bloque superior al 6% en peso sólo produce gel de sílice o no produce la precipitación de sílice, mientras que las concentraciones de copolímero por debajo del 0.5% en peso sólo resulta sílice amorfa.

La preparación del SBA-15 ha sido alcanzada con temperaturas de reacción entre 35°C y 80°C. A temperatura ambiente, se obtienen sólo polvo de sílice amorfa o productos mal ordenados, mientras que a temperaturas más altas de 80 °C se produce gel de sílice. El tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), y tetrapropoxisilano (TPOS) son fuentes adecuadas de sílice para la preparación de SBA-15. El SBA-15 mesoporoso hexagonal se ha

formado en medio ácido con ácidos como HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, o H₃PO₄. A valores de pH de 2 a 6, no ocurre precipitación o formación de gel de sílice. A pH 7 neutro, se obtiene sólo sílice amorfa o desordenada. La síntesis de la SBA-15 se muestra en la figura 1.9. [12]



Figura 1.9 Síntesis de la SBA-15. [12]

1.6 Interacción del soporte con las fases activas

En catalizadores de HDS, 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 provee alta área específica para maximizar la dispersión de la fase activa, así como para proporcionar mayor estabilidad mecánica al catalizador.

La interacción metal-soporte resulta en algunos casos ventajosa dado que permite obtener dispersiones altas de las fases activas así como una estabilidad elevada de estas fases durante la operación. Sin embargo esta interacción puede resultar demasiado fuerte, y como resultado puede modificar las características de las fases activas, por reacciones en estado sólido entre el metal y la alúmina, formándose especies catalíticas menos activas. Por lo que el incidir en la naturaleza del soporte aparece como una vía importante para el desarrollo de nuevos catalizadores con funciones mejoradas.

Uno de los inconvenientes para el uso de los catalizadores a base de W soportado en alúmina en los procesos de HDS convencionales es el hecho de que sus precursores de óxido

que son más difíciles de convertir a las especies de sulfuro de los activos que sus análogos basados en Mo. Este comportamiento es una consecuencia de dos factores principales:

1. El fuerte enlace de W-O en óxidos de tungsteno, que son difíciles de romper y formar los sulfuros correspondientes a temperaturas inferiores a 400 °C.
2. La fuerte interacción de los óxidos de tungsteno con el soporte de alúmina a través de enlaces W-O-Al, lo que hace de estas especies sean aún más difíciles de convertir al estado sulfuro.

Una serie de diferentes soportes (TiO_2 , carbono, etc.) han sido propuestos como alternativas prometedoras frente a la fuerte interacción de la alúmina para catalizadores con NiW. En trabajos recientes se ha comprobado que el soporte SBA-15 para catalizadores con NiW resulta en la formación de especies de WO_x susceptibles a ser reducidas a temperaturas más bajas que los presentes en sus análogos soportado en alúmina, lo que causó una mayor actividad en HDS de 4,6-DMDBT.

Con el fin de mejorar la interacción de los materiales mesoporosos puramente silíceos con especies de sulfuro de NiMo se ha probado que el material de MCM-41 modificado con aluminio (Al) como soporte para catalizadores de HDS muestra una actividad catalítica comparable a los catalizadores convencionales.

Sin embargo, la pobre estabilidad de los materiales de tipo MCM representa una seria limitación a su uso práctico. En la búsqueda de materiales más estables y mejores propiedades de textura, se han probado materiales como el Al-SBA-16 y Ti-SBA-16 como soportes para catalizadores con NiMo(W), mostrando resultados prometedores en la HDS del dibenzotiofeno (DBT). Además se observó un aumento en la actividad de HDS cuando el SBA-16 fue sustituido por SBA-15 ya que el arreglo hexagonal de mesoporos cilíndricos es de un tamaño más grande que en la SBA-16. Por lo tanto, los soportes de Al-SBA-15, Ti-SBA-15, y Zr-SBA-15 han mostrado mejorar la actividad catalítica de los catalizadores basados en NiMo(W) mediante el

aumento de la dispersión de las especies de óxido, que conduce a las fases de sulfuro activos dispersados y homogéneos. ^[13-16]

1.7 Aditivos quelantes

Generalmente los aditivos en los catalizadores de HDT pretenden aumentar la dispersión de la fase activa, disminuir la interacción promotor-soporte, incrementar la interacción metal-promotor y finalmente aumentar la fase altamente activa. Los aditivos clásicos en los catalizadores de hidrotratamiento son de tres tipos: moléculas carbonosas sulfuradas, agentes quelantes y aditivos catiónicos o aniónicos. En el presente estudio se utilizó el ácido etildiaminotetraacético (EDTA) como aditivo. ^[17-18]

Los aditivos o agentes quelantes, se tratan de moléculas polidentadas, lo que significa que el ión puede ser retenido por más de un sitio. El resto de grupos polares hacen que el complejo sea soluble en agua, por lo que se establecen enlaces por puente de hidrógeno con las moléculas de agua y al complejo formado se denomina quelato.

Las actividades en hidrogenación, hidrogenación, hidrogenación e hidrogenación son de dos a cinco veces superiores que un catalizador típico comercial. El uso de agentes quelantes durante la preparación del catalizador ayuda a su actividad en HDS. Se sabe que la habilidad de los agentes quelantes para coordinar metales es dependiente de las condiciones de varios experimentos tales como el pH de la solución y la concentración de metal, equilibrio colateral en medio líquido y reacción redox bajo atmosfera ambiente.

El efecto de los agentes quelantes se observa principalmente en catalizadores promovidos como NiMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃ o CoMo/Al₂O₃ y no se observan modificaciones importantes sobre catalizadores tipo Mo/Al₂O₃ o W/Al₂O₃. En general, estos aditivos forman complejos con el promotor que limitan la interacción del cobalto o níquel con el molibdeno y los iones Al³⁺ de la alúmina. Esto retarda la sulfuración del níquel o cobalto, lo cual permite al promotor acomodarse en las láminas de MoS₂ que se encuentran bien ordenadas favoreciendo la formación de una fase mixta CoMoS, NiMoS o NiWS mejor promovida. Los aditivos quelantes tienen poco efecto sobre el molibdeno, excepto a altas concentraciones. ^[19, 20]

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

Zhao y col., 1998 ^[12] utilizaron copolímeros de tribloque para dirigir la organización de las especies de sílice debido a sus propiedades de orden mesoestructurales, bajo costo y biodegradabilidad y obtuvieron una nueva familia de materiales mesoporoso ordenados, los SBA. Dentro de esta familia, uno de los más estudiados es el SBA-15, el cual presenta una estructura hexagonal, pero a pesar de tener la misma composición química y tipo de arreglo que el MCM-41, existen varias diferencias entre ellos.

- El SBA-15 presenta poros más gruesos y paredes más gruesas que el MCM-41.
- El SBA-15 tiene una estabilidad hidrotérmica excepcional.
- El SBA-15 presenta una mayor resistencia a la compresión (200 MPa) que el MCM41, además de cierta flexibilidad en su estructura.

Además que hace énfasis en decir que los materiales SBA-15 son sintetizados en medio ácido ($\text{pH} \leq 1$) para producir una alta cristalinidad de la estructura y que el proceso se realiza a temperatura controlada en el rango de (35-80) °C.

Kumaran y col., 2006 ^[21] indicaron que la rampa de calcinación del SBA-15 se hizo a 1°C/min para prevenir la ruptura del soporte durante su preparación. Y que el método de impregnación de fases activas fue mediante humedad incipiente.

Klimova y col., 2008 ^[22] sugirieron que la síntesis del AlSBA-15 fuera mediante el método hidrotérmico vía impregnación del aluminio (Al) usando cloruro de aluminio (AlCl_3) como fuente de aluminio en la incorporación en el soporte SBA-15. Además mostró que los resultados por difracción de rayos X muestran que la incorporación del aluminio no tuvo un cambio significativo en la estructura del SBA-15.

Macías y col., 2008 ^[23] indicaron que el catalizador con NiMo es conocido por su alta actividad en la desnitrogenación (HDN) e hidrogenación y además emplearon el procedimiento

por impregnación en la superficie de poro, utilizando el isopropóxido de aluminio (AIP) en soluciones no acuosas, seguida por calcinación.

Macías y col., 2009 ^[24] prepararon la incorporación del aluminio en la matriz del SBA-15 en condiciones ácidas, durante su síntesis se empleó isopropóxido de aluminio (AIP) como fuente de aluminio, sin embargo se observó que el aluminio en la SBA-15 es disuelto, por lo cual, mediante una serie de experimentos lograron percibir que la incorporación del aluminio vía directa en el soporte SBA-15 puede ser solucionado al introducirlo como nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, seguido de calcinación.

Bhange y col., 2011 ^[25] mostraron que los materiales SBA-15 con alto contenido de aluminio aumenta la acidez del soporte sin cambiar su orden estructural o incrementar la complejidad de la síntesis.

Mouli y col., 2011 ^[26] usaron la síntesis vía directa y observaron que el diámetro de poro se ve disminuido que por la vía de impregnación del aluminio. Además, que la estructura de poro del sintetizado SBA-15 no colapsó hasta 13 nm del diámetro de poro.

Li y col., 2012 ^[27] demostraron que el catalizador con NiW se utiliza para procesos de desnitrógenación (HDN) e hidrogenación y es un buen desulfurador (HDS), además que verificaron que la incorporación de aluminio mejora la dispersión del níquel (Ni) en catalizadores HDS y que la Al-SBA-15 mostró una mayor estabilidad hidrotérmica a 800 °C por 5 horas y una acidez moderada.

Liang y col., 2013 ^[28] señalaron que una gran cantidad de mesoporos y acidez de superficie pueden mejorar mucho para la reacción de dibenzotiofeno a una alta temperatura y mejora con la incorporación del aluminio dentro de la matriz del SBA-15.

Badoga y col., 2014 ^[29] relacionaron que los copolímeros de bloques asisten en la síntesis de materiales mesoporosos lo cual, es prometedor debido a una estructura ordenada y estable. Por ejemplo el Pluronic P123 se utiliza como agente director de la estructura de síntesis

de la SBA-15 con gran área específica ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$) y grandes diámetros de poro ($>11 \text{ nm}$), con el fin de sintetizar y utilizar el gran tamaño de poro mesoporoso de la SBA-15 como material de soporte como catalizador de hidrotratamiento mediante el uso de agentes quelantes como es el EDTA, así mismo, para aumentar la actividad en condiciones de reacción de los sitios activos.

G. Busca y col., 2014 ^[30] explicaron que la preparación de materiales mesoporosos como el SBA-15, comienza a partir de la hidrólisis de alcóxidos de silicio realizada en presencia de concentraciones apropiadas de moléculas de detergente que actúan como plantillas o agentes de estructura y que en condiciones de reacción oportunas, pueden obtenerse poros que tienen diferentes geometrías. El SBA-15, por ejemplo a temperaturas bajas de reacción, puede obtener área específica de hasta $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, con mesoporosidad bien definida; y estos mesoporosos pueden estar constituidos por canales lineales o jaulas interconectadas, o también canales de agujero de gusano con simetría hexagonal.

Santolalla-Vargas y col., 2015 ^[31] desarrollaron catalizadores basados en NiW lo que ha sido demostrado en una capacidad superior en hidrogenación respecto a NiMo y CoMo, sin embargo, limitan la formación de la fase NiWS debido a una fuerte interacción con el soporte, por lo que la adición de un agente quelante disminuye esta interacción durante la impregnación simultánea utilizando como aditivo el EDTA.

C. Liu y col., 2015 ^[32] mostraron que la incorporación de Ni en catalizadores a base de W conduce a catalizadores con una alta capacidad de hidrogenación.

D. Gao y col., 2015 ^[33] comprobaron que el material puro SBA-15 tiene mucho menos acidez y menor estabilidad hidrotérmica que el Al-SBA-15 debido a su estructura de silicio; por lo que es necesario mejorar la estabilidad hidrotérmica de la SBA-15 mediante la sustitución parcial de los iones de silicio con iones de aluminio, para ello realizaron la síntesis de la Al-SBA-15 utilizando tres fuentes de aluminio: NaAlO_2 , AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ observando mejores resultados en este último. Los catalizadores sobre Al-SBA-15 con una relación molar Si / Al entre 10 y 30 muestran una alta actividad en HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno. Además, informaron de que el Al era difícil de ser construido en la estructura SBA-15 por el método de

incorporación directa, ya que la mayoría de las especies de Al pueden ser disueltas en el medio fuerte ácido del HCl. Y por último, utilizando el método post síntesis se puede injertar el Al^{+3} en la superficie de la SBA-15 por lo que es una opción alternativa para preparar el Al-SBA-15.

G. Hernández y col., 2015 ^[34] mencionaron que la fuerza ácida en los materiales de soporte dependen de los grupos hidroxilo mediante la incorporación de diferentes cantidades de átomos de Al en el marco de soporte. La interacción de metal es más fuerte con el aumento del aluminio cuando la relación molar Si/Al es baja; por lo tanto, la dispersión del metal aumentó permitiendo una mejor actividad catalítica a pH 7, y por último la relación molar Si/Al tuvo un efecto sobre la formación de especies NiWS, sobre las propiedades texturales y espesor de pared.

M.G. Álvarez y col., 2016 ^[35] relacionaron que la incorporación de un heteroátomo en la estructura del SBA-15 es conocida por afectar la interacción entre las especies de tungsteno y de la SBA-15. También puede mejorar la resistencia mecánica y química sobre la base de sílica mesoporosa resultante. Entre un gran número de posibles heteroátomos que pueden ser sustituidos en las estructuras de silicato, el aluminio es más favorable desde el punto de vista de la generación de acidez de Brønsted, que es una propiedad necesaria en muchas reacciones industriales.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los procedimientos empleados para sintetizar los soportes y catalizadores, así como también se describen las técnicas de caracterización que se utilizaron. La metodología que se usó para realizar el presente trabajo se muestra en la figura 3.1:

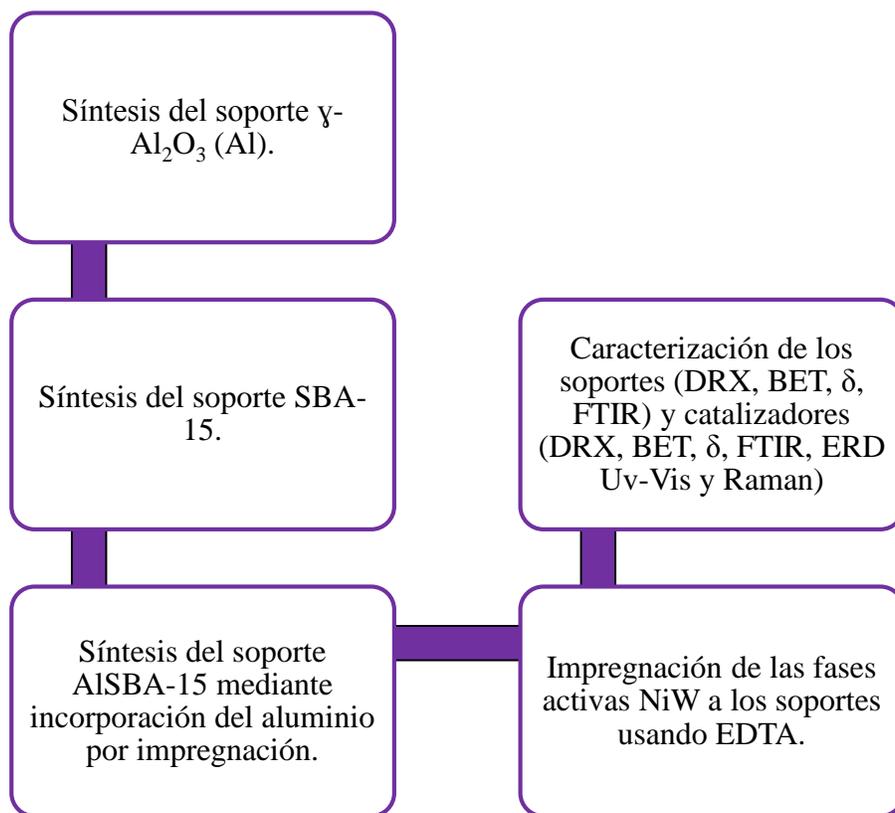


Figura 3.1 Esquema de la metodología empleada para soportes y catalizadores.

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

La síntesis de la gama alúmina se sintetizó según Vázquez y col. ^[36] Los reactivos que se utilizaron son:

- Etanol (C₂H₅OH, 99.9 %, Sigma Aldrich).
- Trisecbutóxido de Aluminio ((C₂H₅CH(CH₃)O₃)Al, 97%, Sigma Aldrich).
- Agua desionizada (H₂O, ≤0.01% SiO₂, Fluka).

La síntesis de la gama alúmina (γ -Al₂O₃) se sintetizó como material de referencia en comparación con el soporte Al-SBA-15. Ésta se preparó de forma escalada en lotes, por lo que el siguiente procedimiento es en base a 1 g.

En una atmósfera libre de oxígeno perfectamente sellada y con atmósfera libre de humedad en un matraz de tres bocas con la cantidad necesaria de trisecbutóxido de aluminio Al[OCH(CH₃)C₂H₅]₃ (2.546 g) y ³/₄ por ciento del volumen de etanol CH₃CH₂OH (11.212 g) en agitación constante a 700 rpm.

Posteriormente se calentó a una temperatura de 70 °C durante 30 minutos pasado este tiempo se le agregó poco a poco ¹/₄ por ciento del volumen restante de etanol CH₃CH₂OH (3.737 g) y agua desionizada (2.645 g), el cual se mantuvo en agitación por un tiempo de 3 h, se dejó reposando la solución a temperatura ambiente por 24 h; se dejó secando a 80 °C en una estufa de vacío por 36 h, fue molido en un mortero de ágata y finalmente se calcinó en una atmósfera dinámica de nitrógeno por 3.5 h y en atmósfera de aire extraseco a 700 °C por 12 h a 3 °C/min con un flujo de 3.5 l/h.

En la figura 3.2 se presenta el diagrama de flujo de la síntesis del soporte gama alúmina (γ -Al₂O₃). En la tabla 3.1 se describe el soporte γ -Al₂O₃.

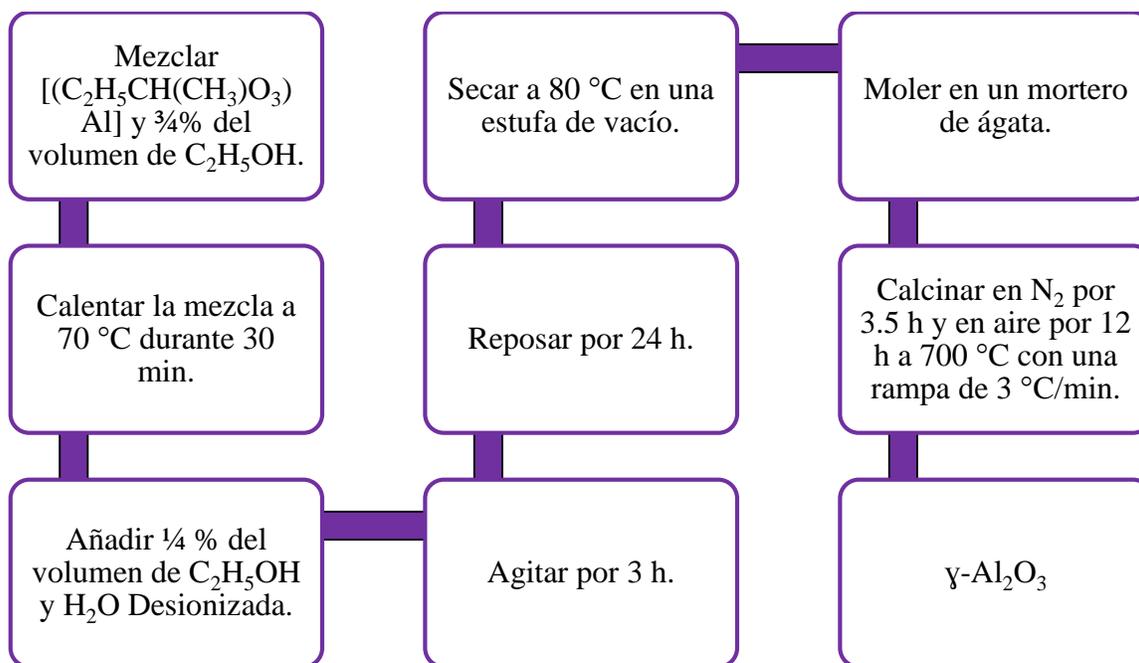


Figura 3.2 Síntesis del soporte gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). ^[36]

Tabla 3.1 Soporte gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Soporte	Descripción
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Soporte Gama Alúmina

3.2 Síntesis del soporte SBA-15

La síntesis de la Santa Bárbara Amorfa se preparó según por Zhao y col. ^[12] Los reactivos que se emplearon son:

- Ácido clorhídrico (HCl, 37%, Sigma Aldrich)
- Pluronic P123 {[Poli (óxido de etileno) - poli (óxido de propileno)- poli (óxido de etileno)], $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, $\text{PM}=5800$ g/mol, Sigma Aldrich}
- TEOS (Tetra – etil – orto – silicato, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, 98%, Sigma Aldrich)
- Agua desionizada (H_2O , $\leq 0.01\%$ SiO_2 , Fluka)

La síntesis del SBA-15 se preparó como material de matriz en la incorporación del aluminio del AISBA-15. Ésta se preparó de forma escalada en lotes, por lo que el siguiente procedimiento es en base a 1 g. Usando la cantidad necesaria de Pluronic P123 [HO(CH₂CH₂O)₂₀(CH₂CH(CH₃)O)₇₀(CH₂CH₂O)₂₀H] (1.8181 g) en dilución con agua desionizada (H₂O) (54.5702 g) y ácido clorhídrico (HCl) (3.977 g) a concentración 1 M; se mantuvo en agitación constante a 700 rpm durante 3 h a 35 °C hasta completa disolución del surfactante. Se añade la cantidad necesaria de TEOS (SiC₈H₂₀O₄) (3.8634 g) y se mantuvo en agitación vigorosa a 800 rpm durante 20 h a 35 °C. El sólido obtenido se llevó a añejamiento hidrotérmico, para favorecer la consolidación de la estructura silícea, durante 24 h a 90 °C por medio de una estufa de vacío. Posteriormente se filtró a vacío y se lavó con agua desionizada hasta pH neutro. Se dejó secando la muestra en una estufa de vacío y enseguida se molió en un mortero de ágata y finalmente se calcinó con una rampa de calentamiento de 2 °C/min, manteniendo la temperatura a 550 °C durante 6 h con un flujo de 3.5 l/h de aire extraseco. En la figura 3.3 se presenta el diagrama de flujo de la síntesis del SBA-15. En la tabla 3.2 se detalla el soporte SBA-15.

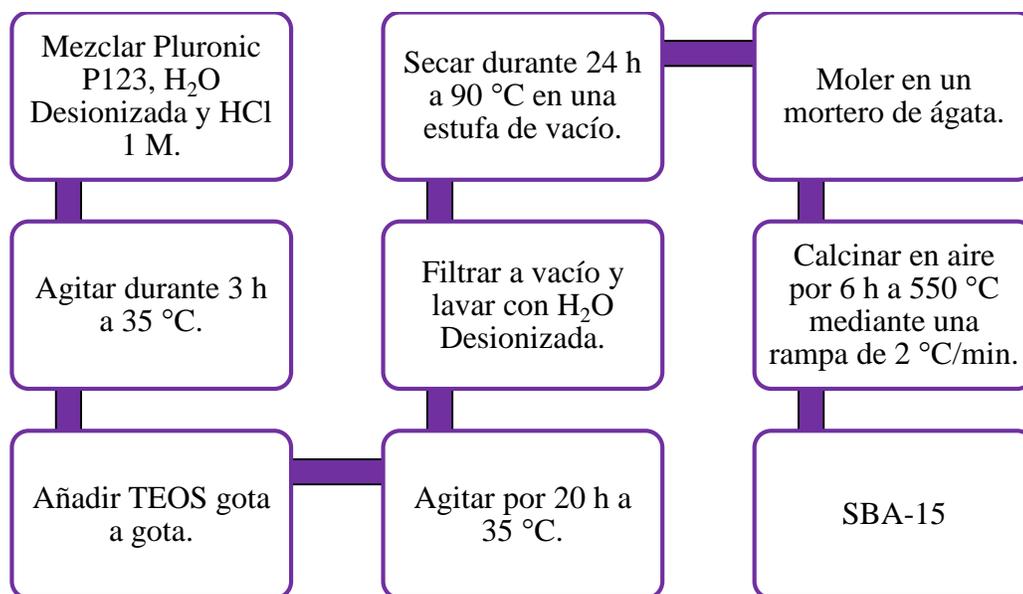


Figura 3.3 Síntesis del soporte Santa Bárbara Amorfa (SBA-15). ^[12]

Tabla 3.2 Soporte SBA-15.

Soporte	Descripción
SBA-15	Soporte Santa Bárbara Amorfa

3.3 Síntesis del soporte Al-SBA-15

La síntesis de la AISBA-15 se llevó a cabo según Qiang y col. ^[36] Los reactivos que se emplearon son:

- Ácido clorhídrico (HCl, 37%, Sigma Aldrich).
- Nitrato de Aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Sigma Aldrich).
- SBA-15.

La síntesis del soporte AISBA-15 se sintetizó como material de soporte para la impregnación con metales (NiW). Ésta se preparó de forma escalada en lotes, por lo que el siguiente procedimiento es en base a 1 g.

Usando las cantidades de SBA-15 (1 g), nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (0.6252 g y 0.2094 g) y ácido clorhídrico (HCl) en concentración 0.03 M (40 ml) a temperatura ambiente, para relaciones molares Si/Al=10 y 30 respectivamente.

Se dejó agitando la mezcla por 24 h a temperatura ambiente, se filtró y se lavó con agua desionizada.

A continuación se secó la muestra a 80 °C por 24 h en una estufa de vacío, posteriormente, se molió en un mortero de ágata y finalmente se calcinó usando una rampa de calentamiento de 3 °C/min, manteniendo la temperatura a 600 °C durante 4 h con un flujo de 3.5 l/h de aire extraseco.

En la figura 3.4 se presenta el diagrama de flujo de la síntesis del soporte AISBA-15. En la tabla 3.3 se indica el soporte AISBA-15.

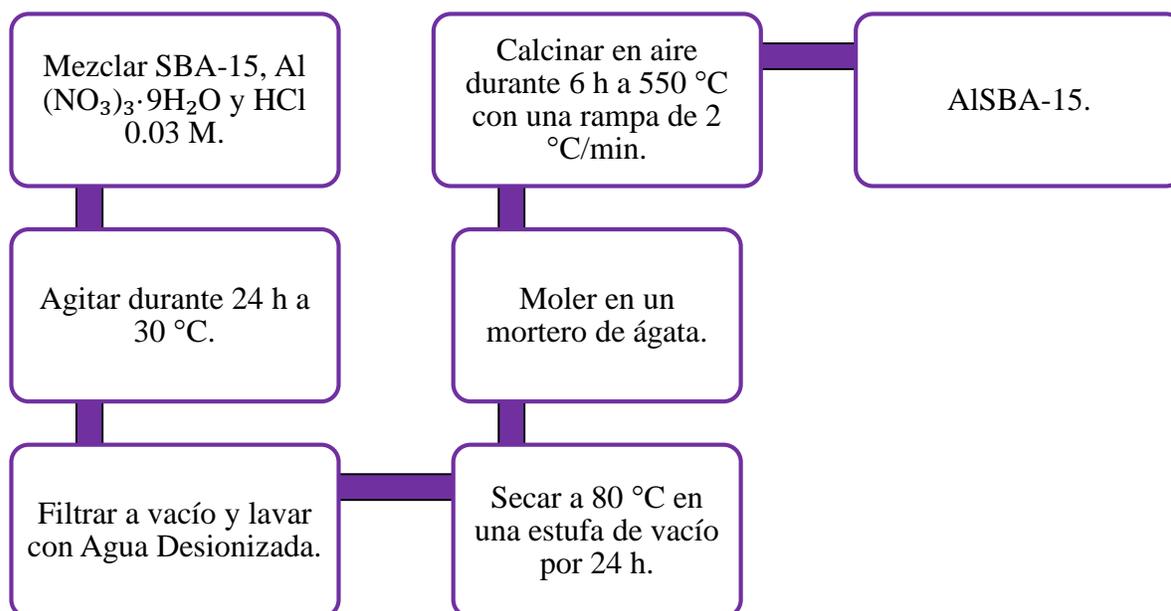


Figura 3.4 Síntesis del soporte Al-SBA-15. ^[37]

Tabla 3.3 Soporte AlSBA-15.

Soporte	Descripción
AlSBA-15 (Si/Al=10)	Soporte AlSBA-15 con relación molar Si/Al de 10.
AlSBA-15 (Si/Al=30)	Soporte AlSBA-15 con relación molar Si/Al de 30.

3.4 Impregnación de las fases activas NiW a los soportes usando EDTA

La impregnación de las fases activas NiW se planteó bajo una adecuada dispersión de los metales NiO (5.56 % en peso) y WO₃ (24.8 % en peso), con la finalidad de lograr su anclaje en las paredes de los poros del soporte AlSBA-15 mediante el método de impregnación de secado incipiente, se utilizó una mezcla amoniacal (NH₄OH/H₂O) para ajustar el pH de la solución a neutro y se utilizó EDTA en la solución. ^[13]

Las sales de metatungstato de amonio hidratada $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ y nitrato de níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ se disuelven en volúmenes variables de agua y NH_4OH a pH neutro, dependiendo del área contenida en el soporte, a temperatura ambiente y utilizando una relación atómica $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})=0.41$. La relación molar empleada del agente quelante fue $\text{Ni}:\text{EDTA}=1:1$. Posteriormente, se adiciona la cantidad necesaria 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. Después, el sólido impregnado se dejó reposar 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente se secó a una temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h en una estufa de vacío, hasta observar que el catalizador estuviera libre de humedad. El secado total del catalizador se logró a través de un tratamiento térmico, calcinándolo con atmósfera de aire extraseco a $540\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h, con una rampa de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. En la figura 3.5 se presenta el diagrama de flujo de la síntesis de la impregnación de las fases activas en los soportes AISBA-15. En la tabla 3.4 se menciona la nomenclatura y la descripción de los catalizadores NiW/AISBA-15 EDTA para su mejor manejo. En el apéndice A se observan los cálculos que se emplearon para la impregnación de las fases activas.

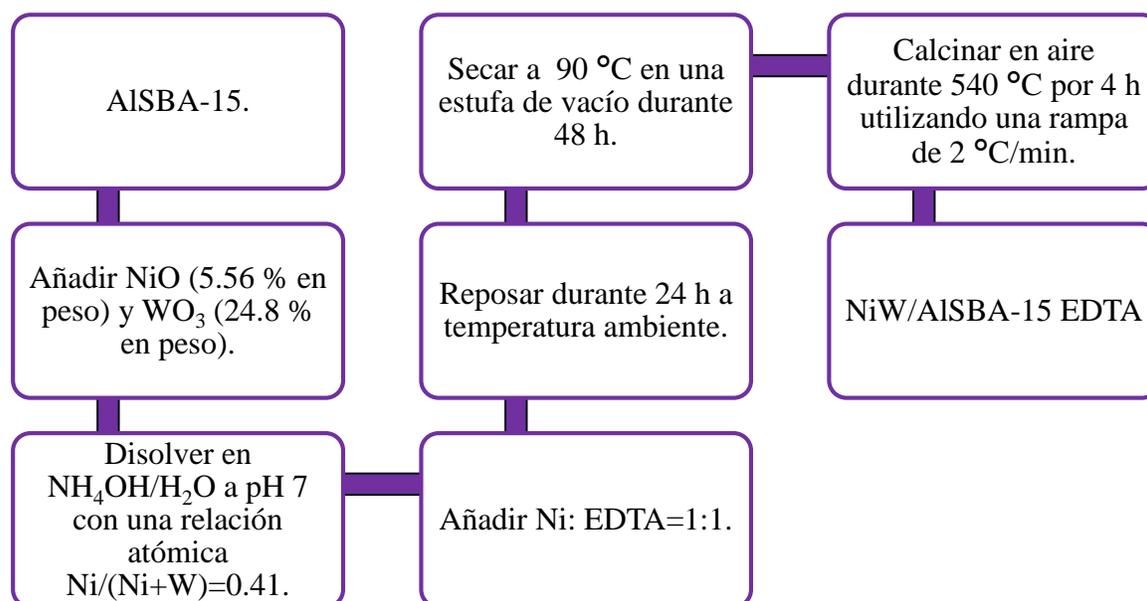


Figura 3.5 Impregnación de las fases activas NiW. ^[38]

Tabla 3.4 Catalizadores NiW/AlSBA-15 EDTA.

Catalizador	Descripción
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ impregnado con níquel sin agente quelante.
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ EDTA	γ -Al ₂ O ₃ impregnado con níquel con agente quelante.
W/ γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ impregnado con tungsteno sin agente quelante.
W/ γ -Al ₂ O ₃ EDTA	γ -Al ₂ O ₃ impregnado con tungsteno con agente quelante.
NiW/ γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ impregnado con níquel y tungsteno sin agente quelante.
NiW/ γ -Al ₂ O ₃ EDTA	γ -Al ₂ O ₃ impregnado con níquel y tungsteno con agente quelante.
Ni/ SBA-15	SBA-15 impregnado con níquel sin agente quelante.
Ni/ SBA-15 EDTA	SBA-15 impregnado con níquel con agente quelante.
W/ SBA-15	SBA-15 impregnado con tungsteno sin agente quelante.
W/ SBA-15 EDTA	SBA-15 impregnado con tungsteno con agente quelante.
NiW/ SBA-15	SBA-15 impregnado con níquel y tungsteno sin agente quelante.
NiW/SBA-15 EDTA	SBA-15 impregnado con níquel y tungsteno con agente quelante.
Ni/ Al-SBA-15 (Si/Al=10)	AlSBA-15 (Si/Al=10) impregnado con níquel sin agente quelante.
Ni/ Al-SBA-15 EDTA (Si/Al=10)	AlSBA-15 (Si/Al=10) impregnado con níquel con agente quelante.
W/ Al-SBA-15 (Si/Al=10)	AlSBA-15 (Si/Al=10) impregnado con tungsteno sin agente quelante.
W/ Al-SBA-15 EDTA (Si/Al=10)	AlSBA-15 (Si/Al=10) impregnado con tungsteno con agente quelante.
NiW/ Al-SBA-15 (Si/Al=10)	AlSBA-15 (Si/Al=10) impregnado con níquel y tungsteno sin agente quelante.
NiW/ Al-SBA-15 EDTA (Si/Al=10)	AlSBA-15 (Si/Al=10) impregnado con níquel y tungsteno con agente quelante.

Catalizador	Descripción
Ni/ Al-SBA-15 (Si/Al=30)	AlSBA-15 (Si/Al=30) impregnado con níquel sin agente quelante.
Ni/ Al-SBA-15 EDTA (Si/Al=30)	AlSBA-15 (Si/Al=30) impregnado con níquel con agente quelante.
W/ Al-SBA-15 (Si/Al=30)	AlSBA-15 (Si/Al=30) impregnado con tungsteno sin agente quelante.
W/ Al-SBA-15 EDTA (Si/Al=30)	AlSBA-15 (Si/Al=30) impregnado con tungsteno con agente quelante.
NiW/ Al-SBA-15 (Si/Al=30)	AlSBA-15 (Si/Al=30) impregnado con níquel y tungsteno sin agente quelante.
NiW/ Al-SBA-15 EDTA (Si/Al=30)	AlSBA-15 (Si/Al=30) impregnado con níquel y tungsteno con agente quelante.

3.5 Técnicas de Caracterización

El objetivo principal de las técnicas de caracterización es obtener información de los soportes y catalizadores acerca de su composición química elemental, textura e incluso de su forma cristalina. En la figura 3.6 se presenta el diagrama de flujo de las técnicas de caracterización de este trabajo.

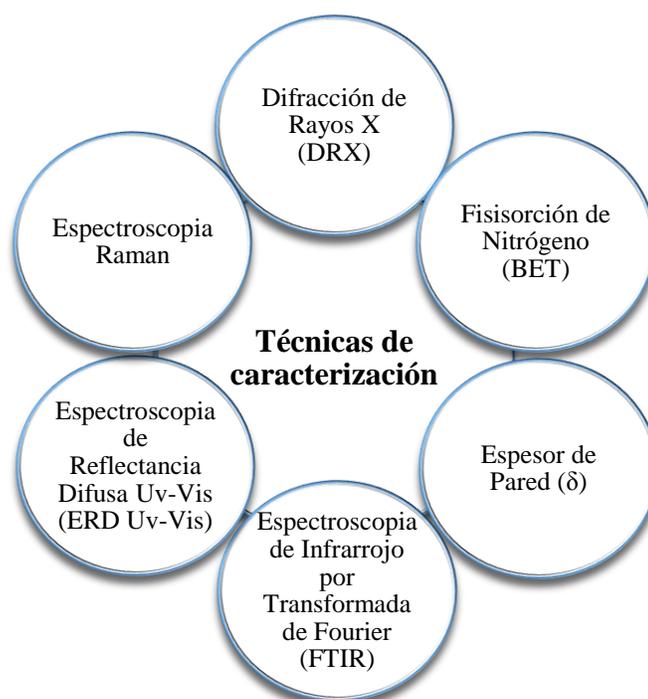


Figura 3.6 Técnicas de Caracterización.

3.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de caracterización de Difracción de Rayos X permite identificar la estructura cristalina de un material o para resaltar su estado amorfo. El instrumento común consiste esencialmente de tres partes: una fuente de haz de rayos X; un goniómetro en el centro del cual es montado y gire la muestra, colocado sobre una placa plana, con una velocidad del orden de medio grado por minuto; un detector, conectado a un sistema de grabación de la señal, el cual gira dos veces la velocidad angular de la muestra. El fenómeno de la difusión o de difracción coherente implica un cambio de dirección a la propagación del haz que no implique un cambio de modo en la longitud de onda λ (sin pérdida de energía). Este comportamiento es explicado en términos de reflexión e interferencia posterior entre la radiación electromagnética que da lugar a la interferencia positiva o negativa, dependiendo de si están en fase o no, debido a su diferencia de camino. La diferencia de camino dependerá de acuerdo con el ángulo en el que son hechos los rayos para afectar (ángulo de incidencia, θ) y recolectados (ángulo de difracción 2θ) y por el paso de la rejilla, d , el cual en este caso corresponde a las distancias entre las capas de átomos en el cristal (planos cristalinos). Las condiciones de interferencia positiva son dictadas por la ecuación 3.1 de Bragg.

$$2d_{100} \sin(\theta) = n\lambda \dots \text{Ecn. 3.1}$$

Dónde:

d_{100} = Distancia interplanar (Å).

λ = Longitud de onda de rayos X (1.5406 Å).

θ = Ángulo entre los planos y la difracción del haz de rayos X.

n = Orden de reflexión de Bragg.

Los haces de salida son recolectados sobre una pantalla situada a una distancia prácticamente infinita en comparación con sus longitudes de onda.

En la práctica, la detección de picos de difracción revela la presencia de estructuras ordenadas, mientras que su ausencia se debe a la falta de orden significativo. La posición 2θ del

pico de acuerdo con la ley de Bragg permite medir la distancia d entre la familia de planos cristalinos ^[35,45].

El equipo que se empleó para los análisis de soportes fue un Difractómetro de la marca Bruker modelo D5000 con un cátodo $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). En el caso de los análisis de catalizadores se utilizó un Difractómetro de la marca Philips modelo Xpert Pro con un cátodo $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Empleando un detector proporcional en el rango de $0 < 2\theta < 10$, en escala 2θ , con un paso de 0.0064° y con un tiempo de conteo por paso de 0.1 segundos. Para las mediciones en el rango de $20 < 2\theta < 80$, en escala 2θ , se utilizó la geometría θ - 2θ en el modo de barrido con un paso de 0.05° y con un tiempo de conteo por paso de 100 segundos.

La muestra se pulverizó en un mortero de ágata y se colocaron 0.1 g del material en un portamuestras. Se hizo incidir un haz de Rayos X sobre la muestra en un intervalo de 2θ de 0 - 10° (ángulo bajo) para identificar los planos característicos de los soportes, mientras que para los catalizadores se realizó en un intervalo de 2θ de 20 - 80° (ángulo amplio) para identificar la incorporación de los metales en los planos del soporte.

3.5.2 Fisisorción de Nitrógeno (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.

El equipo utilizado para el análisis de soportes fue un analizador de adsorción física de la marca Quantachrome modelo Autosorb iQ AG. En el caso de los catalizadores fue utilizado un analizador de área específica y porosidad de la marca Micromeritics modelo ASAP 2460.

La muestra fue sometida a un pretratamiento térmico de desgasificación a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando una combinación de nitrógeno gaseoso (N_2) con helio (He) para la eliminación de la materia orgánica que pudiera contener la muestra. Posteriormente se realiza el análisis como se indica en el apéndice B.

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 calculará con base en estudios reportados por Ciesla y col., los cuales están basados en el arreglo hexagonal (d_{100}) y el diámetro de poro del material SBA-15 con las ecuaciones 3.2 – 3.5 como se muestra en la figura 3.7.

$$\delta = a_0 - D_{ps} \quad \dots \text{Ecn. 3.2}$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \dots \text{Ecn. 3.3}$$

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad \dots \text{Ecn. 3.4}$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} = D_{ps} + \delta \quad \dots \text{Ecn. 3.5}$$

Dónde:

d_{100} = Distancia interplanar (Å)

λ = Longitud de onda de rayos X (1.5406 Å)

θ = Ángulo de difracción

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

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

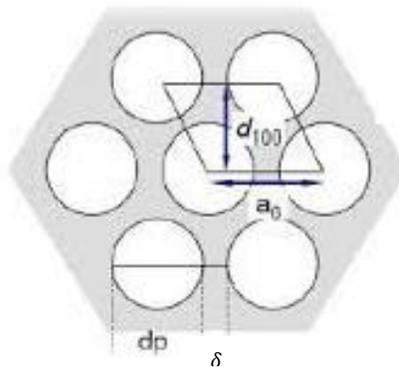


Figura 3.7 Arreglo hexagonal (d_{100}) y diámetro de poro del material SBA-15 para cálculo de espesor de pared. ^[40]

3.5.4 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas).^[39]

El equipo utilizado para el análisis de soportes fue un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100 acoplado a un ATR equipado con cristal de diamante con un rango espectral de 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} . En el caso de los catalizadores fue utilizado un equipo similar con la diferencia del ATR equipado con cristal de ZnSe con un rango espectral de 4000 cm^{-1} – 650 cm^{-1} .

La muestra fue sometida a un pretratamiento térmico a 120 °C por 4 horas debido a que la región vibracional de tensión del grupo oxidrilo (OH) ocasiona ruido en las bandas significativas. Posteriormente, la muestra sólida se mezcla con KBr puro y seco y se tritura en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. La proporción utilizada fue de 5:200 mg de muestra/KBr. Una pequeña porción del polvo obtenido, se coloca en un portamuestras para obtener una pastilla empleando para ello una prensa con una fuerza <5 kg/cm^2 . La pastilla, que debe ser homogénea y finísima, se coloca en una placa para muestras. Una vez obtenida la pastilla, se inserta en el portamuestras (ATR) del espectrómetro y se corre bajo diferentes condiciones hasta la obtención del mejor espectro el cual debe presentar en lo posible bandas finas e intensas.

3.5.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD Uv-Vis)

La Espectroscopia de Reflectancia Difusa en la región Uv-Vis (ERD Uv-Vis) se basa en la proyección del haz de un espectrómetro incidiendo sobre la muestra donde éste se refleja, dispersa y transmite a través del material de la muestra. La parte posterior reflejada o luz difusa dispersa (algunas de las cuales es absorbida por la muestra) y luego es recogida por el accesorio y se dirige a la óptica del detector.

Sólo la parte del haz que se dispersa dentro de una muestra y se devuelve a la superficie se considera reflexión difusa.

Algunos polvos pueden ser analizados por reflectancia difusa como muestras puras (muestras de carbón, muestras de suelo, recubrimientos sobre una base reflectante). Por lo general, la muestra debe ser molida y mezclada con una matriz no absorbente tal como bromuro de potasio (KBr).

La muestra a la proporción de la matriz debe ser de entre 1-5% (en peso). La dilución garantiza una penetración más profunda del haz incidente en la muestra por lo que aumenta la contribución del componente disperso en el espectro y minimiza el componente de reflexión especular.

El componente de reflectancia especular en los espectros de reflectancia difusa provoca cambios en las formas de la banda, su intensidad relativa, y, en algunos casos, es responsable de las inversiones de banda completa (bandas Restrahlen). La dilución de la muestra con una matriz no absorbente minimiza estos efectos (tamaño de partícula y la mecánica de carga de la muestra también juegan un papel importante).

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. La reflectancia de la muestra (R_{∞}) se define en la ecuación 3.7.

$$R_{\infty} = \frac{I}{I_0} (0 < R < 1) \dots \text{Ecn. 3.6}$$

Donde, I_0 es la intensidad de la radiación antes de atravesar la muestra e 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 que se muestra en la ecuación 3.7.

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty}}{R_{ref.}} \dots \text{Ecn. 3.7}$$

Para relacionar cantidad relativa con los coeficientes de absorción molar y de dispersión, se hace uso de la ecuación de Kubelka-Munk, la cual se detalla en la ecuación 3.8.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \dots \text{Ecn. 3.8}$$

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 (tetraédrico Td u octaédrico Oh) asignado a las señales de absorción. ^[42]

El equipo utilizado fue un Espectrofotómetro Uv-Vis de la marca Perkin-Elmer modelo Lambda 40 con una esfera de integración Labsphere cuyo diámetro es de 150 mm. La muestra fue sometida a un pretratamiento térmico a 120 °C por 4 horas con el fin de remover la humedad y evitar con ello bandas indeseables. Se coloca la muestra en una rendija de cuarzo por dónde se hizo incidir un haz de luz con una longitud de onda (λ) de 200 a 1100 nm para conocer la coordinación del óxido metálico asignado a la banda de absorción.

3.5.6 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático.

Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente.

Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destruktiva. ^[43]

El equipo utilizado fue un Espectrómetro Raman de la marca BTWTEK modelo BWS5465-532S de la serie i-Raman Plus acoplado a un lente óptico con sonda de disparo de 532 nm modelo BAC 102-532E.

La muestra fue sometida a un pretratamiento térmico a 300 °C por 4 horas con el fin de remover el exceso de humedad y evitar con ello bandas indeseables en el espectro Raman.

Se coloca la muestra en un portamuestras con soporte de aluminio en la cual se ilumina la muestra con un rayo láser con una longitud de onda (λ) de 532 nm.

La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector CCD.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización realizadas a los distintos soportes y a sus respectivos catalizadores.

4.1 Caracterización de los soportes y catalizadores

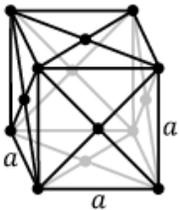
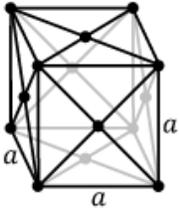
A continuación se presentan los resultados de las técnicas de caracterización de DRX, BET, FTIR y δ realizados a los distintos catalizadores para determinar su estructura, propiedades texturales y morfología. Además se realizaron las técnicas de caracterización de ERD Uv-Vis y Raman realizadas a los catalizadores impregnados con las sales de níquel y tungsteno para obtener información cualitativa de la coordinación del metal de transición tetraédrico (Td) u octaédrico (Oh) asignado a las señales de absorción.

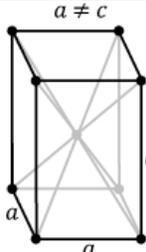
4.1.1 Difracción de Rayos X

La simetría y estructura de los soportes y catalizadores se analizaron por Difracción de Rayos X (DRX) a ángulo bajo $0 < 2\theta < 10$ (SAXS, por sus siglas en inglés de Small Angle X-Ray Scattering) y amplio $20 < 2\theta < 80$ (WAXS, por sus siglas en inglés de Wide Angle X-Ray Scattering). En la figura 4.1 se observa el difractograma a ángulo amplio de los catalizadores NiW soportados en γ -Al₂O₃ donde se aprecia una fuerte dislocación en los planos de la espinela a medida que aumenta la cantidad de especies metálicas por lo que se observa una disminución de los picos presentados en los planos $d_{[111]}$, $d_{[220]}$, $d_{[311]}$, $d_{[222]}$, $d_{[400]}$, $d_{[511]}$ y $d_{[440]}$ a 21°, 32°, 37°, 38°, 46°, 61° y 67° respectivamente, en escala 2θ , correspondiendo a la γ -Al₂O₃ con estructura cúbica centrada en la cara (cccu) de acuerdo con la tarjeta JCPDS 29-0063 ^[45], se indica que existen picos en los planos $d_{[111]}$, $d_{[200]}$, $d_{[220]}$, $d_{[311]}$ y $d_{[222]}$ a 37°, 43°, 63°, 75° y 79° respectivamente, en escala 2θ , respecto al NiO con estructura cúbica centrada en la cara (cccu) en relación con la tarjeta JCPDS 71-1179, también se muestran picos en los planos $d_{[001]}$, $d_{[101]}$, $d_{[200]}$ y $d_{[102]}$ a 22°, 29°, 34° y 56°, en escala 2θ , relativo del WO₃ con estructura tetragonal centrada en el cuerpo (tccu) con respecto a la tarjeta JCPDS 20-1324 ^[34, 45, 49-51]. Se señala una

disminución en la intensidad del óxido metálico cuando el catalizador contiene agente quelante, indicando que éste promueve la dispersión de la fase activa sobre el soporte. En la tabla 4.1 se indica el sistema cristalino de los catalizadores NiW soportados en γ -Al₂O₃.

Tabla 4.1 Sistema cristalino de los catalizadores NiW soportados en γ -Al₂O₃.

JCPDS	Óxido Metálico	Índices de Miller (h k l)	Escala 2 θ	Distancia Interplanar (Å)	Redes de Bravais
29-0063	γ -Al ₂ O ₃	(111)	21	4.22	 <p>Cúbica centrada en la cara (cccu)</p>
		(220)	32	2.79	
		(311)	37	2.43	
		(222)	38	2.37	
		(400)	46	1.97	
		(511)	61	1.52	
		(440)	67	1.40	
71-1179	NiO	(111)	37	2.43	 <p>Cúbica centrada en la cara (cccu)</p>
		(200)	43	2.10	
		(220)	63	1.47	
		(311)	75	1.27	

JCPDS	Óxido Metálico	Índices de Miller (h k l)	Escala 2θ	Distancia Interplanar (Å)	Redes de Bravais
		(222)	79	1.21	
20-1324	WO ₃	(001)	23	3.86	 <p>Tetragonal centrada en el cuerpo (tccu)</p>
		(101)	29	3.08	
		(200)	34	2.64	
		(102)	51	1.79	

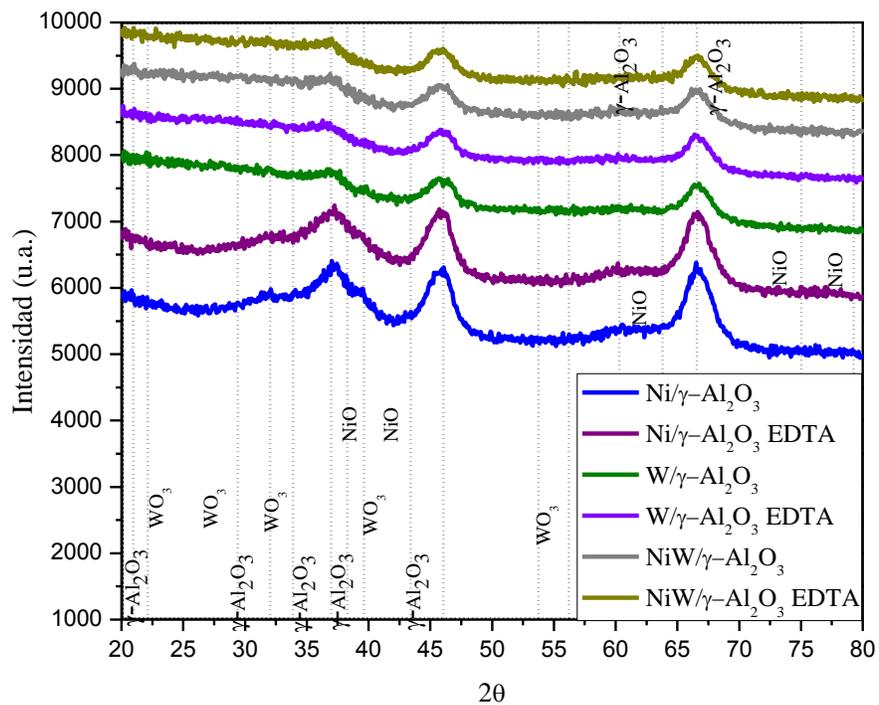


Figura 4.1 Difractograma a ángulo amplio de los catalizadores NiW soportados en γ -Al₂O₃.

En la figura 4.2 se indica el difractograma a ángulo bajo de los soportes SBA-15 y AISBA-15 (Si/Al=10, 30). Se observan los tres picos característicos con la simetría hexagonal $p6m$ del SBA-15 en los planos $d_{[100]}$, $d_{[110]}$ y $d_{[200]}$ a 1.08° , 1.36° y 1.60° respectivamente, en escala 2θ , correspondiente el primer pico a estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría.

El segundo pico se asocia al ordenamiento de poros bidimensionales y por último, el tercer pico que indica la periodicidad del ordenamiento de los poros.

El efecto de la incorporación del aluminio se ve indicado en la disminución de los picos, además que se ilustra un desplazamiento hacia la izquierda en el eje 2θ de los planos $d_{[100]}$, $d_{[110]}$ y $d_{[200]}$ mostrando que mientras mayor sea la cantidad de aluminio dentro de la matriz SBA-15 el corrimiento será mayor. ^[12]

En la tabla 4.2 se señalan los planos cristalinos de los soportes SBA-15, AISBA-15 (Si/Al=10, 30).

Tabla 4.2 Planos cristalinos de los soportes SBA-15, AISBA-15 (Si/Al=10, 30).

Soporte	Escala 2θ		
	(100)	(110)	(200)
SBA-15	1.08	1.36	1.60
AISBA-15 (Si/Al=10)	1.03	1.21	1.55
AISBA-15 (Si/Al=30)	1.05	1.24	1.51

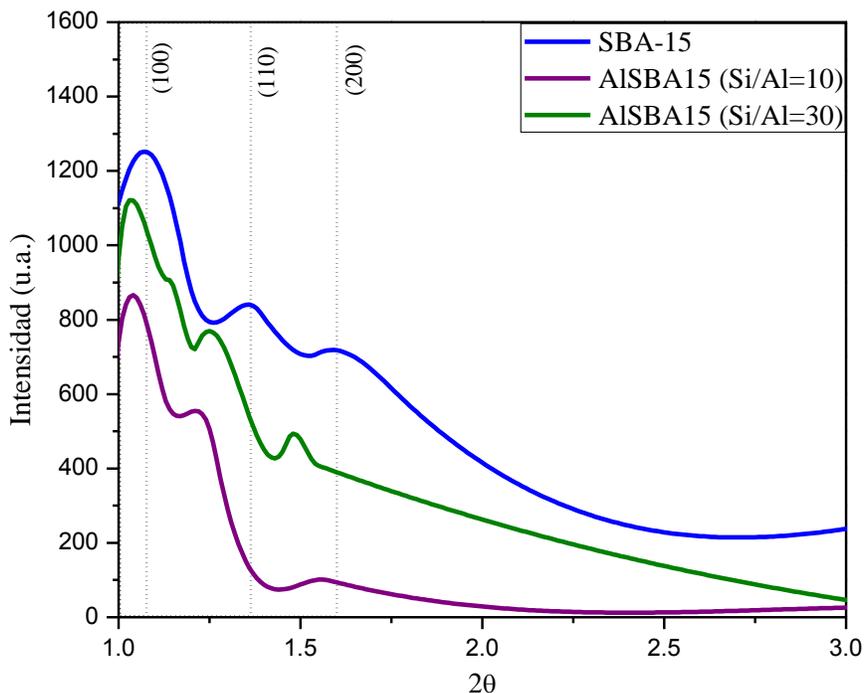


Figura 4.2 Difractograma a ángulo bajo de los soportes SBA-15 y AlSBA-15 (Si/Al=10, 30).

En la figura 4.3 se indica el difractograma a ángulo bajo de los catalizadores NiW soportados en SBA-15 donde se aprecian tres picos que son las reflexiones asociadas con la simetría hexagonal $p6m$ en los planos $d_{[100]}$, $d_{[110]}$, $d_{[200]}$, $d_{[220]}$ correspondiendo el primer pico a estructuras mesoporosas hexagonales simétricas, el segundo pico indica el ordenamiento de poros bidimensionales, y los últimos que muestran la periodicidad del ordenamiento de los poros.

El efecto de la incorporación de las fases activas afecta en un corrimiento hacia la izquierda en el eje 2θ y en cuanto al agente quelante se observa un cambio significativo en los picos lo cual modifica la estructura del SBA-15. ^[12]

En la tabla 4.3 se señalan los planos cristalinos de los catalizadores NiW soportados en SBA-15.

Tabla 4.3 Planos cristalinos de los catalizadores NiW soportados en SBA-15.

Catalizador	Escala 2θ		
	(100)	(110)	(200)
Ni/SBA-15	1.06	1.31	1.59
Ni/SBA-15 EDTA	1.06	1.18	1.38
W/SBA-15	1.06	1.25	1.78
W/SBA-15 EDTA	1.05	1.19	1.7
NiW/SBA-15	1.05	1.37	1.8
NiW/SBA-15 EDTA	1.05	1.18	1.37

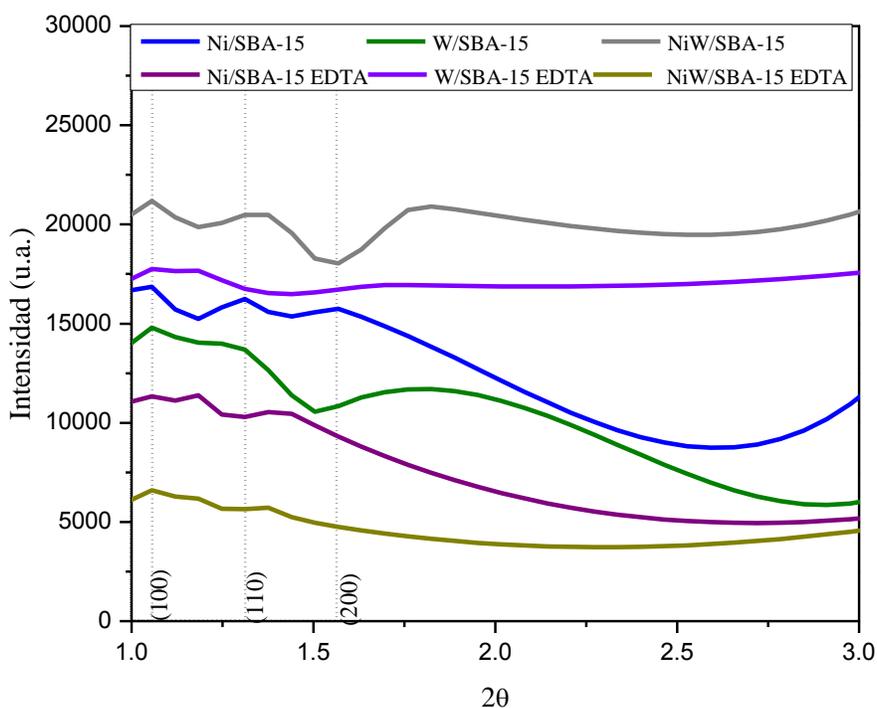


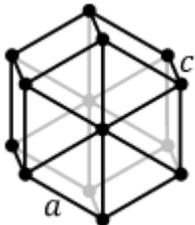
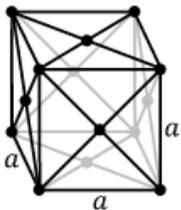
Figura 4.3 Diffractograma a ángulo bajo de los catalizadores NiW soportados en SBA-15.

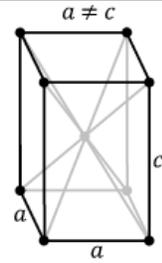
En la figura 4.4 se exhibe el diffractograma a ángulo amplio de los catalizadores NiW soportados en SBA-15, se indica que existen picos en los planos $d_{[100]}$, $d_{[101]}$, $d_{[110]}$ y $d_{[200]}$ a 21° , 26° , 36° y 42° respectivamente, en escala 2θ , correspondientes al SiO_2 con estructura hexagonal (h) respecto de la tarjeta JCPDS 46-1045, se muestran picos en los planos $d_{[111]}$, $d_{[200]}$, $d_{[220]}$, $d_{[311]}$ y $d_{[222]}$ a 37° , 43° , 62° , 75° y 79° referentes al NiO con estructura cúbica centrada

en la cara (ccu) en relación con la tarjeta JCPDS 71-1179, también se proporcionan picos en los planos $d_{[001]}$, $d_{[110]}$, $d_{[101]}$, $d_{[200]}$ y $d_{[102]}$ a 23° , 24° , 28° , 34° y 51° , en escala 2θ , relativo del WO_3 con estructura tetragonal centrada en el cuerpo (tccu) con respecto a la tarjeta JCPDS 20-1324. [34, 45, 49-51]

En la tabla 4.4 se indica el sistema cristalino de los catalizadores NiW soportados en SBA-15.

Tabla 4.4 Sistema cristalino de los catalizadores NiW soportados en SBA-15.

JCPDS	Óxido Metálico	Índices de Miller (h k l)	Escala 2θ	Distancia Interplanar (Å)	Redes de Bravais
46-1045	SiO_2	(100)	21	4.25	 Hexagonal (h)
		(101)	26	3.34	
		(110)	36	2.45	
		(200)	42	2.12	
71-1179	NiO	(111)	37	2.43	 Cúbica centrada en la cara (ccu)
		(200)	43	2.10	
		(220)	62	1.49	
		(311)	75	1.27	
20-1324	WO_3	(222)	79	1.21	

JCPDS	Óxido Metálico	Índices de Miller (h k l)	Escala 2θ	Distancia Interplanar (Å)	Redes de Bravais
20-1324	WO ₃	(001)	23	3.86	 Tetragonal centrada en el cuerpo (tccu)
		(110)	24	3.70	
		(101)	28	3.18	
		(200)	34	2.63	

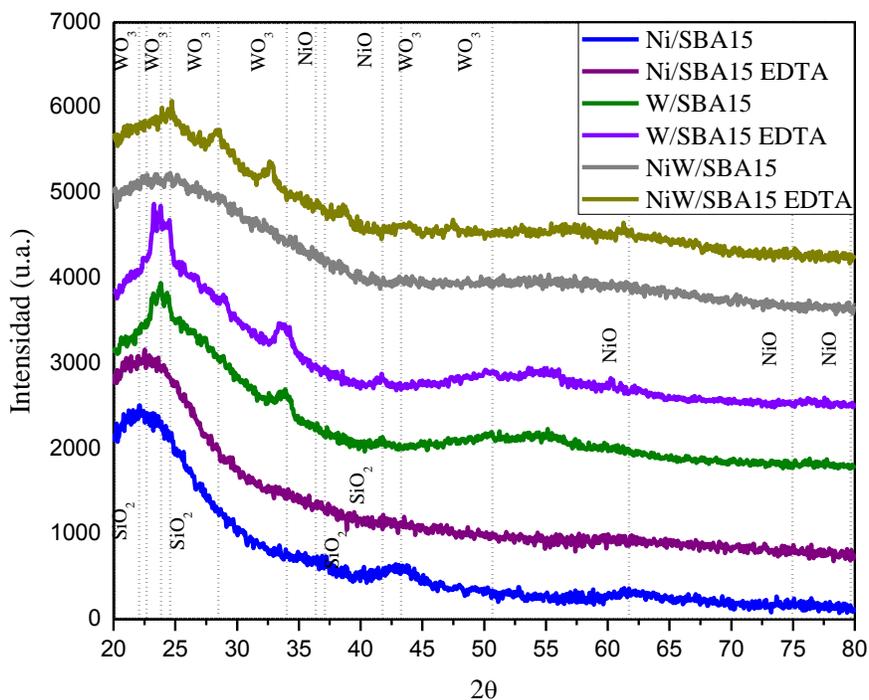


Figura 4.4 Difractograma a ángulo amplio de los catalizadores NiW soportados en SBA-15.

En la figura 4.5 se indica el difractograma a ángulo bajo de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=10) donde se aprecia una fuerte dislocación de los picos relacionados con la simetría hexagonal $p\bar{6}m$ $d_{[100]}$, $d_{[110]}$, $d_{[200]}$, $d_{[220]}$ correspondientes a la

adición de las fases metálicas NiW en la estructura del soporte AISBA-15 (Si/Al=10).^[35] En la tabla 4.5 se señalan los planos cristalinos de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=10).

Tabla 4.5 Planos cristalinos de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=10).

Catalizador	Escala 2θ		
	(100)	(110)	(200)
Ni/AISBA-15 (Si/Al=10)	0.74	1.26	1.8
Ni/AISBA-15 (Si/Al=10) EDTA	0.80	1.12	1.58
W/AISBA-15 (Si/Al=10)	0.70	0.99	1.40
W/AISBA-15 (Si/Al=10) EDTA	0.84	1.41	1.78
NiW/AISBA-15 (Si/Al=10)	0.87	1.37	1.71
NiW/AISBA-15 (Si/Al=10) EDTA	0.82	1.17	1.40

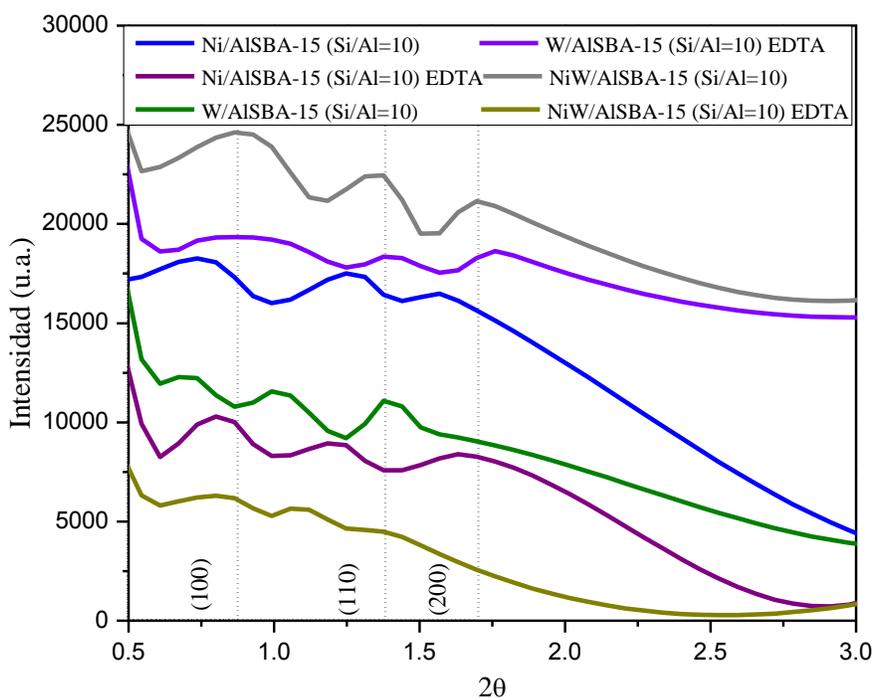
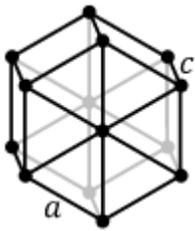


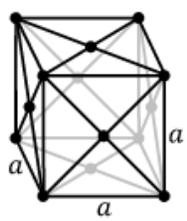
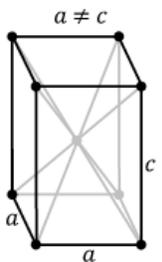
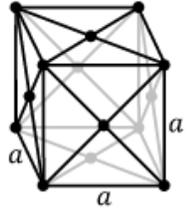
Figura 4.5 Difractograma a ángulo bajo de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=10).

En la figura 4.6 se contempla el difractograma a ángulo amplio de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=10), se indica que existen picos en los planos $d_{[100]}$, $d_{[101]}$, $d_{[110]}$ y $d_{[200]}$ a 21° , 26° , 36° y 42° respectivamente, en escala 2θ , correspondientes al SiO_2 con estructura hexagonal (h) respecto de la tarjeta JCPDS 46-1045, se muestran picos en los planos $d_{[111]}$, $d_{[200]}$, $d_{[220]}$, $d_{[311]}$ y $d_{[222]}$ a 38° , 43° , 63° , 75° y 79° respectivamente, en escala 2θ , referentes al NiO con estructura cúbica centrada en la cara (cccu) en relación con la tarjeta JCPDS 71-1179, también se observan picos en los planos $d_{[001]}$, $d_{[110]}$, $d_{[101]}$, $d_{[200]}$ y $d_{[102]}$ a 23° , 24° , 29° , 34° y 51° , en escala 2θ , relativo del WO_3 con estructura tetragonal centrada en el cuerpo (tccu) con respecto a la tarjeta JCPDS 20-1324, y por último se indican unos cuantos picos en los planos $d_{[311]}$, $d_{[400]}$, $d_{[511]}$ y $d_{[440]}$ a 37° , 47° , 62° y 67° , en escala 2θ , relacionados a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con estructura cúbica centrada en la cara (cccu) respecto de la tarjeta JCPDS 29-0063 [34, 45, 49-51].

En la tabla 4.6 se indica el sistema cristalino de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=10).

Tabla 4.6 Sistema cristalino de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=10).

JCPDS	Óxido Metálico	Índices de Miller (h k l)	Escala 2θ	Distancia Interplanar (Å)	Redes de Bravais
46-1045	SiO_2	(100)	21	4.25	 Hexagonal (h)
		(101)	26	3.34	
		(110)	36	2.45	
		(200)	42	2.12	
71-1179	NiO	(111)	38	2.36	

JCPDS	Óxido Metálico	Índices de Miller (h k l)	Escala 2θ	Distancia Interplanar (Å)	Redes de Bravais
71-1179	NiO	(200)	43	2.10	 <p>Cúbica centrada en la cara (cccu)</p>
		(220)	62	1.49	
		(311)	75	1.27	
		(222)	79	1.21	
20-1324	WO ₃	(001)	23	3.86	 <p>Tetragonal centrada en el cuerpo (tccu)</p>
		(110)	24	3.70	
		(101)	29	3.07	
		(200)	34	2.63	
		(102)	51	1.79	
29-0063	γ-Al ₂ O ₃	(311)	37	2.43	 <p>Cúbica centrada en la cara (cccu)</p>
		(400)	47	1.93	
		(440)	67	1.39	

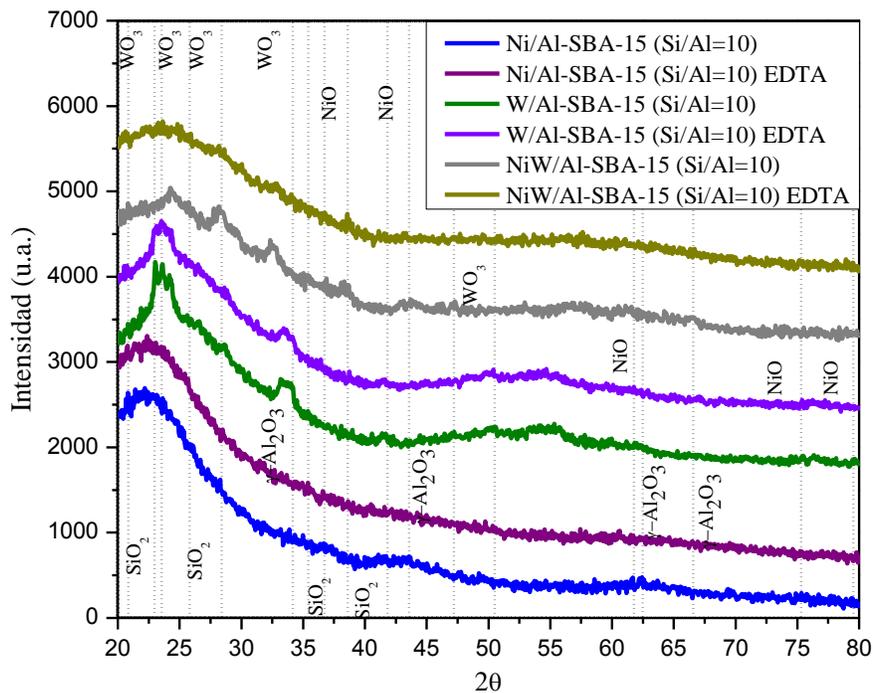


Figura 4.6 Difractograma a ángulo amplio de los catalizadores NiW soportados en AlSBA-15 (Si/Al=10).

En la figura 4.7 se indica el difractograma a ángulo bajo de los catalizadores NiW soportados en AlSBA-15 (Si/Al=30) donde se aprecia una dislocación de los picos relacionados con la simetría hexagonal $p6m$ $d_{[100]}$, $d_{[110]}$, $d_{[200]}$, $d_{[220]}$ correspondientes a la adición de las fases metálicas NiW en la estructura del soporte AlSBA-15 (Si/Al=30). [35]

En la tabla 4.7 se señalan los planos cristalinos de los catalizadores NiW soportados en AlSBA-15 (Si/Al=30).

Tabla 4.7 Planos cristalinos de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).

Catalizador	Escala 2θ		
	(100)	(110)	(200)
Ni/AISBA-15 (Si/Al=30)	0.80	1.12	1.45
Ni/AISBA-15 (Si/Al=30) EDTA	0.87	1.17	1.38
W/AISBA-15 (Si/Al=30)	0.82	1.06	1.30
W/AISBA-15 (Si/Al=30) EDTA	0.82	1.06	1.28
NiW/AISBA-15 (Si/Al=30)	0.74	1.01	1.38
NiW/AISBA-15 (Si/Al=30) EDTA	0.85	1.24	1.50

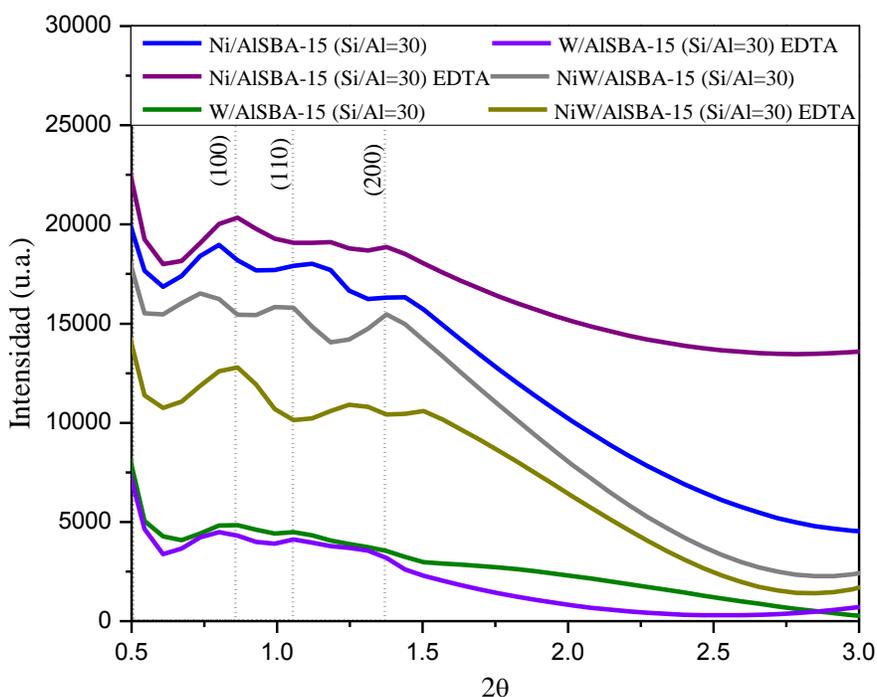


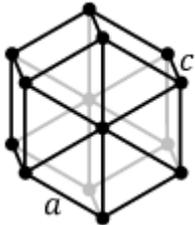
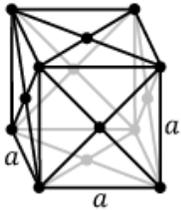
Figura 4.7 Difractograma a ángulo bajo de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).

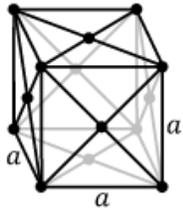
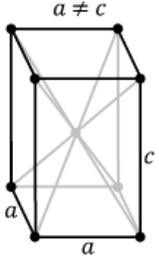
En la figura 4.8 se exhibe el difractograma a ángulo amplio de los catalizadores soportados en AISBA-15 (Si/Al=30), se indica que existen picos en los planos $d_{[100]}$, $d_{[101]}$, $d_{[110]}$ y $d_{[200]}$ a 21° , 26° , 36° y 42° respectivamente, en escala 2θ , correspondientes al SiO_2 con estructura hexagonal (h) respecto de la tarjeta JCPDS 46-1045, se muestran picos en los planos

$d_{[111]}$, $d_{[200]}$, $d_{[220]}$, $d_{[311]}$ y $d_{[222]}$ a 38° , 43° , 63° , 75° y 79° respectivamente, en escala 2θ , referentes al NiO con estructura cúbica centrada en la cara (cccu) en relación con la tarjeta JCPDS 71-1179, también se ven picos en los planos $d_{[001]}$, $d_{[110]}$, $d_{[101]}$, $d_{[200]}$ y $d_{[102]}$ a 23° , 24° , 29° , 34° y 51° , en escala 2θ , relativo del WO_3 con estructura tetragonal centrada en el cuerpo (tccu) con respecto a la tarjeta JCPDS 20-1324, y por último se presentan unos cuantos picos en los planos $d_{[311]}$, $d_{[400]}$, $d_{[511]}$ y $d_{[440]}$ a 37° , 47° , 62° y 67° , en escala 2θ , relacionados a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con estructura cúbica centrada en la cara (cccu) respecto de la tarjeta JCPDS 29-0063. [34, 45, 49-51]

En la tabla 4.8 se indica el sistema cristalino de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).

Tabla 4.8 Sistema cristalino de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).

JCPDS	Óxido Metálico	Índices de Miller (h k l)	Escala 2θ	Distancia Interplanar (Å)	Redes de Bravais
46-1045	SiO ₂	(100)	21	4.25	 Hexagonal (h)
		(101)	26	3.34	
		(110)	36	2.45	
		(200)	42	2.12	
71-1179	NiO	(111)	38	2.36	 Cúbica centrada en la cara (cccu)
		(200)	43	2.10	
		(220)	62	1.49	

JCPDS	Óxido Metálico	Índices de Miller (h k l)	Escala 2θ	Distancia Interplanar (Å)	Redes de Bravais
		(311)	75	1.27	
		(222)	79	1.21	
29-0063	γ -Al ₂ O ₃	(311)	37	2.43	 <p>Cúbica centrada en la cara (cccu)</p>
		(400)	47	1.93	
		(511)	62	1.50	
		(440)	67	1.39	
20-1324	WO ₃	(001)	23	3.86	 <p>Tetragonal centrada en el cuerpo (tccu)</p>
		(110)	24	3.70	
		(101)	29	3.07	
		(200)	34	2.63	
		(102)	51	1.79	

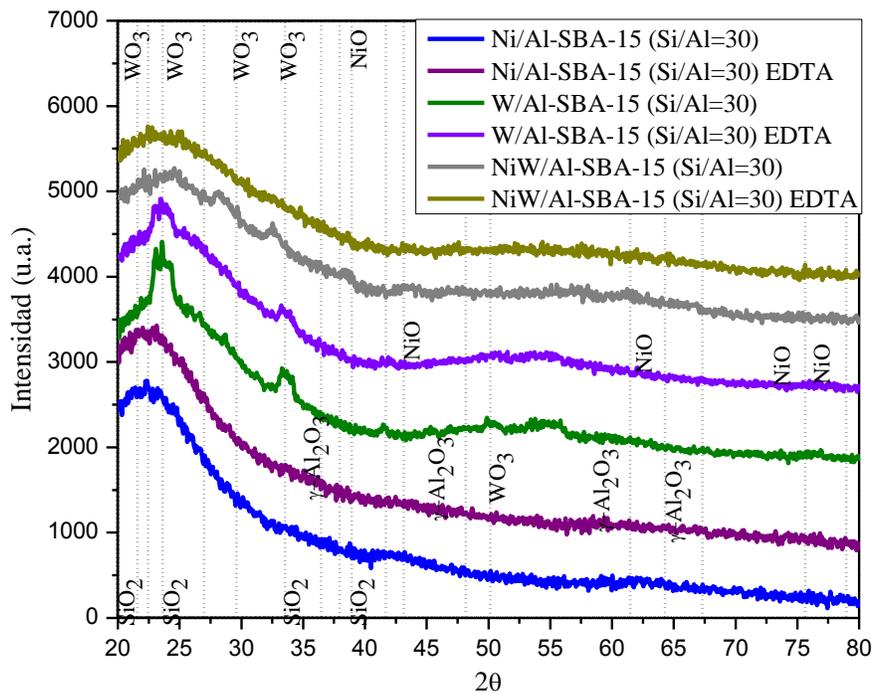


Figura 4.8 Difractograma a ángulo amplio de los catalizadores NiW soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).

4.1.2 Fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales de los soportes se llevaron a cabo por la técnica de caracterización de Fisisorción de Nitrógeno por el método Brunauer-Emmett-Teller y la distribución de diámetro de poro por el método Barrett-Joyner-Halenda.

Fue necesario darle a los materiales un tratamiento térmico de desgasificación de 300 °C previo al análisis utilizando consumibles como helio (He) y nitrógeno (N₂) esto con el fin de eliminar los restos de humedad y materia orgánica que pudiera interferir en los resultados.

El análisis se lleva a cabo a la temperatura de 77 K del nitrógeno líquido (N₂ liq.) para conocer las propiedades texturales de los materiales. ^[44]

En la figura 4.9 se exhibe una isoterma de tipo V para el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Al) que según la IUPAC es característico de los sólidos mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H2 la cual representa que el soporte tiene una distribución de tamaños de poros y morfología no muy bien definida.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (D_p) de 124 Å confirmando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y exhibe un carácter monomodal lo cual se sugiere que contenga un tipo de poro.

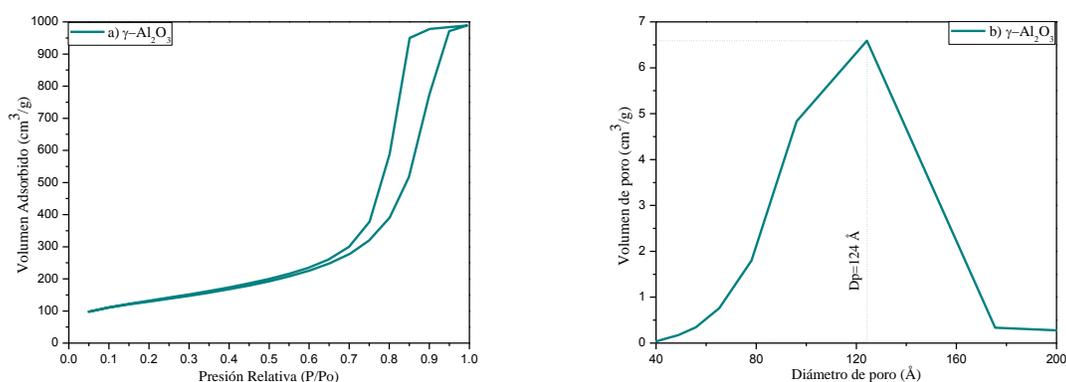


Figura 4.9 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Al).

En la figura 4.10 se ilustra una isoterma de tipo IV para el soporte SBA-15 que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H3 la cual es característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (D_p) de 38 Å corroborando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se indica un carácter monomodal lo cual se sugiere que contenga un tipo de poro.

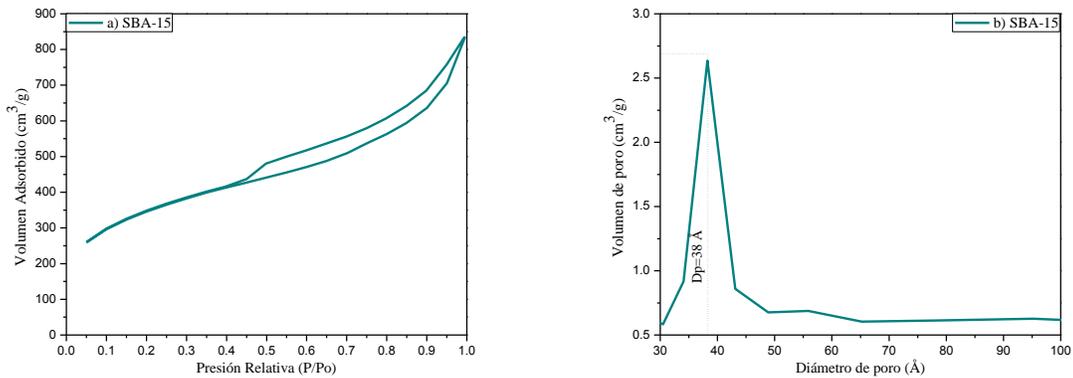


Figura 4.10 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del soporte SBA-15.

En la figura 4.11 se observan las isothermas de tipo IV del soporte AISBA-15 para las relaciones Si/Al de 10 y 30, que según la IUPAC son características de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H3 la cual es característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

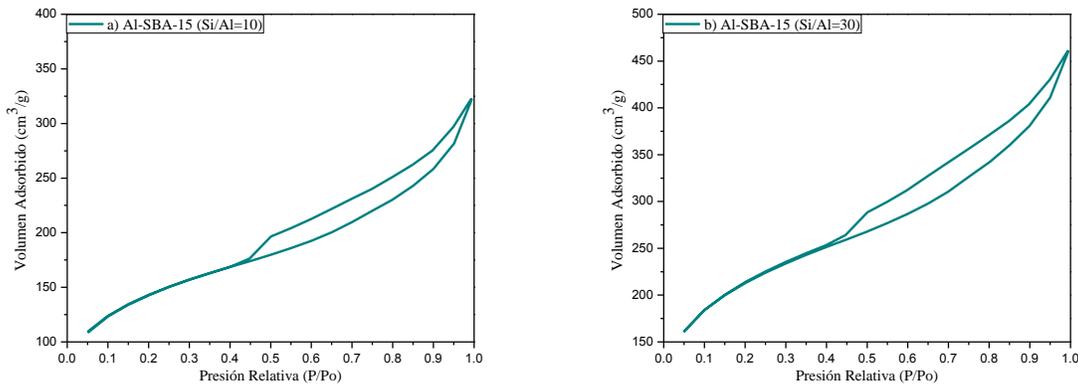


Figura 4.11 Isothermas de adsorción – desorción del soporte AISBA-15 con relación molar Si/Al=10 (a) y Si/Al=30 (b).

En la figura 4.12 se presentan las distribuciones de diámetro de poro (Dp) del soporte AISBA-15 para las relaciones Si/Al de 10 y 30, en la relación molar Si/Al=10 se obtuvo un diámetro de poro de 38 Å.

Para la relación molar Si/Al=30 se revalidaron dos diámetros de poro de 38 Å y 56 Å, ambas distribuciones de diámetro de poro confirmaron que se tratan de materiales mesoporosos debido a que se encuentran en el rango de 20 a 500 Å.

También se analizó que la relación molar Si/Al=10 se indica un carácter monomodal lo cual se sugiere que contenga un tipo de poro en comparación de la relación molar Si/Al=10 donde se muestra un carácter bimodal lo cual se sugiere que contenga dos tipos de poros.

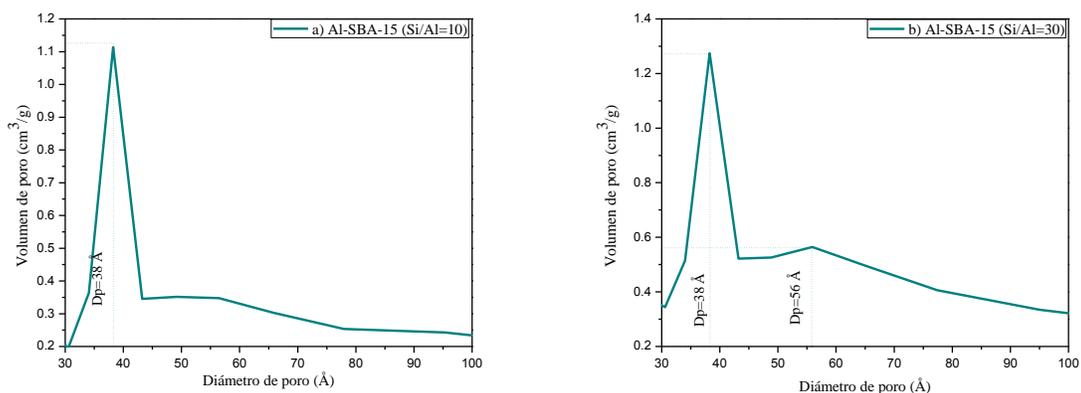


Figura 4.12 Distribuciones de diámetro de poro del AISBA-15 con relación molar Si/Al=10 (a) y Si/Al=30 (b).

En la figura 4.13 se comparan las isotermas de adsorción – desorción de los soportes γ -Al₂O₃, SBA-15, AISBA15 (Si/Al = 10, 30).

Se presenta además la distribución de poro de los soportes mostrando que la adición de aluminio no tuvo un cambio significativo en la estructura del soporte SBA-15.

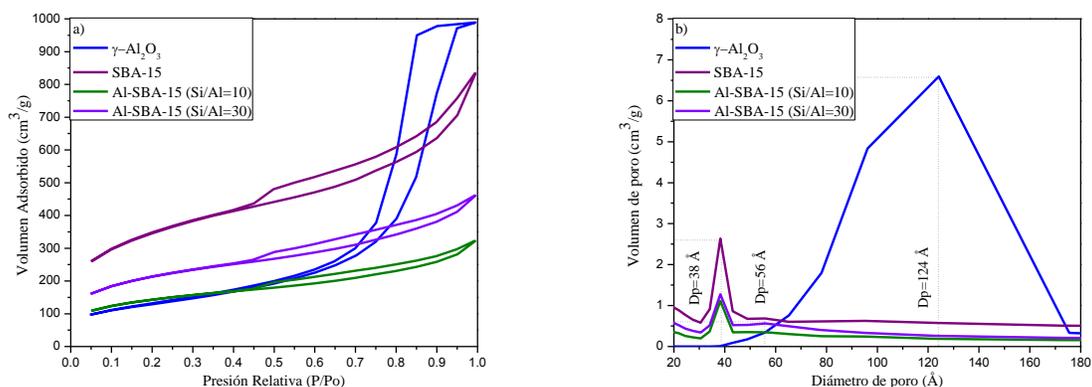


Figura 4.13 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) de los soportes γ -Al₂O₃, SBA-15, AlSBA15 (Si/Al = 10, 30).

Las propiedades texturales se obtuvieron a partir de un analizador de adsorción física de la marca Quantachrome modelo Autosorb iQ AG para los distintos soportes, las cuales se muestran en la tabla 4.9, indicando que el soporte de mayor área específica (A_s) es el SBA-15 con 1224 m²/g y en cuanto a los soportes AlSBA-15 con relaciones molares de 10 y 30 mostraron una pérdida entre 41% y 59% en el área específica debido a la incorporación de aluminio en el soporte SBA-15. En todos los soportes se indica una distribución de diámetro de poro (D_p) dentro del rango de materiales mesoporosos, además que en la mayoría se exhibe un carácter monomodal lo que sugiere que existe un solo tipo de poro con excepción del soporte AlSBA-15 (Si/Al=30) que presenta un carácter bimodal o bien, dos tipos de poros. Se observa una disminución del volumen de poro (V_p) a medida que aumenta la cantidad de aluminio lo cual supone que el Al se encuentra en el soporte SBA-15. El cálculo del área y volumen microporoso se obtuvieron a partir de la ecuación DeBoer utilizando el método gráfico V-t como se indica en el apéndice B, mientras que el área externa es la diferencia entre el área específica y el área microporosa [44]. Se aprecia que el diámetro de poro (D_p) no se ve influenciada por el aluminio, lo que supone que el aluminio se encuentra en los microporos del soporte SBA-15 debido a una disminución del volumen microporoso (V_m) y finalmente, se señala que en el soporte AlSBA-15 (Si/Al=30) se considera la mejor relación molar Si/Al debido a que existe un aumento en el área microporosa (A_m) correspondiendo a una mejor difusión señalado por Li y col. [27] y por tanto, un aumento de actividad en la reacción de HDS.

Tabla 4.9 Propiedades texturales de los soportes.

Soporte	As (m ² /g)	Dp (Å)	Vp(cm ³ /g)	Am (m ² /g)	Vm(cm ³ /g)	Ae (m ² /g)	% As (m ² /g)
γ-Al ₂ O ₃	462	124	1.53	32	0.01	430	±0
SBA-15	1224	38	1.30	88	0.04	1136	±0
AlSBA-15 (Si/Al=30)	727	38	0.71	95	0.04	632	-41
AlSBA-15 (Si/Al=10)	502	38	0.50	61	0.03	441	-59

Dónde:

As: Área específica (m²/g).

Dp: Diámetro del poro (Å).

Vp: Volumen del poro (cm³/g).

Am: Área microporosa (m²/g).

Vm: Volumen microporoso (cm³/g).

Ae: Área externa (m²/g).

% As: Porcentaje de pérdida (-)/ganancia (+) de área específica (m²/g).

En la figura 4.14 se exhibe una isoterma de tipo IV para el catalizador Ni/SBA-15 que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H3 la cual es característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (Dp) de 35 Å, comprobando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se indica un carácter monomodal lo cual se sugiere que contenga un tipo de poro.

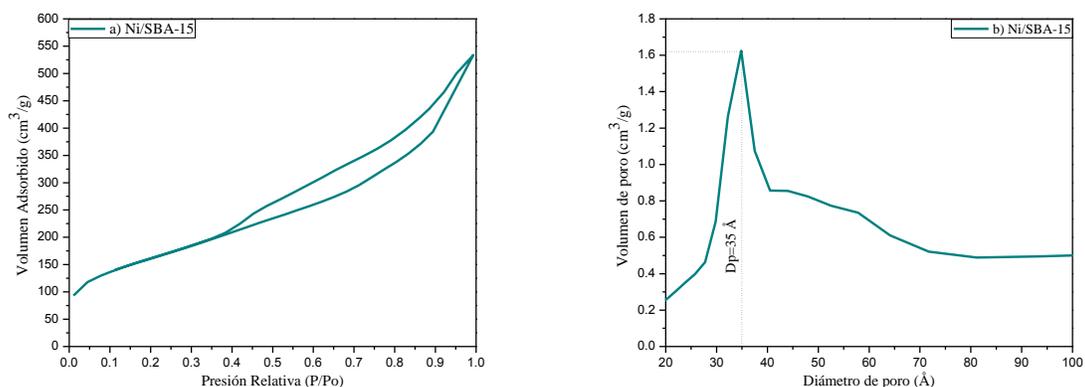


Figura 4.14 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador Ni/SBA-15.

En la figura 4.15 se presenta una isoterma de tipo IV para el catalizador W/SBA-15 que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de sílica con una histéresis de tipo H4 la cual es característico de materiales que contienen poros en forma de rendija muy estrechos.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (D_p) de 37 Å y 52 Å, afianzando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se observa un carácter bimodal lo cual se sugiere que contenga dos tipos de poros.

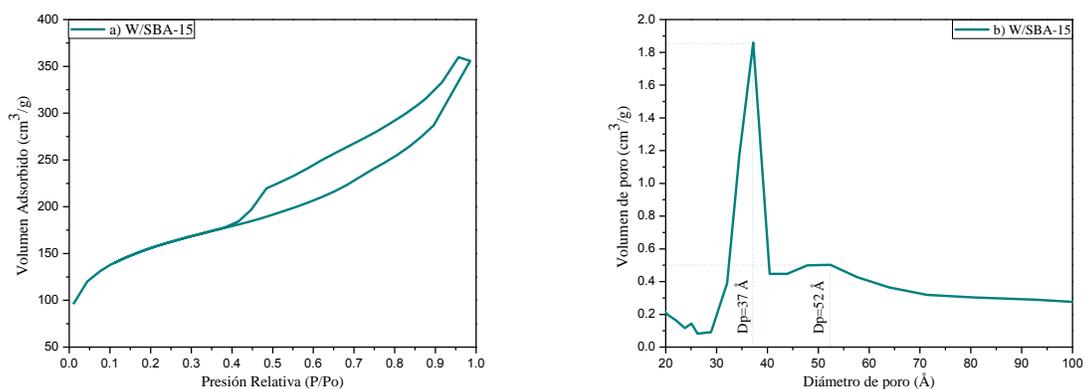


Figura 4.15 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador W/SBA-15.

En la figura 4.16 se ilustra una isoterma de tipo IV para el catalizador NiW/SBA-15 EDTA que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H3 la cual es característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (D_p) de 35 Å y 58 Å, ratificando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se exhibe un carácter bimodal lo cual se sugiere que contenga dos tipos de poros.

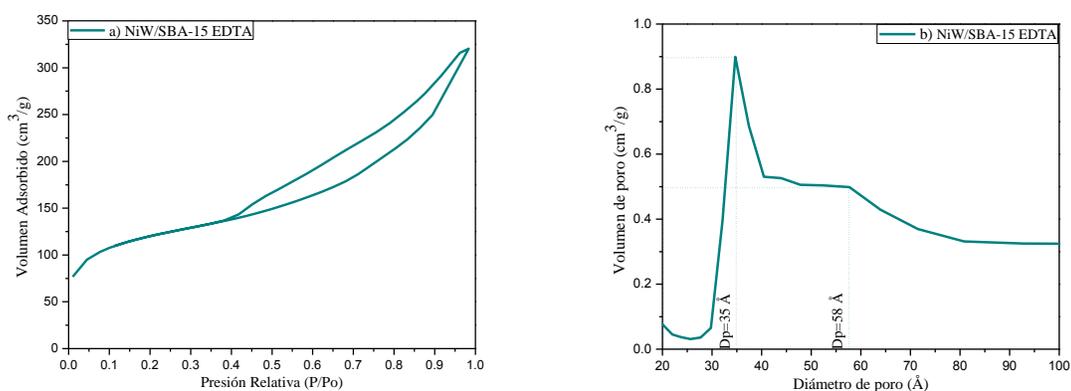


Figura 4.16 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador NiW/SBA-15 EDTA.

En la figura 4.17 se indica una isoterma de tipo IV para el catalizador W/AlSBA-15 (Si/Al=10) que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H3 la cual es característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (D_p) de 25 Å ,37 Å y 49 Å reafirmando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se ilustra un carácter trimodal lo cual se sugiere que contenga tres tipos de poros.

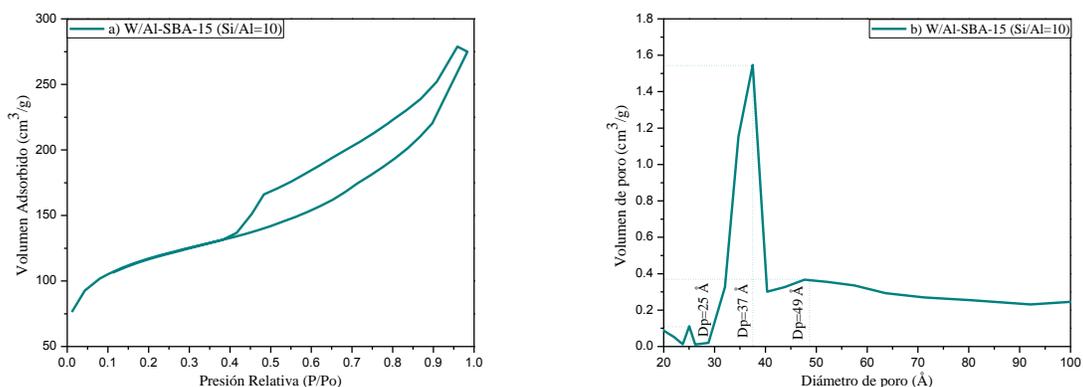


Figura 4.17 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador W/AlSBA-15 (Si/Al=10).

En la figura 4.18 se confirma una isoterma de tipo IV para el catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H3 la cual es característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (Dp) de 37 Å y 53 Å, convalidando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se observa un carácter bimodal lo cual se sugiere que contenga dos tipos de poros.

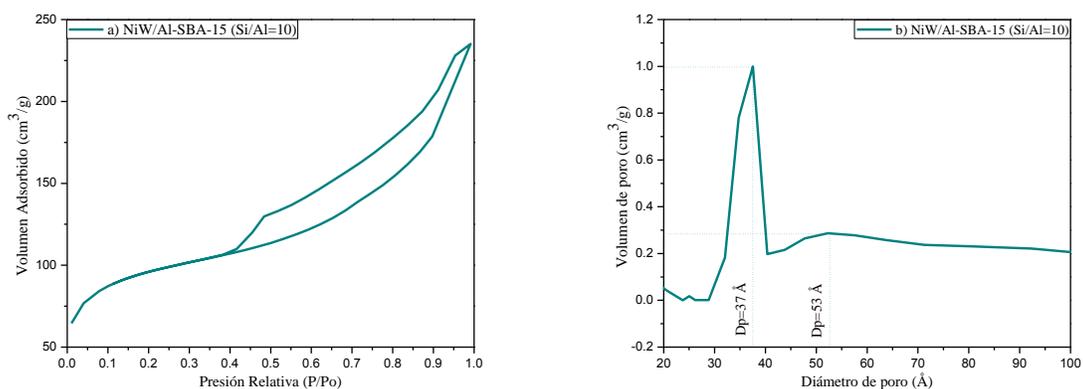


Figura 4.18 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10).

En la figura 4.19 se exhibe una isoterma de tipo IV para el catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H3 la cual es característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (D_p) de 35 Å y 52 Å, confirmando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se indica un carácter bimodal lo cual se sugiere que contenga dos tipos de poros.

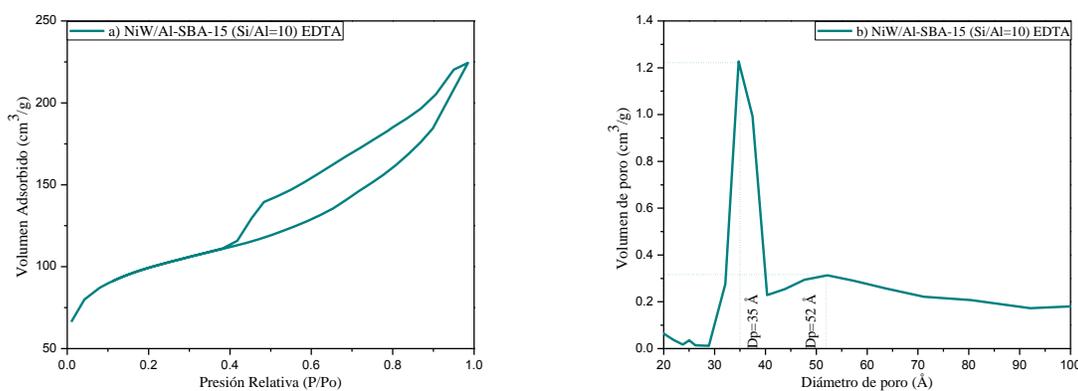


Figura 4.19 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA.

En la figura 4.20 se ilustra una isoterma de tipo IV para el catalizador Ni/Al-SBA-15 (Si/Al=30) que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H3 la cual es característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (D_p) de 38 Å y 52 Å, corroborando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se le atribuye un carácter bimodal, lo cual se sugiere que contenga dos tipos de poros.

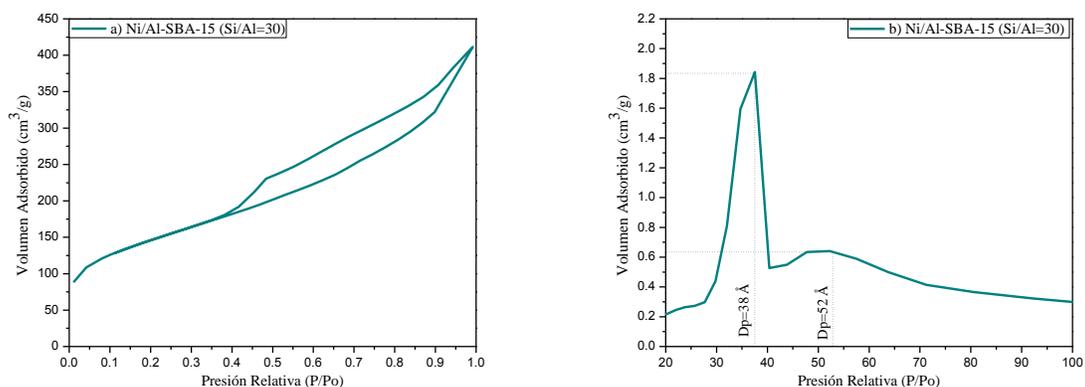


Figura 4.20 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30).

En la figura 4.21 se muestra una isoterma de tipo IV para el catalizador Ni/Al-SBA-15 (Si/Al=30) EDTA que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H3 la cual es característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (Dp) de 37 Å y 52 Å, asegurando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se indica un carácter bimodal lo cual se sugiere que contenga dos tipos de poros.

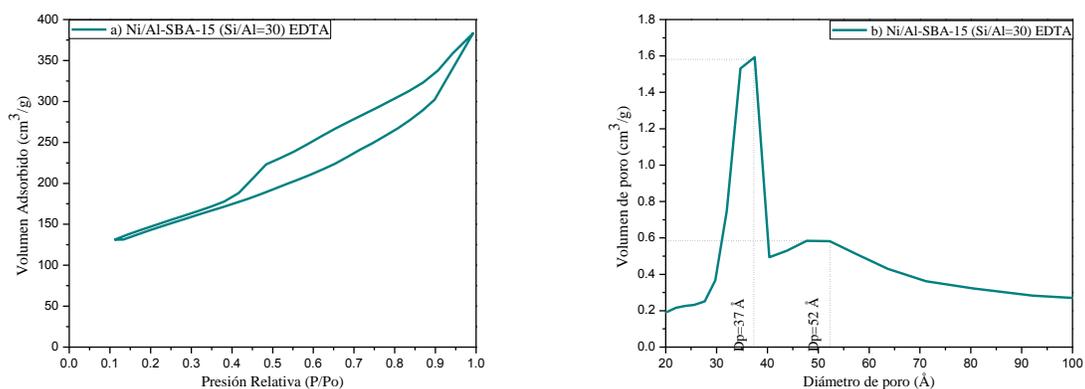


Figura 4.21 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA.

En la figura 4.22 se muestra una isoterma de tipo IV para el catalizador W/Al-SBA-15 (Si/Al=30) que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H3 la cual es característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (D_p) de 38 Å y 58 Å, para el catalizador W/Al-SBA-15 (Si/Al=30) revalidando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se observa un carácter bimodal lo cual se sugiere que contenga dos tipos de poros.

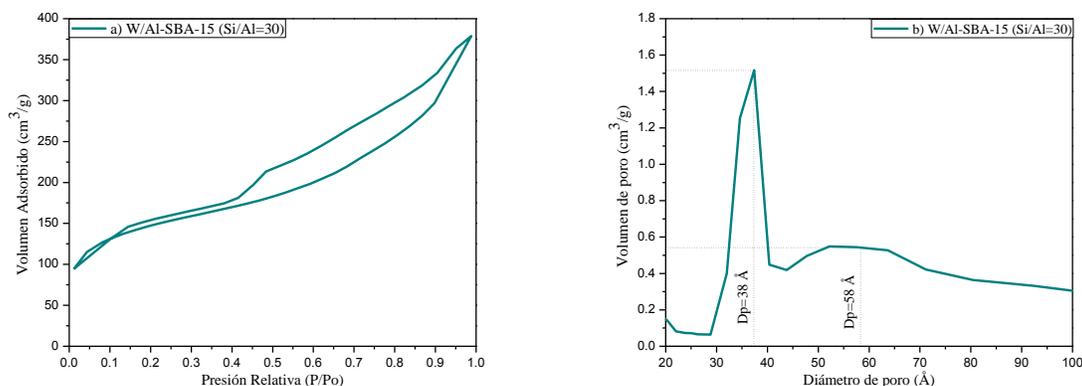


Figura 4.22 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador W/AlSBA-15 (Si/Al=30).

En la figura 4.23 se presenta una isoterma de tipo IV para el catalizador W/Al-SBA-15 (Si/Al=30) EDTA que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H3 la cual es característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (D_p) de 37 Å y 52 Å, asegurando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se observa un carácter bimodal lo cual se sugiere que contenga dos tipos de poros.

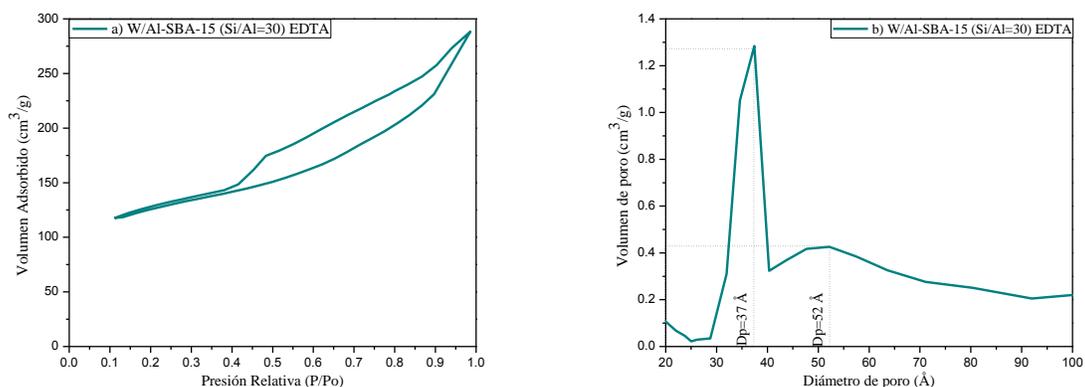


Figura 4.23 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador W/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA.

En la figura 4.24 se ilustra una isoterma de tipo IV para el catalizador NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=30) que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H3 la cual es característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (D_p) de 37 Å y 52 Å, aseverando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se exhibe un carácter bimodal lo cual se sugiere que contenga dos tipos de poros.

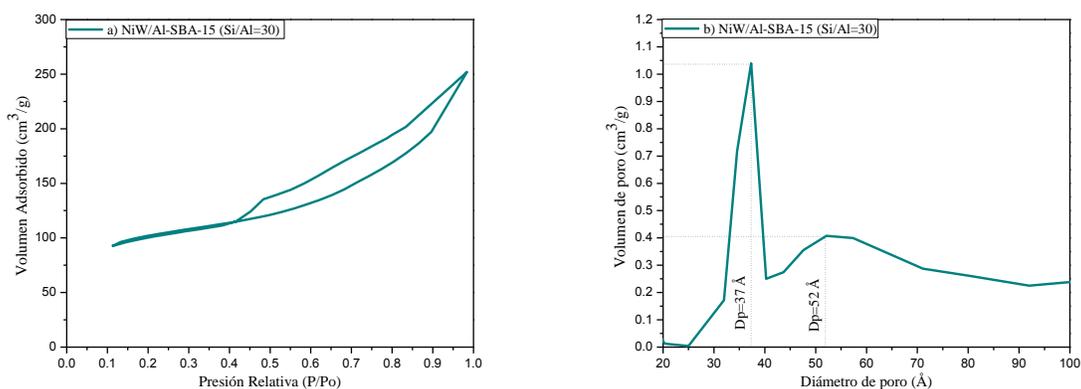


Figura 4.24 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30).

En la figura 4.25 se atribuye una isoterma de tipo IV para el catalizador NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=30) EDTA que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de sílica con una histéresis de tipo H3 la cual es característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (D_p) de 35 Å y 52 Å, afirmando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se presenta un carácter bimodal lo cual se sugiere que contenga dos tipos de poros.

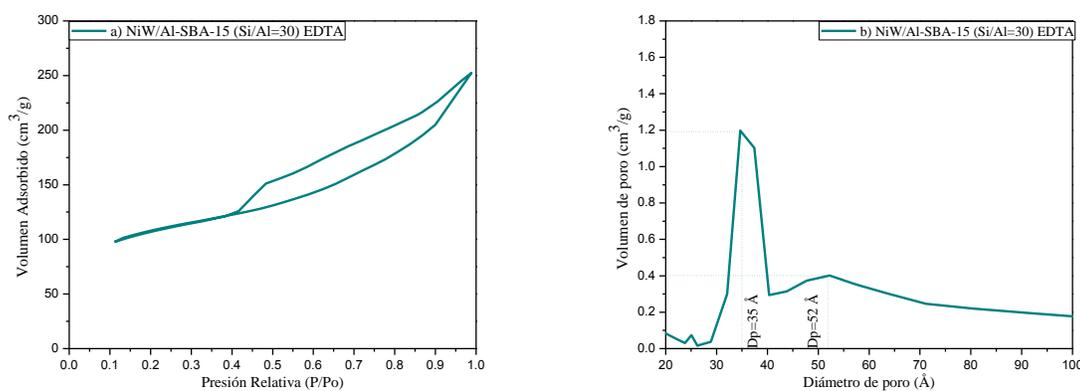


Figura 4.25 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA.

En la figura 4.26 se muestra una isoterma de tipo V para el catalizador Ni/ γ -Al₂O₃ que según la IUPAC es característico de los sólidos mesoporosos de sílica con una histéresis de tipo H2 la cual representa que el soporte tiene una distribución de tamaños de poros y morfología no muy bien definida.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (D_p) de 57 Å, convalidando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se ilustra un carácter monomodal lo cual se sugiere que contenga un tipo de poro.

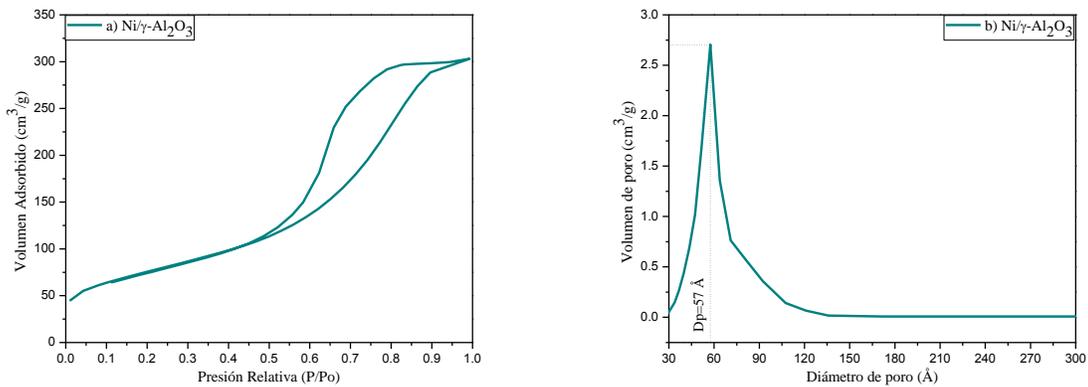


Figura 4.26 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador Ni/ γ -Al₂O₃.

En la figura 4.27 se presenta una isoterma de tipo V para el catalizador Ni/ γ -Al₂O₃ EDTA que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H1 que representa que el catalizador tiene poros de forma y tamaño uniforme.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (Dp) de 44 Å y 109 Å, ratificando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se muestra un carácter bimodal lo cual se sugiere que contenga dos tipos de poros.

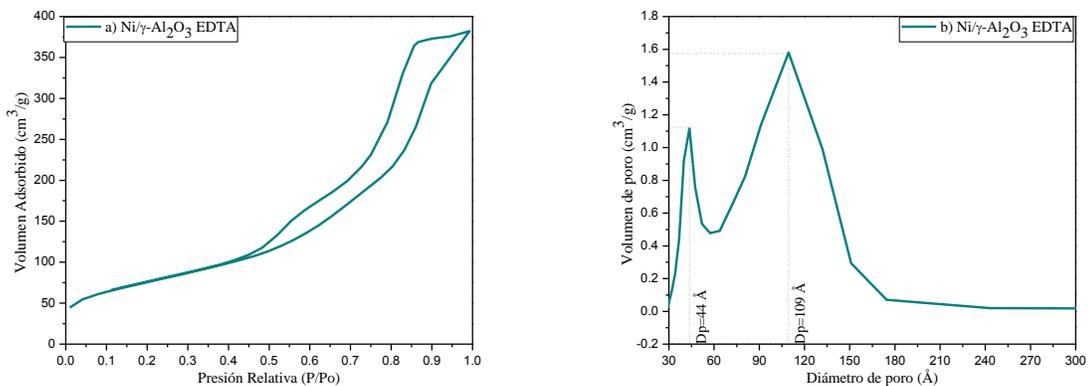


Figura 4.27 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador Ni/ γ -Al₂O₃ EDTA.

En la figura 4.28 se exhibe una isoterma de tipo V para el catalizador W/ γ -Al₂O₃ que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H2 la cual representa que el soporte tiene una distribución de tamaños de poros y morfología no muy bien definida.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (Dp) de 107 Å, reafirmando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se le atribuye un carácter monomodal lo cual se sugiere que contenga un tipo de poro.

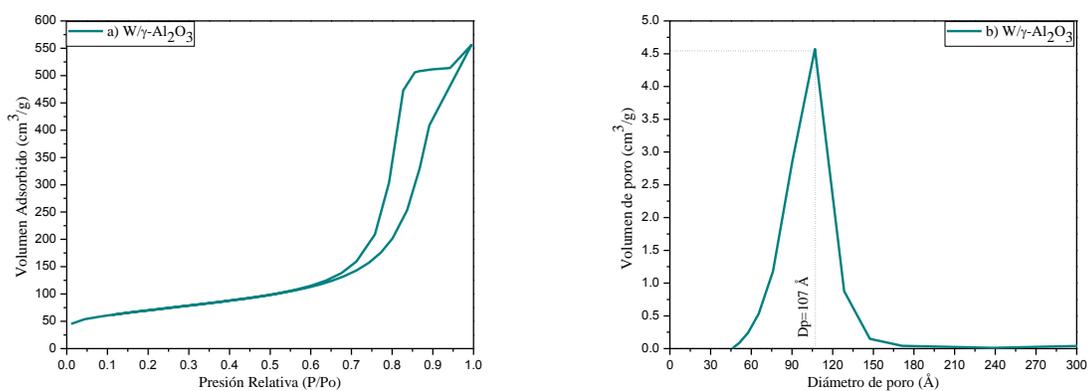


Figura 4.28 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador W/ γ -Al₂O₃.

En la figura 4.29 se indica una isoterma de tipo V para el catalizador W/ γ -Al₂O₃ EDTA que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H2 la cual representa que el soporte tiene una distribución de tamaños de poros y morfología no muy bien definida.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (Dp) de 105 Å, convalidando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se observa un carácter monomodal lo cual se sugiere que contenga un tipo de poro.

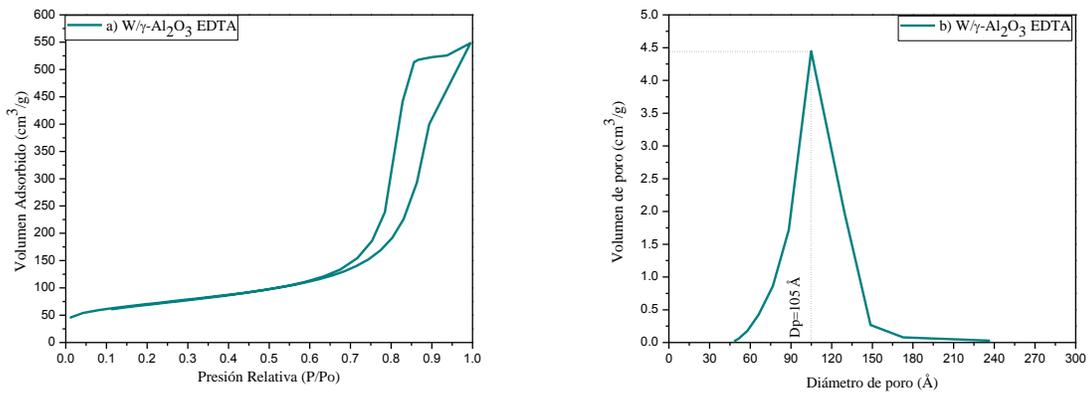


Figura 4.29 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador W/ γ -Al₂O₃ EDTA.

En la figura 4.30 se ilustra una isoterma de tipo V para el catalizador NiW/ γ -Al₂O₃ que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de sílica con una histéresis de tipo H2 la cual representa que el soporte tiene una distribución de tamaños de poros y morfología no muy bien definida.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (Dp) de 92 Å, convalidando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se muestra un carácter monomodal lo cual se sugiere que contenga un tipo de poro.

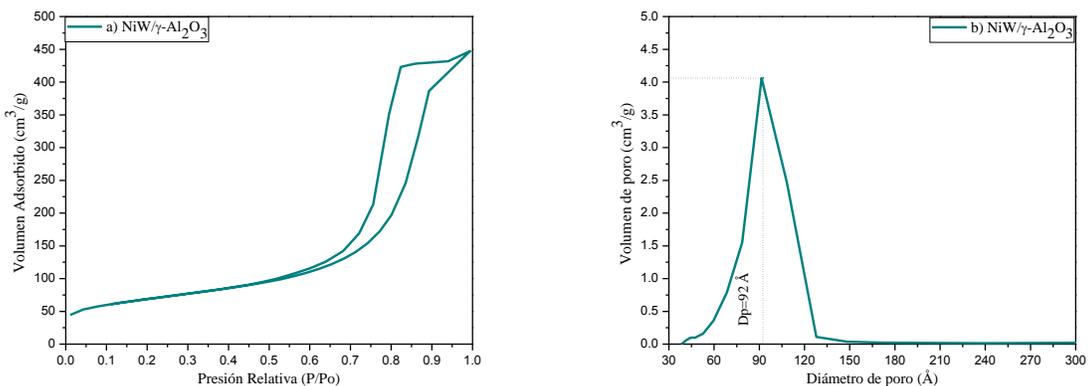


Figura 4.30 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador NiW/ γ -Al₂O₃.

En la figura 4.31 se atribuye una isoterma de tipo V para el catalizador NiW/ γ -Al₂O₃ EDTA que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de silica con una histéresis de tipo H2 la cual representa que el soporte tiene una distribución de tamaños de poros y morfología no muy bien definida.

Presenta además una distribución de diámetro de poro (Dp) de 62 Å, 69 Å y 104 Å, asegurando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 a 500 Å y se presenta un carácter trimodal lo cual se sugiere que contenga tres tipos de poros.

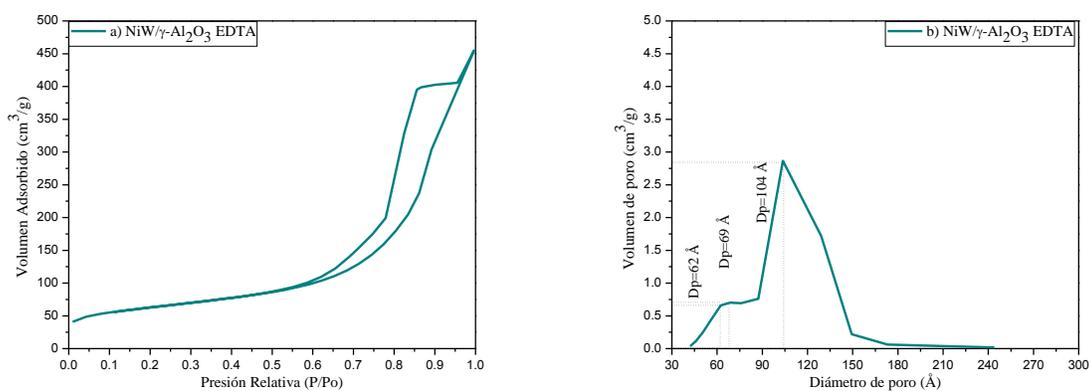


Figura 4.31 Isotherma de adsorción – desorción (a) y distribución de diámetro de poro (b) del catalizador NiW/ γ -Al₂O₃ EDTA.

Las propiedades texturales se obtuvieron a partir de un analizador de área específica y porosidad de la marca Micromeritics modelo ASAP 2460 para los distintos catalizadores, las cuales son mostradas en la tabla 4.10, indicando que el área específica (A_s) disminuye en 43%, 43%, 52%, 28% y 30% para los catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ EDTA, Ni/SBA-15, Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30) y Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA, respectivamente para los catalizadores monometálicos impregnados con níquel.

En el caso de los catalizadores monometálicos impregnados con tungsteno se observa una disminución del área específica (A_s) de 48%, 48%, 55%, 33%, 17% y un aumento del 13% para los catalizadores W/ γ -Al₂O₃, W/ γ -Al₂O₃ EDTA, W/SBA-15, W/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA, W/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA y W/AlSBA-15 (Si/Al=10) respectivamente.

Posteriormente, para los catalizadores bimetálicos níquel-tungsteno se indica una pérdida de área específica (A_s) de 49%, 54%, 9%, 34%, 66%, 5% y 30% para los catalizadores NiW/ γ -Al₂O₃, NiW/ γ -Al₂O₃ EDTA, NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10), NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30), NiW/SBA-15 EDTA, NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA y NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA, respectivamente.

El catalizador monometálico impregnado con níquel con menor porcentaje de pérdida de área específica (A_s) es el Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30) mientras que el catalizador monometálico impregnado con tungsteno es el W/AlSBA-15 (Si/Al=10), y finalmente se indica que el catalizador bimetálico níquel-tungsteno con menor disminución de área específica es el catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA, lo cual se analiza que el agente quelante distribuye las fases activas sobre el soporte ayudando a una mejor dispersión y con ello para ser usado como catalizador en una reacción de HDS.

En todos los catalizadores se presenta una distribución de diámetro de poro (D_p) dentro del rango de materiales mesoporosos, además que la mayoría se ilustra un carácter monomodal lo que sugiere que existe un solo tipo de poro con excepción de los catalizadores NiW/SBA-15 EDTA, Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA, NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30), NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA y NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA que presentan se le atribuye un carácter bimodal o bien, dos tipos de poros, esto atribuido al efecto del agente quelante sobre la interacción metal-soporte.

Se observa una disminución del volumen de poro (V_p) a medida que aumenta la incorporación de metales en los respectivos soportes de acuerdo a un orden descendente: soporte > fase activa > aditivo; por último se señala que el catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA se considera la mejor relación molar Si/Al debido a que existe una mínima pérdida en el área específica (A_s) correspondiendo a una mejor difusión señalado por Li y col. ^[27] y por tanto, un aumento de actividad en la reacción de HDS.

Tabla 4.10 Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	As (m ² /g)	Dp (Å)	Vp (cm ³ /g)	% As (m ² /g)
Ni/SBA-15	583	35	0.73	-52
Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30)	524	38	0.57	-28
Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA	509	37	0.54	-30
W/SBA-15	553	37	0.51	-55
W/AlSBA-15 (Si/Al=10)	566	37	0.39	+13
W/AlSBA-15 (Si/Al=30)	489	38	0.53	-33
W/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA	601	37	0.41	-17
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10)	458	37	0.33	-9
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30)	482	37	0.36	-34
NiW/SBA-15 EDTA	422	35	0.45	-66
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA	476	35	0.32	-5
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA	509	35	0.36	-30
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	264	57	0.46	-43
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ EDTA	265	109	0.55	-43
W/ γ -Al ₂ O ₃	241	107	0.76	-48
W/ γ -Al ₂ O ₃ EDTA	241	105	0.75	-48
NiW/ γ -Al ₂ O ₃	236	92	0.65	-49
NiW/ γ -Al ₂ O ₃ EDTA	214	104	0.6	-54

Dónde:

As: Área específica (m²/g).

Dp: Diámetro del poro (Å).

Vp: Volumen del poro (cm³/g).

% As: Porcentaje de pérdida (-)/ganancia (+) de área específica (m²/g).

4.1.3 Espesor de Pared (δ)

En la tabla 4.11 se indica el espesor de pared (δ) de los soportes y catalizadores realizados mediante las ecuaciones 3.2 – 3.5 indicada en la sección 3.5.3 y en el apéndice C.

El soporte SBA-15 presentó un espesor de pared de 57 Å. Mediante la adición del aluminio el grosor de pared fue aumentado a medida que se incrementó la cantidad del metal en la matriz SBA-15, cuyos valores fueron de 59 Å y 61 Å para las relaciones molares Si/Al de 30 y 10, respectivamente. La incorporación de las fases activas NiW en los distintos soportes se observó reflejado en el espesor de pared.

La anchura de pared se aumentó en los catalizadores monometálicos W, Ni soportados en SBA-15 sin aditivo del 2% al 4%, respectivamente; mientras que para los catalizadores bimetálicos NiW soportados en SBA-15 con aditivo la amplitud se observó en un 8%.

El grosor de pared se incrementó en los catalizadores monometálicos Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30) con y sin aditivo del 26% al 34%, respectivamente; mientras que para los catalizadores monometálicos W/AlSBA-15 (Si/Al=30) sin y con aditivo se indicó el incremento del 32% al 33%, respectivamente. Los catalizadores bimetálicos NiW/SBA-15 (Si/Al=30) con y sin aditivo la amplitud se extendió entre 31% al 41%, respectivamente.

La dimensión de pared se agrandó en los catalizadores monometálicos W/AlSBA-15 (Si/Al=10) sin aditivo del 44%. Los catalizadores bimetálicos NiW/SBA-15 (Si/Al=10) sin y con aditivo la amplitud se extendió sólo del 24%.

Tabla 4.11 Espesor de Pared de los Soportes y Catalizadores.

Catalizador	2 θ	Dp (Å)	d ₁₀₀ (Å)	a ₀ (Å)	δ (Å)
SBA-15	1.08	38	82	95	57
Ni/SBA-15	1.06	35	83	96	58
W/SBA-15	1.06	37	83	96	59
NiW/SBA-15 EDTA	1.05	35	84	97	62

Catalizador	2θ	Dp (Å)	d ₁₀₀ (Å)	a ₀ (Å)	δ (Å)
AlSBA-15 (Si/Al=30)	1.05	38	84	97	59
Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30)	0.80	38	110	127	89
Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA	0.87	37	101	117	80
W/AlSBA-15 (Si/Al=30)	0.82	38	108	125	87
W/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA	0.82	37	108	125	88
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30)	0.74	37	119	137	100
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA	0.85	35	104	120	85
AlSBA-15 (Si/Al=10)	1.03	38	86	99	61
W/AlSBA-15 (Si/Al=10)	0.70	37	126	145	108
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10)	0.87	37	101	117	80
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA	0.88	35	100	115	80

4.1.4 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Los grupos funcionales de los soportes se realizaron mediante la técnica de caracterización de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), para conocer si el material orgánico fue desalojado de la estructura inorgánica durante el proceso de calcinación y para identificar las especies adsorbidas y relacionar cuáles de estas especies están quimisorbidas.

Fue necesario darle a los soportes un tratamiento térmico previo al análisis debido a que la región vibracional de tensión del grupo oxidrilo (OH) ocasiona ruido en las bandas significativas, esto se hizo a una temperatura de 100 °C durante 2 h para eliminar la humedad que pudiera haber adquirido antes del análisis en FTIR.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos para soportes sin calcinar (SC) y calcinados (C), esto con el fin de conocer la evacuación de la materia orgánica de los distintos materiales.

En la figura 4.32 se exhibe el espectro de infrarrojo del soporte γ -Al₂O₃ sin calcinar (SC) y calcinado (C).

El soporte γ - Al_2O_3 sin calcinar mostró vibraciones de estiramiento de los iones OH de agua residual y de solvente a partir del gel producido con una banda ancha en 3301 cm^{-1} , mientras que su vibración de flexión genera una banda a 1631 cm^{-1} .

Dos pequeñas bandas en 3088 cm^{-1} y 1165 cm^{-1} se produjeron por las vibraciones de flexión asimétrica del enlace C-H en los grupos butóxido.

Una banda fuerte fue detectada a 2096 cm^{-1} atribuida al enlace $\text{C}\equiv\text{C}$. Las vibraciones de estiramiento del enlace Al-OH dieron un alzamiento en la banda a 1572 cm^{-1} y 1067 cm^{-1} , mientras que sus bandas de flexión fueron observadas a 889 cm^{-1} y 730 cm^{-1} .

Las bandas intensas observadas a 603 cm^{-1} y 463 cm^{-1} se relacionan a los enlaces Al-O característicos de la alúmina (Al_2O_3).

En el soporte γ - Al_2O_3 calcinado se indica una disminución en la banda correspondiente al grupo OH en la región infrarroja de 3405 cm^{-1} , mientras que aparece una situada alrededor de 1577 cm^{-1} correspondiente al enlace Al-O, y la disminución de la flexión asimétrica del enlace C-H de los grupos butóxido debido a la evacuación de éste por la calcinación en 1355 cm^{-1} .

Las vibraciones de estiramiento del enlace Al-O se observaron a 1050 cm^{-1} y 830 cm^{-1} esta última banda puede ser atribuida a las vibraciones de grupos de coordinación tetraédrica y octaédrica, analizadas en la región de 900 cm^{-1} a 600 cm^{-1} y 700 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , respectivamente; y finalmente, el enlace Al-O atribuido a la fase transición gama en la alúmina localizado a 524 cm^{-1} [36, 45, 46].

En la tabla 4.12 se muestran los grupos funcionales correspondientes a su número de onda (ν).

Tabla 4.12 Grupos funcionales del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin calcinar (SC) y calcinado (C).

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin calcinar (SC)		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado (C)	
Grupo Funcional	ν (cm^{-1})	Grupo Funcional	ν (cm^{-1})
O-H	3301	O-H	3405
C-H	3088	Al-O	1577
C \equiv C	2096	C-H	1355
Al-OH	1572	Al-O	1050
C-H	1165	Al-O	830
Al-OH	1067	Al-O	524
Al-OH	889		
A-OH	730		
Al-O	603		
Al-O	463		

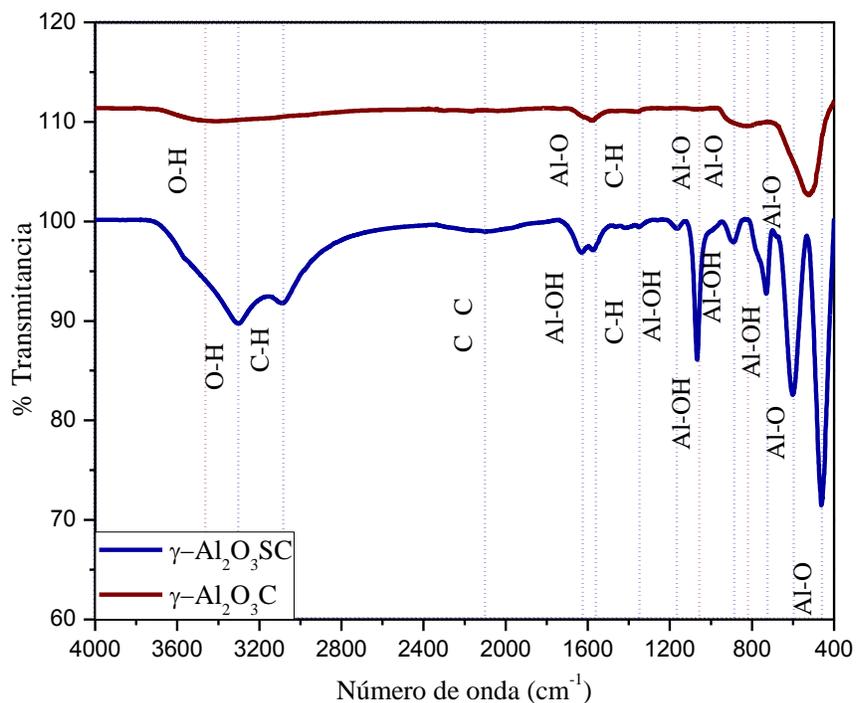


Figura 4.32 Espectro Infrarrojo del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin calcinar (SC) y calcinado (C).

En la figura 4.33 se ilustra el espectro de infrarrojo del soporte SBA-15 sin calcinar (SC) y calcinado (C). El soporte SBA-15 sin calcinar mostró vibraciones moleculares de los iones OH en 3491 cm^{-1} , 2971 cm^{-1} y una pequeña banda asimétrica (1520 cm^{-1} a 2360 cm^{-1}) en 2344 cm^{-1} , así mismo, se presentó otra banda pequeña pero de flexión simétrica en 1582 cm^{-1} . Se muestran bandas en 1739 cm^{-1} , 1366 cm^{-1} , 1217 cm^{-1} , 839 cm^{-1} y 516 cm^{-1} que corresponden a las tensiones de los grupos Si-OH. El soporte SBA-15 calcinado fueron observadas las bandas de estiramiento de grupos Si-OH en 3308 cm^{-1} , y de flexión simétrica en 1724 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} y una pequeña flexión asimétrica en 560 cm^{-1} . Se mostró agua residual en menor proporción que en el soporte sin calcinar en 2876 cm^{-1} . Se observaron tres bandas a 959 cm^{-1} (característico del SBA-15), 799 cm^{-1} , 456 cm^{-1} correspondientes al enlace Si-O del óxido de silicio, produciéndose una banda intensa a 1065 cm^{-1} que es asociado al estiramiento del enlace Si-O-Si [47].

En la tabla 4.13 se muestran los grupos funcionales correspondientes a su número de onda.

Tabla 4.13 Grupos funcionales del soporte SBA-15 sin calcinar (SC) y calcinado (C).

SBA-15 sin calcinar (SC)		SBA-15 calcinado (C)	
Grupo Funcional	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Grupo Funcional	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
O-H	3491	O-H	3308
O-H	2971	Si-OH	2876
O-H	2344	Si-OH	1724
Si-OH	1739	Si-OH	1455
Si-OH	1582	Si-O-Si	1065
Si-OH	1366	Si-O	959
Si-OH	1217	Si-O	799
Si-OH	839	Si-OH	560
Si-OH	516	Si-O	456

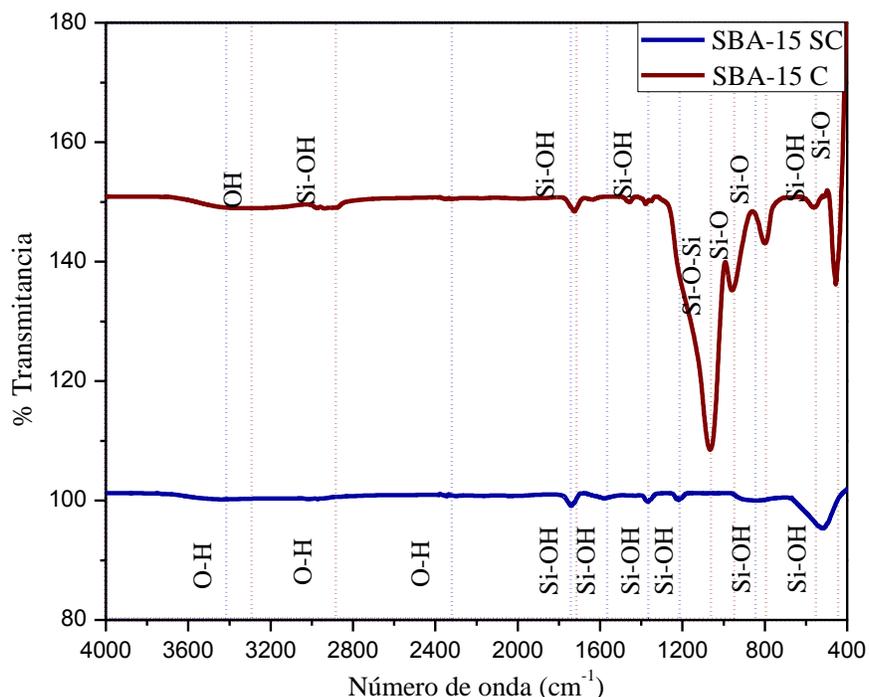


Figura 4.33 Espectro Infrarrojo del soporte SBA-15 sin calcinar (SC) y calcinado (C).

En la figura 4.34 se presenta el espectro de infrarrojo del soporte AISBA-15 (Si/Al=10) sin calcinar (SC) y calcinado (C). El soporte AISBA-15 (Si/Al=10) sin calcinar mostró agua residual, esto se pudo observar debido a la aparición de bandas presentes en la región de 2989 cm^{-1} y 2883 cm^{-1} y de flexión en 1382 cm^{-1} , 1274 cm^{-1} .

Se observaron tres bandas de absorción a 1762 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} , 1509 cm^{-1} correspondientes al grupo Si-Al-OH y una pequeña flexión a 447 cm^{-1} , también fueron indicadas tres bandas de absorción a 956 cm^{-1} (mostrando un desplazamiento debido al estiramiento vibracional de los grupos Si-Al-OH), 808 cm^{-1} , 563 cm^{-1} correspondientes al enlace Si-O del óxido de silicio del SBA-15. Se muestra que la banda intensa situada a 1059 cm^{-1} asociado al estiramiento del enlace Si-O-Si sufre una alteración debido a la incorporación del aluminio en la estructura. El soporte AISBA-15 (Si/Al=10) calcinado fueron detalladas las bandas de estiramiento correspondientes a los grupos Si-OH en 3650 cm^{-1} , y de flexión simétrica en 1556 cm^{-1} , en la región de 807 cm^{-1} y 453 cm^{-1} corresponden a flexiones simétricas del Si-O-Al.

Se muestra que la banda intensa situada a 1061 cm^{-1} al Si-O-Si, sufre una alteración debido a la incorporación del aluminio en la estructura.

Las bandas de estiramiento de 2436 cm^{-1} , 2160 cm^{-1} y 2029 cm^{-1} correspondientes al enlace Si-Al-OH.

El soporte Al-SBA-15 (Si/Al=10) sufre algunos cambios en la intensidad y la posición dependiendo de la naturaleza del aluminio incorporado a la matriz SBA-15 ^[15, 47].

En la tabla 4.14 se muestran los grupos funcionales correspondientes a su número de onda.

Tabla 4.14 Grupos funcionales del soporte AISBA-15 (Si/Al=10) sin calcinar (SC) y calcinado (C).

AISBA-15 (Si/Al=10) sin calcinar (SC)		AISBA-15 (Si/Al=10) calcinado (C)	
Grupo Funcional	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Grupo Funcional	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
O-H	2989	O-H	3650
O-H	2883	Si-O-Al	2436
Si-Al-OH	1762	Si-O-Al	2160
Si-Al-OH	1633	Si-O-Al	2029
Si-O-Al	1509	O-H	1556
O-H	1382	Si-O-Al	1061
O-H	1274	Si-O-Al	807
Si-O-Si	1059	Si-O-Al	453
Si-Al-OH	956		
Si-Al-OH	808		
Si-Al-OH	563		
Si-Al-OH	447		

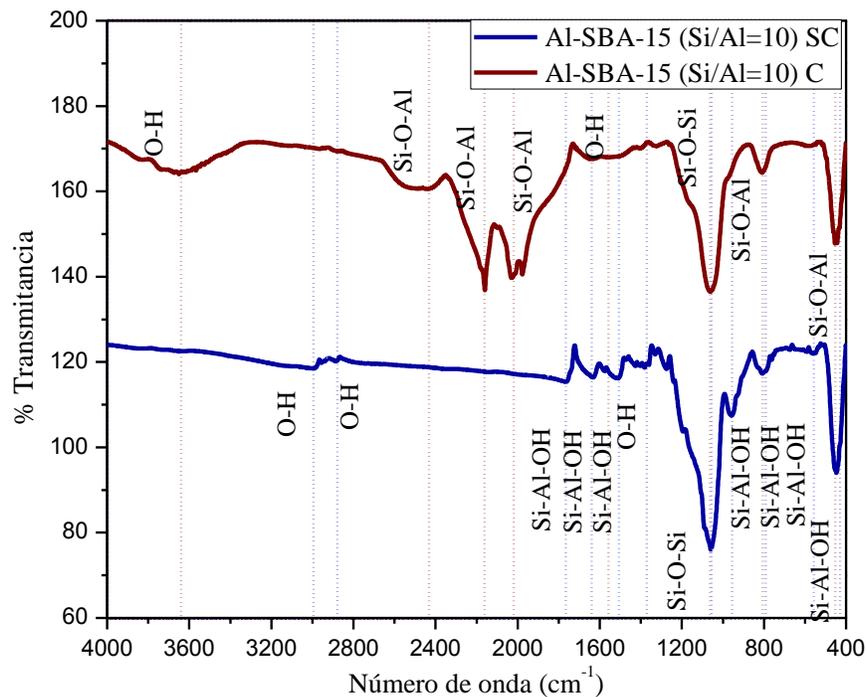


Figura 4.34 Espectro Infrarrojo del soporte AlSBA-15 (Si/Al=10) sin calcinar (SC) y calcinado (C).

En la figura 4.35 se ilustra el espectro de infrarrojo del soporte AlSBA-15 (Si/Al=30) sin calcinar (SC) y calcinado (C).

El soporte Al-SBA-15 (Si/Al=30) sin calcinar mostró bandas de estiramiento grupos Si-OH en 3607 cm^{-1} , se perciben bandas de estiramiento de 2436 cm^{-1} , 2157 cm^{-1} , 2026 cm^{-1} y 1977 cm^{-1} así también una de flexión asimétrica de 1638 cm^{-1} y otra tensión simétrica a 444 cm^{-1} correspondientes al enlace Si-Al-OH. Se presentaron bandas de absorción a 960 cm^{-1} (mostrando que el aluminio no tuvo alguna influencia en el soporte de la matriz SBA-15), 803 cm^{-1} y 558 cm^{-1} correspondientes al enlace Si-O del óxido de silicio. Se observó que la banda intensa situada a 1057 cm^{-1} al Si-O-Si, sufre una alteración debido a la incorporación del aluminio en la estructura.

El soporte Al-SBA-15 (Si/Al=10) calcinado se presentaron las bandas de estiramiento grupos Si-OH en 3608 cm⁻¹, en la región de 806 cm⁻¹ y 435 cm⁻¹ corresponde a una flexión simétrica del Si-O-Al.

La banda intensa situada a 1046 cm⁻¹ al Si-O-Si, sufre una alteración debido a la incorporación del aluminio en la estructura.

Las bandas de estiramiento de la región de 2436 cm⁻¹, 2160 cm⁻¹, 2027 cm⁻¹ y 1977 cm⁻¹ que corresponden al enlace Si-Al-OH.

El soporte Al-SBA-15 (Si/Al=30) sufre algunos cambios en la intensidad y la posición dependiendo de la naturaleza del aluminio incorporado a la matriz SBA-15 [15, 47].

En la tabla 4.15 se muestran los grupos funcionales correspondientes a su número de onda.

Tabla 4.15 Grupos funcionales del soporte AISBA-15 (Si/Al=30) sin calcinar (SC) y calcinado (C).

AISBA-15 (Si/Al=30) sin calcinar (SC)		AISBA-15 (Si/Al=30) calcinado (C)	
Grupo Funcional	ν (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	ν (cm ⁻¹)
O-H	3608	O-H	3608
Si-Al-OH	2436	Si-O-Al	2436
Si-Al-OH	2160	Si-O-Al	2160
Si-Al-OH	2027	Si-O-Al	2027
Si-Al-OH	1977	Si-O-Al	1977
Si-Al-OH	1638	Si-O-Si	1046
Si-O-Si	1057	Si-O-Al	806
Si-O	964	Si-O-Al	435
Si-O	563		
Si-O-Al	443		

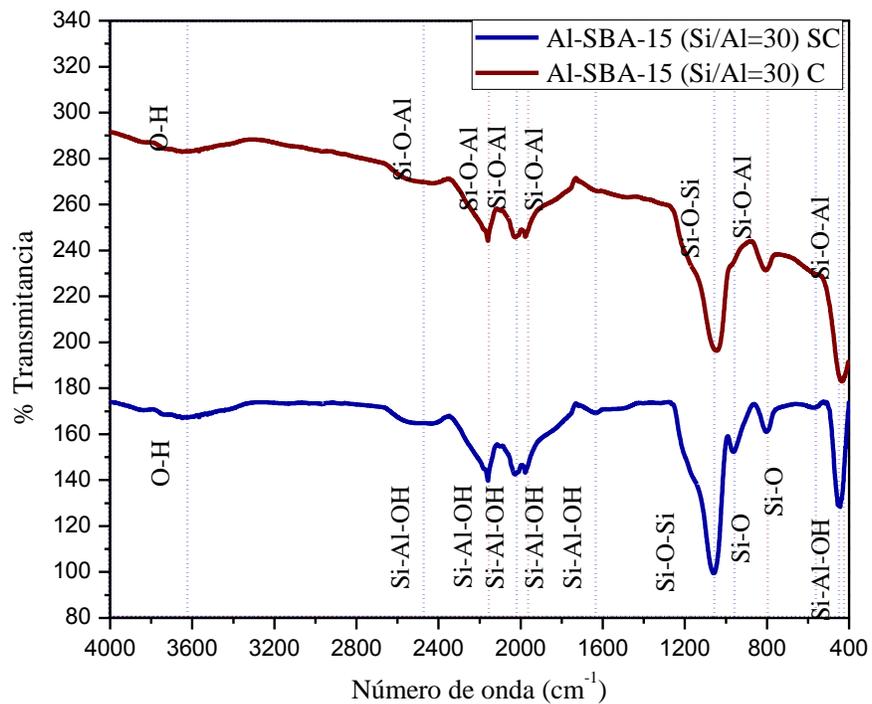


Figura 4.35 Espectro Infrarrojo del soporte AlSBA-15 (Si/Al=30) sin calcinar (SC) y calcinado (C).

En la figura 4.36 se expone el espectro de infrarrojo de los soportes γ -Al₂O₃, SBA-15, Al-SBA-15 (Si/Al=10, 30) calcinados (C) mostrando que la incorporación del aluminio (Al) en la matriz SBA-15 no tuvo alguna influencia en el soporte de la matriz SBA-15, sin embargo se podría indicar la presencia de acidez en el soporte debido a los grupos Si-O-Al.

En la tabla 4.16 se muestran los grupos funcionales correspondientes a su número de onda.

Tabla 4.16 Grupos funcionales de los soportes γ -Al₂O₃, SBA-15, AlSBA-15 (Si/Al=10,30) calcinados (C).

Esquema General de Soportes	
Grupo Funcional	ν (cm ⁻¹)
O-H	3608
Si-O-Al	2456
Si-O-Al	2160
Si-O-Al	2027
Si-O-Al	1977
Si-O-Si	1065
Si-O-Al	959
Si-O-Al	799
Si-O-Al	453

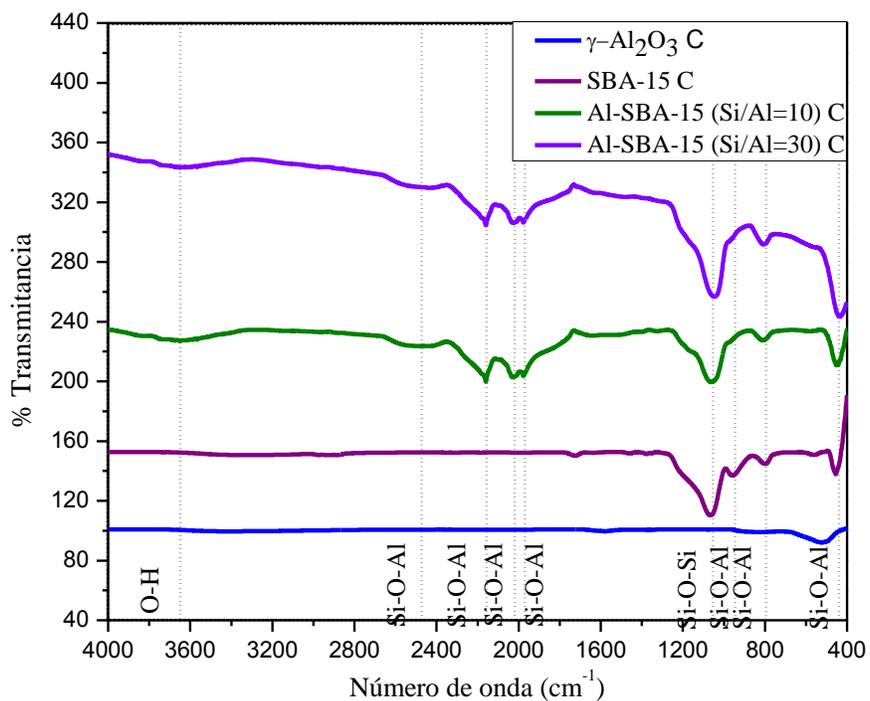


Figura 4.36 Espectro Infrarrojo de los soportes γ -Al₂O₃, SBA-15, AlSBA-15 (Si/Al=10,30) calcinados (C).

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos para catalizadores sin calcinar (SC) y calcinados (C).

Los catalizadores sin calcinar preparados con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestran en la figura 4.37, observándose bandas de estiramiento a 3381 cm^{-1} y 3300 cm^{-1} correspondiente a agua residual de los iones OH.

Se analiza una flexión generada en la banda a 1645 cm^{-1} , una banda pequeña fue observada a 3083 cm^{-1} , atribuida a la flexión asimétrica del enlace C-H de grupos butóxido, una vibración de estiramiento del enlace Al-OH dio un alzamiento a 1584 cm^{-1} .

Los catalizadores con el aditivo EDTA, se indican los grupos COO^- ($1430\text{ cm}^{-1} - 1280\text{ cm}^{-1}$) a 1399 cm^{-1} y 1327 cm^{-1} correspondiente al grupo C=O. [36, 39, 45, 46, 48]

En la tabla 4.17 se muestran los grupos funcionales correspondientes a su número de onda.

Tabla 4.17 Grupos funcionales de los catalizadores sin calcinar soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin calcinar (SC)	
Grupo Funcional	ν (cm^{-1})
O-H	3381
O-H	3300
C-H	3083
O-H	1645
Al-OH	1584
C=O	1399
C=O	1327

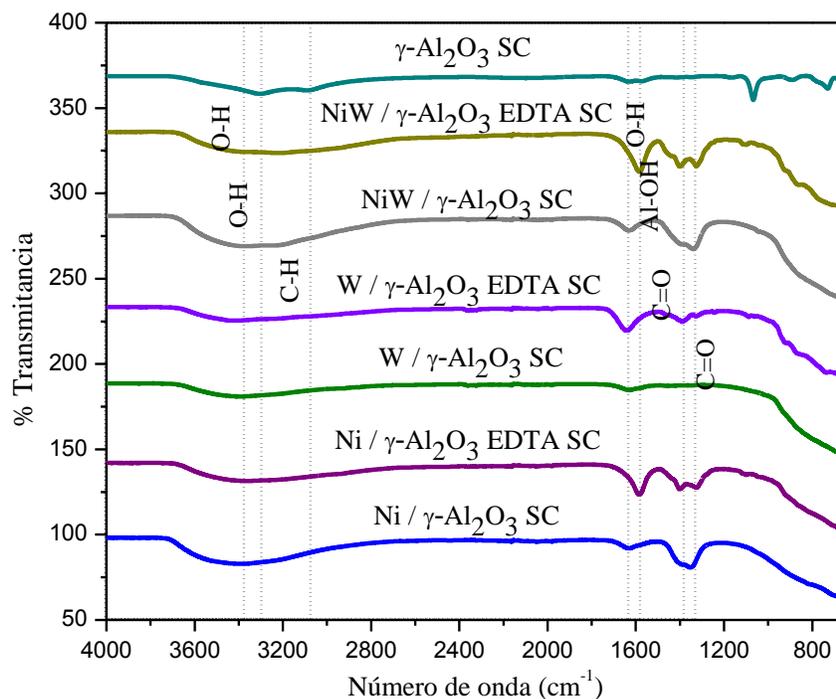


Figura 4.37 Espectro Infrarrojo de los catalizadores sin calcinar soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los catalizadores sin calcinar preparados con SBA-15 se exhibe en la figura 4.38, observándose bandas de estiramiento a 3372 cm^{-1} y 3016 cm^{-1} correspondientes a agua residual de los iones OH mientras que su flexión genera una banda a 1634 cm^{-1} , se observan bandas a simétricas a 1741 cm^{-1} y 1589 cm^{-1} atribuidas a grupos Si-OH y asimétricas a 1404 cm^{-1} y 1336 cm^{-1} , se produjo una señal intensa a 1053 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace Si-O-Si, y por último las bandas características del SBA-15 a 963 cm^{-1} , 793 cm^{-1} que corresponden al enlace Si-O del óxido del silicio, existiendo un ligero desplazamiento en las bandas debido a la incorporación de metales en la matriz SBA-15 [39, 47].

En la tabla 4.18 se muestran los grupos funcionales correspondientes a su número de onda.

Tabla 4.18 Grupos funcionales de los catalizadores sin calcinar soportados en SBA-15.

SBA-15 sin calcinar (SC)	
Grupo Funcional	ν (cm ⁻¹)
O-H	3372
O-H	3016
Si-OH	1741
O-H	1634
Si-OH	1589
Si-OH	1404
Si-OH	1336
Si-O-Si	1053
Si-O	963
Si-O	793

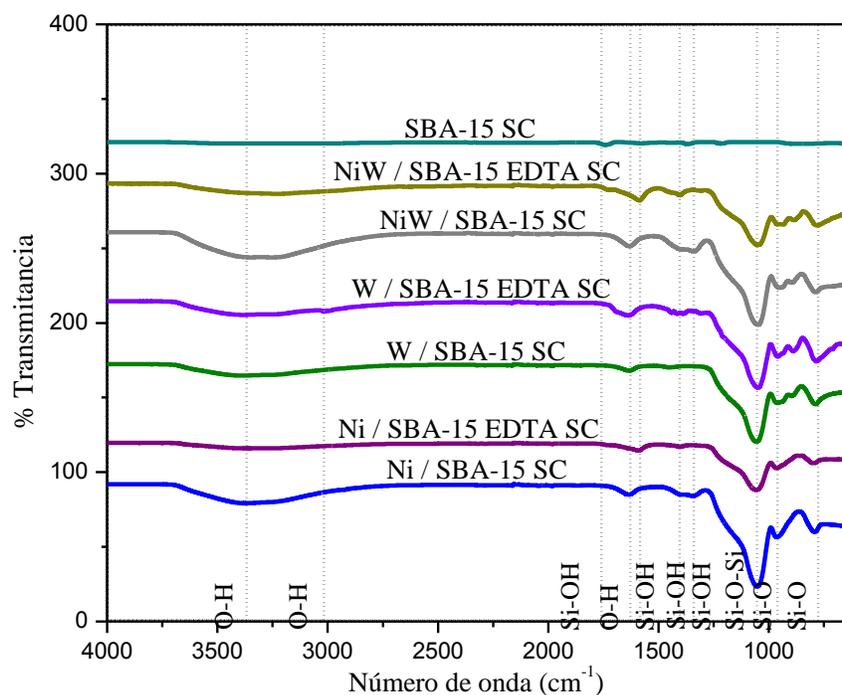


Figura 4.38 Espectro Infrarrojo de los catalizadores sin calcinar soportados en SBA-15.

Los catalizadores sin calcinar preparados con Al-SBA-15 (Si/Al=10) se muestra en la figura 4.39, observándose unas bandas de estiramiento a 3363 cm^{-1} y 2323 cm^{-1} que corresponden a grupos OH mientras que su flexión genera una banda a 1633 cm^{-1} , se generan bandas a 2161 cm^{-1} , 1979 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} y 1444 cm^{-1} que se refieren a grupos Si-Al-OH, se indican las bandas de COO- ($1430\text{ cm}^{-1} - 1280\text{ cm}^{-1}$) a 1403 cm^{-1} y 1339 cm^{-1} para el grupo C=O confirmando el EDTA en la estructura del Al-SBA-15, así mismo, las bandas características del SBA-15 se muestran a 966 cm^{-1} , 888 cm^{-1} , 786 cm^{-1} del enlace Si-Al-O y una señal intensa a 1048 cm^{-1} que corresponde al enlace Si-O-Si.

Existe un ligero desplazamiento en las bandas debido a la incorporación de metales y aluminio en la matriz SBA-15 [15, 39, 48]. En la tabla 4.19 se muestran los grupos funcionales correspondientes a su número de onda.

Tabla 4.19 Grupos funcionales de los catalizadores sin calcinar soportados en AlSBA-15 (Si/Al=10).

AlSBA-15 (Si/Al=10) sin calcinar (SC)	
Grupo Funcional	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
O-H	3363
O-H	2323
Si-Al-OH	2161
Si-Al-OH	1979
Si-Al-OH	1633
Si-Al-OH	1590
Si-Al-OH	1444
C=O	1403
C=O	1339
Si-O-Si	1048
Si-Al-O	966
Si-Al-O	888
Si-Al-O	786

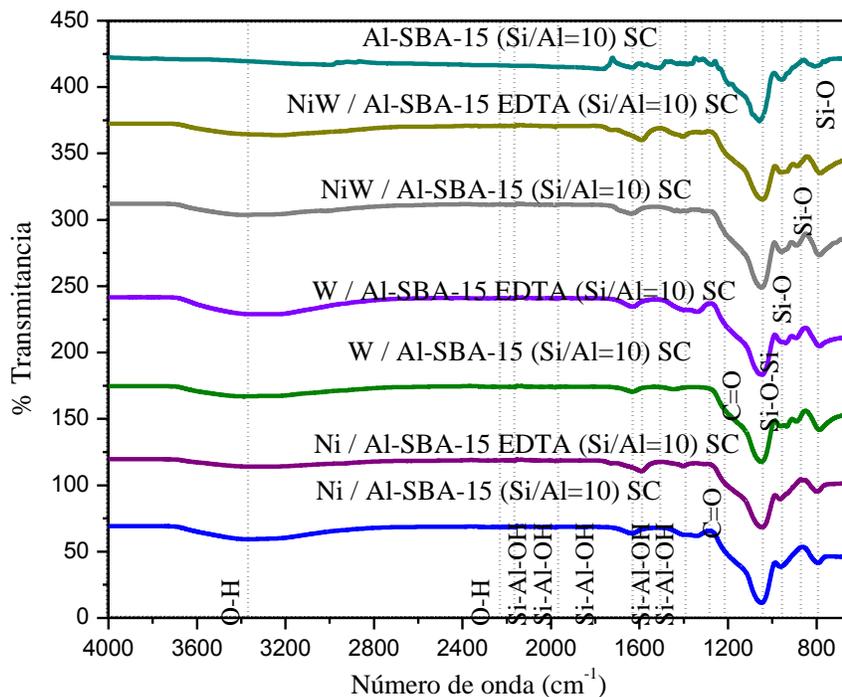


Figura 4.39 Espectro Infrarrojo de los catalizadores sin calcinar soportados en AlSBA-15 (Si/Al=10).

Los catalizadores sin calcinar preparados con Al-SBA-15 (Si/Al=30) se muestra en la figura 4.40, observándose una banda de estiramiento a 3378 cm^{-1} que corresponde a iones OH mientras que su flexión genera una banda a 1633 cm^{-1} , se genera una banda a 1336 cm^{-1} correspondiente al grupo Si-Al-OH, se indica la banda de COO- ($1430\text{ cm}^{-1} - 1280\text{ cm}^{-1}$) a 1404 cm^{-1} , produciéndose una señal intensa a 1048 cm^{-1} que corresponde al enlace Si-O-Si, y por último las bandas características del SBA-15 se indican en 935 cm^{-1} , 892 cm^{-1} y 781 cm^{-1} que corresponden al enlace Si-Al-O.

Existe un ligero desplazamiento en las bandas debido a la incorporación de metales y aluminio en la matriz SBA-15 ^[15, 39, 48]. En la tabla 4.20 se muestran los grupos funcionales correspondientes a su número de onda.

Tabla 4.20 Grupos funcionales de los catalizadores sin calcinar soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).

AISBA-15 (Si/Al=30) sin calcinar (SC)	
Grupo Funcional	ν (cm ⁻¹)
O-H	3378
Si-Al-OH	1633
C=O	1404
Si-Al-OH	1336
Si-O-Si	1048
Si-Al-O	935
Si-Al-O	781

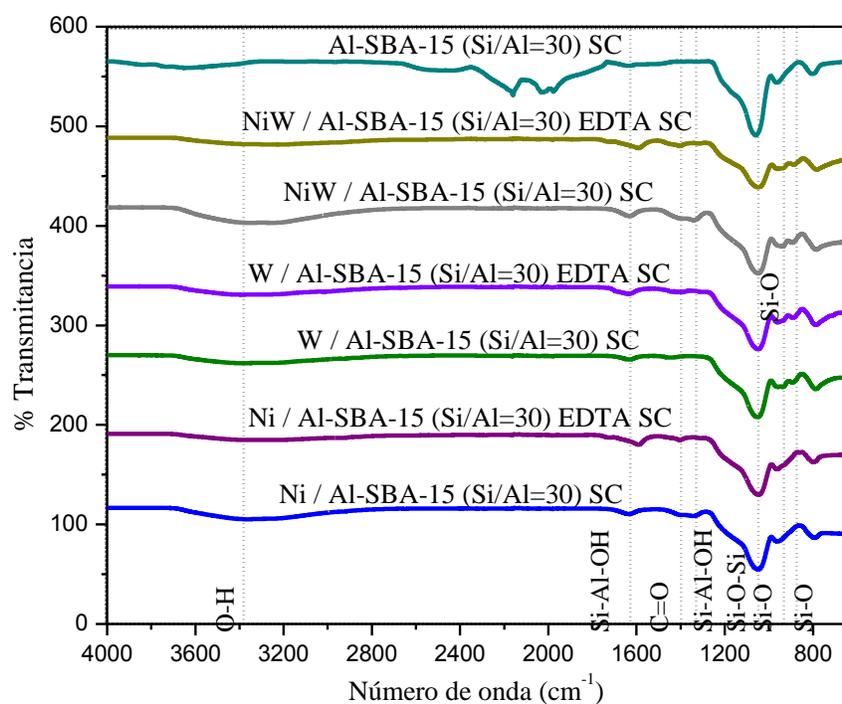


Figura 4.40 Espectro Infrarrojo de los catalizadores sin calcinar soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).

Los catalizadores calcinados preparados con γ -Al₂O₃ se muestra en la figura 4.41, observándose bandas de estiramiento a 3388 cm⁻¹ que corresponde a iones OH, mientras que su

flexión genera una banda a 1634 cm^{-1} , se generan bandas de flexión asimétrica a 2161 cm^{-1} , 2051 cm^{-1} y 1978 cm^{-1} , mientras que se observan bandas simétricas a 1504 cm^{-1} , 1404 cm^{-1} que corresponden al enlace Al-O [36, 39, 45, 46, 48]. En la tabla 4.21 se muestran los grupos funcionales correspondientes a su número de onda.

Tabla 4.21 Grupos funcionales de los catalizadores calcinados soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados (C)	
Grupo Funcional	ν (cm^{-1})
O-H	3388
Al-O	2161
Al-O	2051
Al-O	1978
O-H	1634
Al-O	1504
Al-O	1404

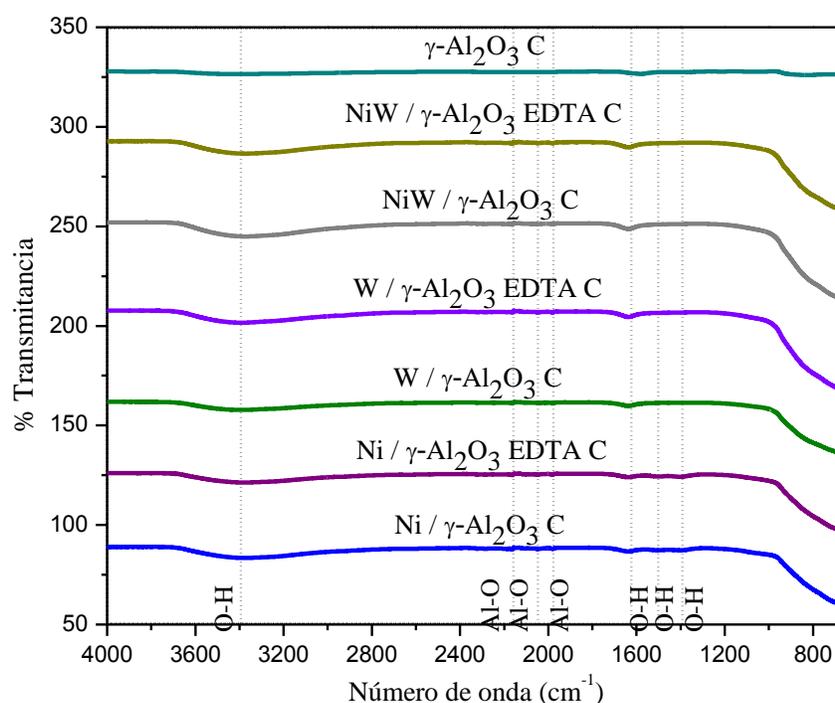


Figura 4.41 Espectro Infrarrojo de los catalizadores calcinados soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los catalizadores calcinados preparados con SBA-15 se ilustran en la figura 4.42, observándose bandas de estiramiento Si-OH a 3376 cm^{-1} , se indica una banda débil relacionada al grupo Si-OH a 1634 cm^{-1} y se indica una fuerte banda a 1051 cm^{-1} que corresponde al enlace Si-O-Si y finalmente las bandas características del SBA-15 a 963 cm^{-1} , 793 cm^{-1} del enlace Si-O [39, 47]. En la tabla 4.22 se muestran los grupos funcionales correspondientes a su número de onda.

Tabla 4.22 Grupos funcionales de los catalizadores calcinados soportados en SBA-15.

SBA-15 calcinados (C)	
Grupo Funcional	ν (cm^{-1})
O-H	3376
Si-OH	1634
Si-O-Si	1051
Si-O	963
Si-O	793

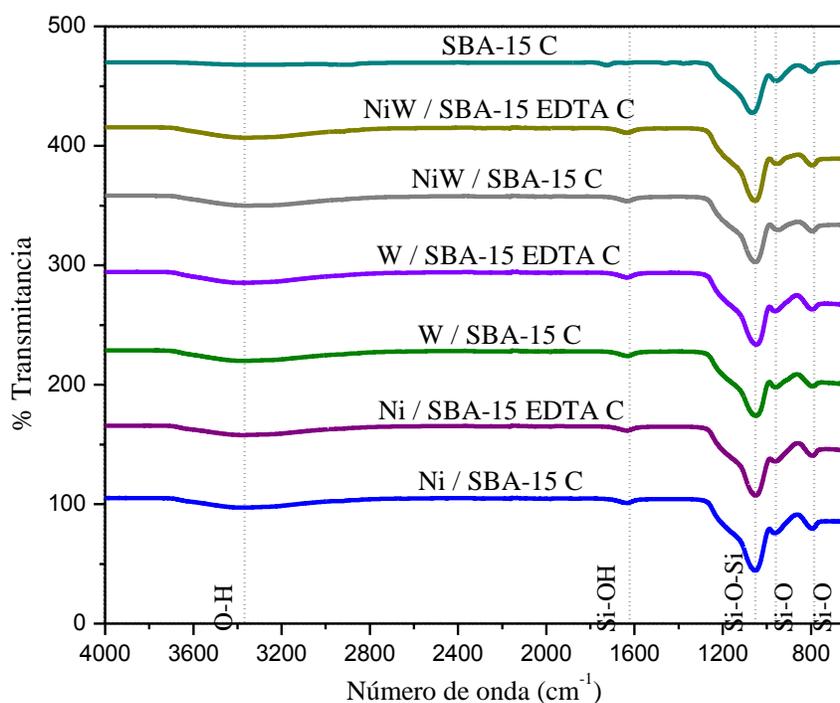


Figura 4.42 Espectro Infrarrojo de los catalizadores calcinados soportados en SBA-15.

Los catalizadores calcinados con Al-SBA-15 (Si/Al=10) se indican en la figura 4.43, observándose una banda de estiramiento a 3372 cm^{-1} correspondiente a grupos Si-OH.

Se atribuye una banda débil relacionada al grupo Si-Al-OH a 1634 cm^{-1} , mientras que se produce una banda intensa en 1051 cm^{-1} que indica el enlace Si-O-Si.

Por último las bandas características del SBA-15 a 963 cm^{-1} , 790 cm^{-1} del enlace Si-O.

La incorporación del aluminio en la matriz SBA-15 ocasiona cambios insignificantes en las bandas características de la matriz SBA-15 [15, 39, 48].

En la tabla 4.23 se muestran los grupos funcionales correspondientes a su número de onda.

Tabla 4.23 Grupos funcionales de los catalizadores calcinados soportados en AISBA-15 (Si/Al=10).

AISBA-15 (Si/Al=10) calcinados (C)	
Grupo Funcional	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
O-H	3372
Si-Al-OH	1634
Si-O-Si	1051
Si-O	963
Si-O	790

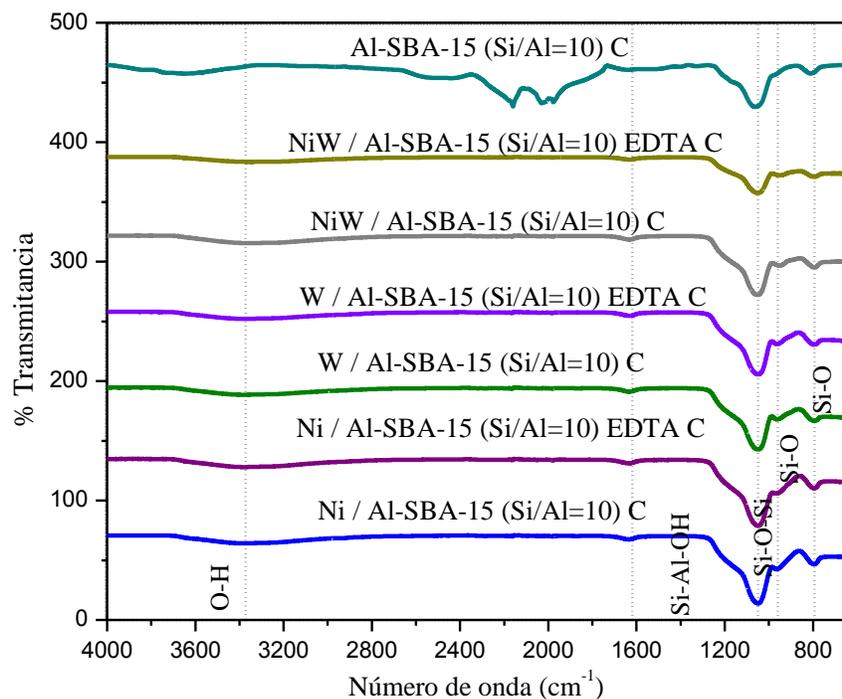


Figura 4.43 Espectro Infrarrojo de los catalizadores calcinados soportados en AlSBA-15 (Si/Al=10).

Los catalizadores calcinados con Al-SBA-15 (Si/Al=30) se presentan en la figura 4.44, observándose una banda de estiramiento a 3373 cm^{-1} correspondiente a grupos Si-OH, se indica una banda débil relacionada al grupo Si-Al-OH a 1633 cm^{-1} , mientras que se produce una banda intensa en 1049 cm^{-1} que indica el enlace Si-O-Si, y por último las bandas características del SBA-15 a 962 cm^{-1} , 793 cm^{-1} del enlace Si-O.

La incorporación del aluminio en la matriz SBA-15 ocasiona cambios insignificantes en las bandas características de la matriz SBA-15 ^[15, 39, 48].

En la tabla 4.24 se muestran los grupos funcionales correspondientes a su número de onda.

Tabla 4.24 Grupos funcionales de los catalizadores calcinados soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).

AISBA-15 (Si/Al=30) calcinados (C)	
Grupo Funcional	ν (cm ⁻¹)
O-H	3373
Si-Al-OH	1633
Si-O-Si	1049
Si-O	962
Si-O	793

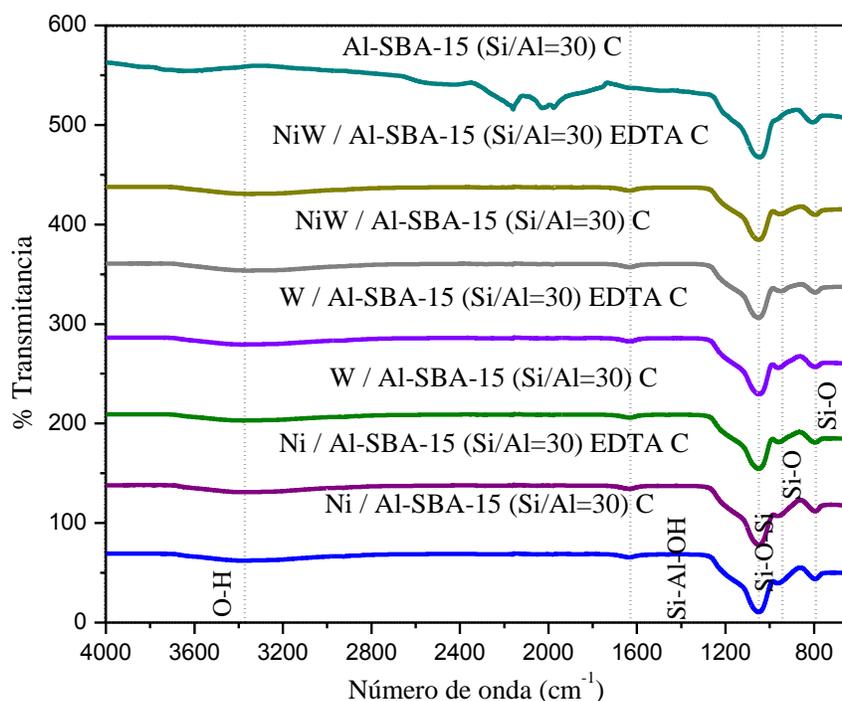


Figura 4.44 Espectro Infrarrojo de los catalizadores calcinados soportados en AISBA-15 (Si/Al=30).

En todos los catalizadores no se presentan las bandas correspondientes a COO- y C=O que son las bandas significativas del EDTA confirmando que durante la etapa de calcinación a 500 °C se desecha el aditivo de los catalizadores.

4.1.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis (Uv-Vis)

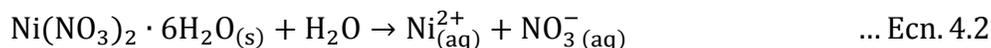
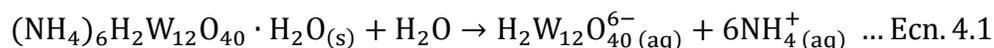
Los Espectros de Reflectancia Difusa de Uv-Vis (ERD Uv-Vis) de los catalizadores calcinados (C) fueron obtenidos en la región de 200 – 1100 nm. La espectroscopia sirve para confirmar la adsorción de las soluciones acuosas de nitrato de níquel y metatungstato de amonio. Estos espectros son muy sensibles a la coordinación Ni, W por su reemplazo de agua por otros ligantes (formación de complejos) para ser claramente distinguidos [52].

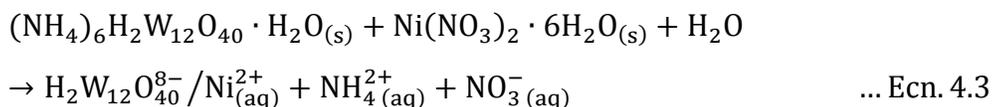
La naturaleza de las especies de níquel y tungsteno presentes en las soluciones de impregnación puede ser predicha basado en las zonas de los diagramas de predominación para las especies oxo Ni^{2+} y W^{6+} como función del pH de la solución [53, 54, 55].

Los diagramas de W^{6+} muestran que una solución a pH 4 contiene polioxotungstos $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$ mientras que a pH 9, WO_4^{2-} los monotungstos están presentes. De otra manera, los diagramas de Ni^{2+} muestran que una solución a pH 4 contiene iones de Ni^{2+} mientras que en una solución a pH 9 las especies de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ están presentes. Estos diagramas sugieren que las combinaciones de especies $\text{Ni}^{2+}/\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$ o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ son disueltas durante la impregnación a pH 7.

Sin embargo, estos diagramas fueron hechos usando soluciones electrocatalíticas, por ejemplo, NaCl, K_2SO_4 y NaNO_3 , como electrolitos.

La disolución de la sal de metatungstato de amonio en agua desionizada sin un soporte electrolito produce iones de $\text{H}_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ mientras que la disolución de nitrato de níquel produce iones Ni^{2+} . La co-disolución de metatungstato de amonio y nitrato de níquel permite una mejor interacción Ni-W [56]:





En los espectros de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD Uv-Vis) el níquel puede presentarse en complejos octaédricos y tetraédricos en la región entre 300 – 1100 nm donde se puede determinar la simetría local para los iones de níquel tanto en su forma tetraédrica como octaédrica.

La simetría octaédrica de las especies de Ni^{2+} se presenta en la región de 400 nm – 700 nm. Una simetría tetraédrica del Ni^{2+} puede estar asociada a una gran interacción del Ni-soporte, consecuentemente estas especies de Ni^{2+} son difíciles de sulfurar y ocasionan una disminución en la actividad. [34]

En los espectros de Reflectancia Difusa Uv-Visible (ERD Uv-Vis) las especies de óxido de tungsteno aparecen con simetría tetraédrica Td (200 – 300 nm) y simetría octaédrica Oh (300 – 480 nm) [31, 57-58].

En la figura 4.45 se muestra el espectro Uv-Vis del catalizador monometálico níquel (Ni) con y sin agente quelante soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual indica que existen dos bandas de absorción estrechas, una ubicada a 257 nm para el catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la otra situada a 261 nm para el catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, esto como resultado de la transición de nitratos y atribuido a una coordinación de iones Ni^{2+} octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh.

El catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ además presenta dos bandas de absorción anchas a 322 nm y 380 nm y otras dos bandas de absorción estrechas a 873 nm y 930 nm, las cuales recaen en las transiciones electrónicas atribuidas a una especie octaédrica de níquel ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh acomplejada con moléculas de agua como ligantes, así también tiene una banda de absorción ancha a 631 nm lo que indica una especie tetraédrica de níquel ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Td coordinada con agua.

El catalizador Ni/ γ -Al₂O₃ EDTA presenta dos bandas de absorción anchas a 375 nm y 625 nm, lo que indica que contiene especies octaédrica (Ni²⁺6O²⁻) Oh y tetraédrica (Ni²⁺6O²⁻) Td de níquel respectivamente.

Y finalmente se observan dos bandas de absorción estrechas a 873 nm y 930 nm correspondientes a especies octaédrica (Ni²⁺6O²⁻) Oh de níquel.

El efecto del aditivo EDTA promueve la formación de iones de níquel de coordinación tetraédrica (Ni²⁺6O²⁻) Td a octaédrica (Ni²⁺6O²⁻) Oh ^[58].

En la tabla 4.25 se indican los tipos de simetría de los catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ con y sin agente quelante.

Tabla 4.25 Tipos de simetría de los catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ con y sin agente quelante.

Catalizador	Simetría octaédrica (nm)	Simetría tetraédrica (nm)
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	257	634
	322	
	380	
	873	
	930	
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ EDTA	261	625
	375	
	873	
	930	

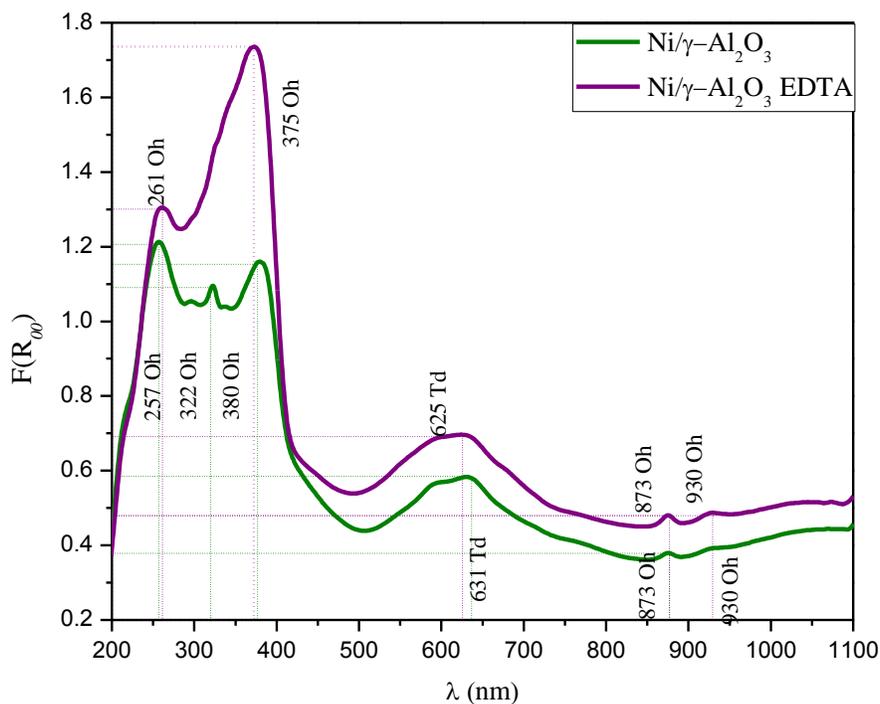


Figura 4.45 Espectro Uv-Vis de los catalizadores Ni/γ-Al₂O₃ con y sin agente quelante.

En la figura 4.46 se ilustra el espectro Uv-Vis del catalizador monometálico tungsteno (W) con y sin agente quelante soportado en γ-Al₂O₃, donde se observan dos bandas de absorción máximas a 261 nm para los catalizadores W/γ-Al₂O₃ con y sin agente quelante, las cuales son características de la carga de transferencia ligante-metal O²⁻ → W⁶⁺ indicando que las especies de iones de tungsteno se encuentran en coordinación tetraédrica Td.

El efecto del aditivo (EDTA) promueve el incremento de especies de iones de tungsteno que se encuentran en coordinación tetraédrica Td [57].

En la tabla 4.26 se indican los tipos de simetría de los catalizadores W/γ-Al₂O₃ con y sin agente quelante.

Tabla 4.26 Tipos de simetría de los catalizadores $W/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con y sin agente quelante.

Catalizador	Simetría tetraédrica (nm)
$W/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	261
$W/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ EDTA	261

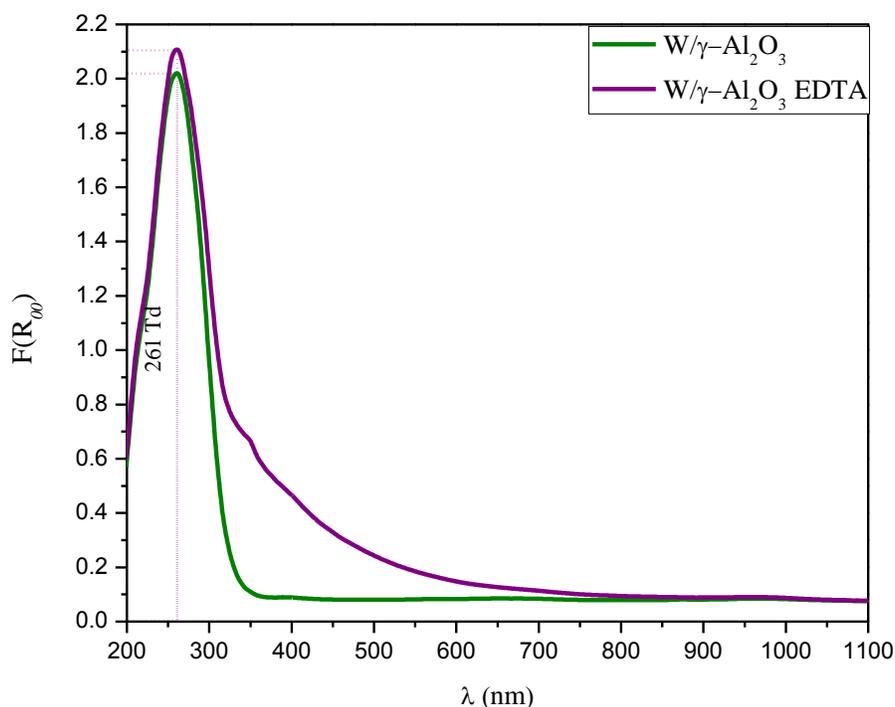


Figura 4.46 Espectro Uv-Vis de los catalizadores $W/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con y sin agente quelante.

En la figura 4.47 se exhibe el espectro Uv-Vis del catalizador bimetalico níquel-tungsteno (NiW) con y sin agente quelante soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde se observan dos bandas de absorción máximas, una de ellas ubicada a 262 nm para el catalizador $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ EDTA y la restante localizada entre 268 - 284 nm para el catalizador $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las cuales son características de la carga de transferencia ligante-metal $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ indicando que las especies de iones de tungsteno se encuentran en coordinación tetraédrica Td.

El catalizador $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ además presenta dos bandas de absorción no bien definidas de mayor intensidad a 388 nm y 683 nm, las cuales recaen en las transiciones electrónicas

atribuidas a especies octaédricas de níquel ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh acomplejada con moléculas de agua como ligante.

El catalizador NiW/ γ - Al_2O_3 EDTA además presenta dos bandas de absorción no bien definidas de menor intensidad a 405 nm y 694 nm, las cuales recaen en las transiciones electrónicas atribuidas a especies octaédricas de níquel ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh acomplejada con moléculas de agua como ligante.

En resumen, el efecto del aditivo EDTA promueve la disminución de especies de tungsteno de coordinación tetraédrica Td y el aumento de especies de níquel de coordinación octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh [34, 56-60].

En la tabla 4.27 se indican los tipos de simetría de los catalizadores NiW/ γ - Al_2O_3 con y sin agente quelante.

Tabla 4.27 Tipos de simetría de los catalizadores NiW/ γ - Al_2O_3 con y sin agente quelante.

Catalizador	Simetría octaédrica (nm)	Simetría tetraédrica (nm)
NiW/ γ - Al_2O_3	388	268
		284
		683
NiW/ γ - Al_2O_3 EDTA	405	262
		694

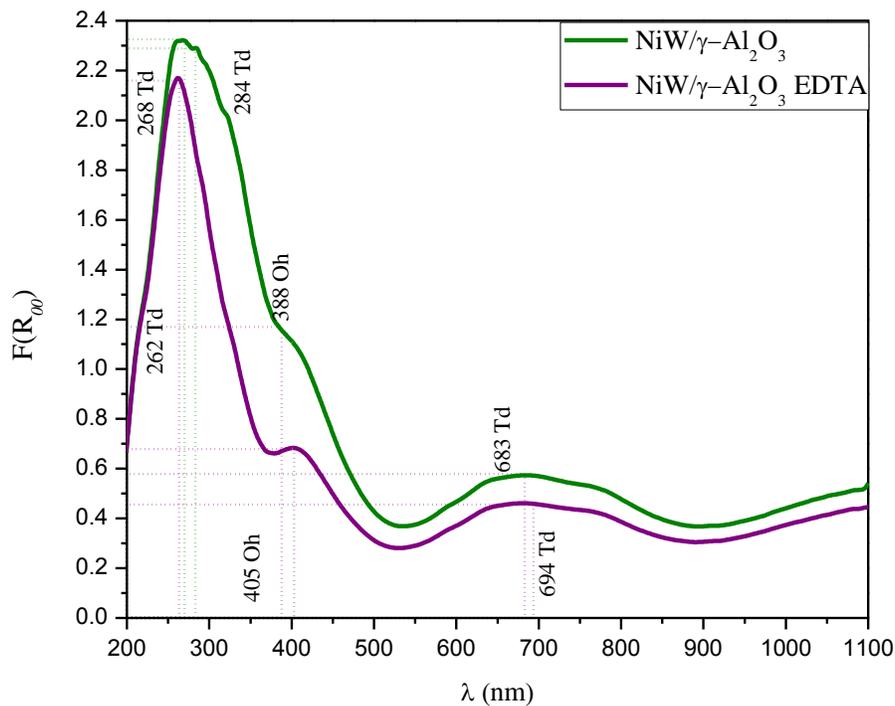


Figura 4.47 Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiW/γ-Al₂O₃ con y sin agente quelante.

En la figura 4.48 se observa el espectro Uv-Vis del catalizador monometálico níquel (Ni) con y sin agente quelante soportado en SBA15, el cual indica que una banda ancha a 252 nm y dos bandas de adsorción estrechas, una ubicada a 219 nm para el catalizador Ni/SBA15 EDTA y la otra situada a 274 nm para el catalizador Ni/SBA15, esto como resultado de la transición de nitratos y atribuido a una coordinación de iones Ni²⁺ octaédrica (Ni²⁺6O²⁻) Oh. El catalizador Ni/SBA15 además presenta bandas de adsorción estrechas a (303, 316, 383, 735, 877) nm, las cuales recaen en las transiciones electrónicas atribuidas a una especie octaédrica de níquel (Ni²⁺6O²⁻) Oh acomplejada con moléculas de agua como ligante. El catalizador Ni/SBA15 EDTA presenta una banda de adsorción ancha a 416 nm lo que indica especies de iones de níquel con una coordinación octaédrica (Ni²⁺6O²⁻) Oh y una banda de adsorción débil a 698 nm asociada a especies de iones de níquel con una coordinación tetraédrica (Ni²⁺6O²⁻) Td.

El efecto del aditivo EDTA promueve la intensidad de las especies de níquel con coordinación octaédrica (Ni²⁺6O²⁻) Oh y da origen a una banda de adsorción ancha con

coordinación tetraédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Td situada a 698 nm ^[58]. En la tabla 4.28 se indican los tipos de simetría de los catalizadores Ni/SBA-15 con y sin agente quelante.

Tabla 4.28 Tipos de simetría de los catalizadores Ni/SBA-15 con y sin agente quelante.

Catalizador	Simetría octaédrica (nm)	Simetría tetraédrica (nm)
Ni/SBA-15	252	-
	274	
	303	
	316	
	383	
	735	
	877	
Ni/SBA-15 EDTA	219	698
	416	

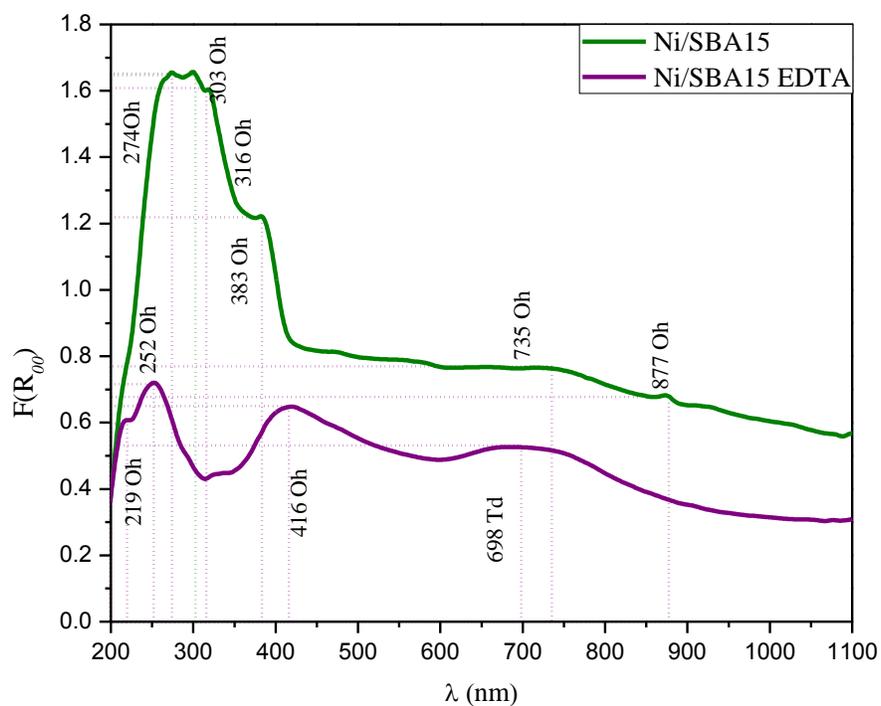


Figura 4.48 Espectro Uv-Vis de los catalizadores Ni/SBA-15 con y sin agente quelante.

En la figura 4.49 se señala el espectro Uv-Vis del catalizador monometálico tungsteno (W) con y sin agente quelante soportado en SBA15, donde se observan dos bandas de adsorción máximas a 297 nm y 316 nm para los catalizadores W/SBA15 con y sin agente quelante respectivamente, las cuales son características de la carga de transferencia ligante-metal $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ indicando que las especies de iones de tungsteno se encuentran en coordinación octaédrica Oh. El efecto del aditivo (EDTA) promueve la disminución de especies de iones de tungsteno que se encuentran en coordinación octaédrica Oh ^[57].

En la tabla 4.29 se indican los tipos de simetría de los catalizadores W/SBA-15 con y sin agente quelante.

Tabla 4.29 Tipos de simetría de los catalizadores W/SBA-15 con y sin agente quelante.

Catalizador	Simetría octaédrica (nm)
W/SBA-15	316
W/SBA-15 EDTA	297

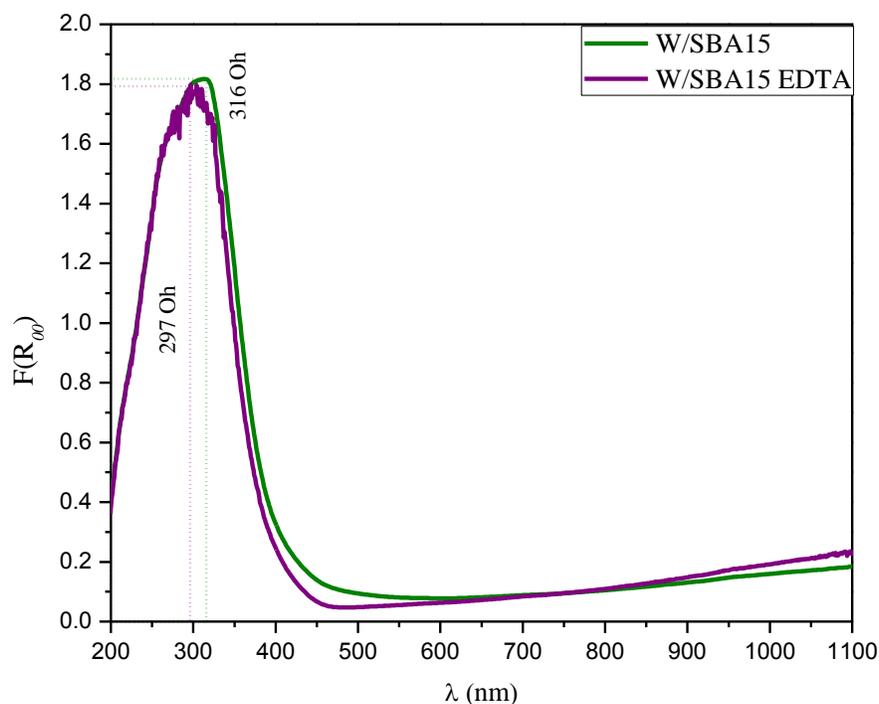


Figura 4.49 Espectro Uv-Vis de los catalizadores W/SBA15 con y sin agente quelante.

En la figura 4.50 se presenta el espectro Uv-Vis del catalizador bimetálico níquel-tungsteno (NiW) con y sin agente quelante soportado en SBA15, donde se observan tres bandas de absorción estrechas a 258 nm, 297 nm y 324 nm para el catalizador NiW/SBA15 correspondientes a especies de iones de tungsteno donde la primer banda indica que se trata de la coordinación tetraédrica Td y las restantes de la coordinación octaédrica Oh, para el caso del catalizador NiW/SBA15 EDTA se muestra una banda estrecha a 261 nm relacionada con las especies de iones de tungsteno con simetría tetraédrica Td.

El catalizador NiW/SBA15 además presenta una banda de absorción ancha bien definida a 382 nm y otra banda ancha no bien definida a 632 nm, las cuales recaen en las transiciones electrónicas atribuidas a especies de iones de níquel con simetría octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh y tetraédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Td respectivamente acomplejada con moléculas de agua como ligante. Y por último se muestran bandas pequeñas no bien definidas localizadas a 876 nm y 932 nm relacionadas con especies de iones de níquel con simetría octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh.

El catalizador NiW/SBA15 EDTA presenta una banda de absorción bien definida a 374 nm, la cual es atribuida a especies octaédricas de níquel ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh acomplejada con moléculas de agua como ligante. Además, se indican bandas de absorción bien definida a 876 nm y otras no definidas a 928 nm y 630 nm, siendo las primeras dos bandas relacionadas con especies de iones de níquel de coordinación octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh y la restante con coordinación tetraédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Td.

En resumen, el efecto del aditivo EDTA promueve la disminución de especies de tungsteno de coordinación tetraédrica Td a coordinación octaédrica Oh y el aumento de especies de níquel de coordinación octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh y de coordinación tetraédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Td [34, 56-60].

En la tabla 4.30 se indican los tipos de simetría de los catalizadores NiW/SBA-15 con y sin agente quelante.

Tabla 4.30 Tipos de simetría de los catalizadores NiW/SBA-15 con y sin agente quelante.

Catalizador	Simetría octaédrica (nm)	Simetría tetraédrica (nm)
NiW/SBA-15	297	258
	324	632
	382	
	876	
	932	
NiW/SBA-15 EDTA	374	261
	876	630
	928	

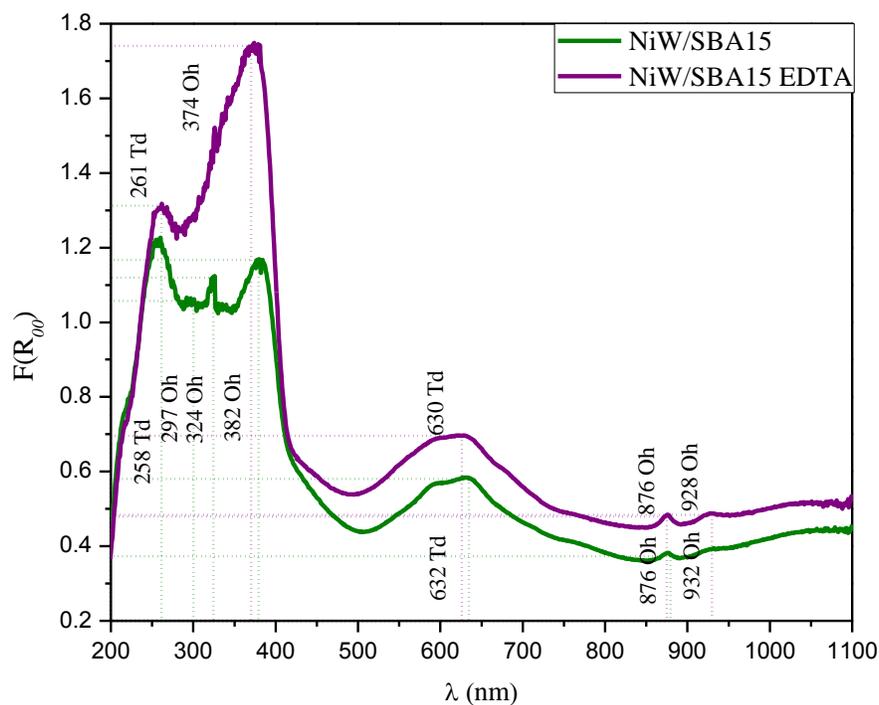


Figura 4.50 Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiW/SBA15 con y sin agente quelante.

En la figura 4.51 se indica el espectro Uv-Vis del catalizador monometálico níquel (Ni) con y sin agente quelante soportado en Al-SBA-15 (Si/Al=10), el cual indica que una banda ancha de adsorción ubicada a 268 nm para el catalizador Ni/Al-SBA-15 (Si/Al=10) y la otra

situada a 255 nm para el catalizador Ni/Al-SBA-15 (Si/Al=10), esto como resultado de la transición de nitratos y atribuido a especies Ni^{2+} de coordinación octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh.

El catalizador Ni/ Al-SBA-15 (Si/Al=10) además presenta una banda de adsorción ancha y otra banda estrecha a 426 nm y 715 nm respectivamente, las cuales recaen en las transiciones electrónicas atribuidas a una especie octaédrica de níquel ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh acomplejada con moléculas de agua como ligante. El catalizador Ni/ Al-SBA-15 (Si/Al=10) EDTA presenta una banda de adsorción ancha a 420 nm y otras dos bandas estrechas a 326 nm y 680 nm, lo que indica especies de iones de níquel con una coordinación octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh.

El efecto de la incorporación del aluminio (Al) dentro de la matriz del SBA15 ocasiona una disminución en la intensidad de especies de iones de níquel con una coordinación octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh cuando la relación (Si/Al) es baja; al contrario que cuando el catalizador tiene aditivo (EDTA) promueve un aumento en las bandas de adsorción correspondiente a las especies de níquel con coordinación octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh y disminuye la banda de adsorción de especies de níquel con coordinación tetraédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Td situada a 680 nm ^[58].

En la tabla 4.31 se indican los tipos de simetría de los catalizadores Ni/AlSBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.

Tabla 4.31 Tipos de simetría de los catalizadores Ni/AlSBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.

Catalizador	Simetría octaédrica (nm)	Simetría tetraédrica (nm)
Ni/AlSBA-15 (Si/Al=10)	268	
	426	
	715	
Ni/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA	255	680
	326	
	420	

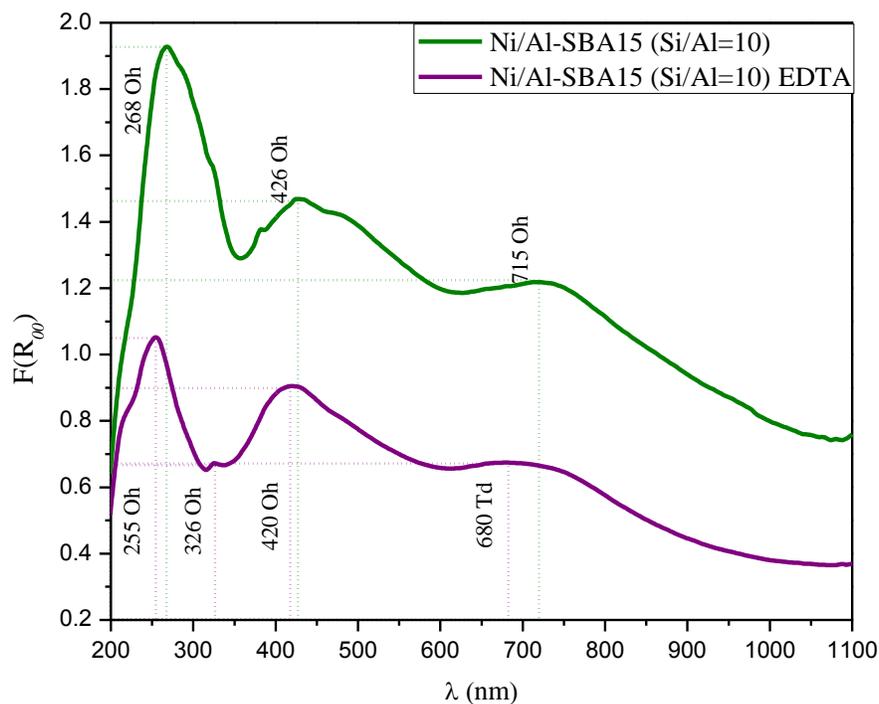


Figura 4.51 Espectro Uv-Vis de los catalizadores Ni/Al-SBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.

En la figura 4.52 se ilustra el espectro Uv-Vis del catalizador monometálico tungsteno (W) con y sin agente quelante soportado en Al-SBA-15 (Si/Al=10), donde se observan dos bandas de adsorción máximas a 298 nm y 300 nm para los catalizadores W/Al-SBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante respectivamente, las cuales son características de la carga de transferencia ligante-metal $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ indicando que las especies de iones de tungsteno se encuentran en coordinación octaédrica Oh.

Así mismo se encuentran bandas de menor intensidad para el catalizador W/Al-SBA-15 (Si/Al=10) a 266 nm y 278 nm indicando que se trata de especies de iones de tungsteno en coordinación tetraédrica Td, como en el caso del catalizador W/Al-SBA-15 (Si/Al=10) EDTA ubicada a 288 nm.

El efecto del aditivo (EDTA) promueve la disminución de especies de iones de tungsteno que se encuentran en coordinación octaédrica Oh ^[57]. En la tabla 4.32 se indican los tipos de simetría de los catalizadores W/AlSBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.

Tabla 4.32 Tipos de simetría de los catalizadores W/AlSBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.

Catalizador	Simetría octaédrica (nm)	Simetría tetraédrica (nm)
W/AlSBA-15 (Si/Al=10)	300	266
		278
W/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA	298	288

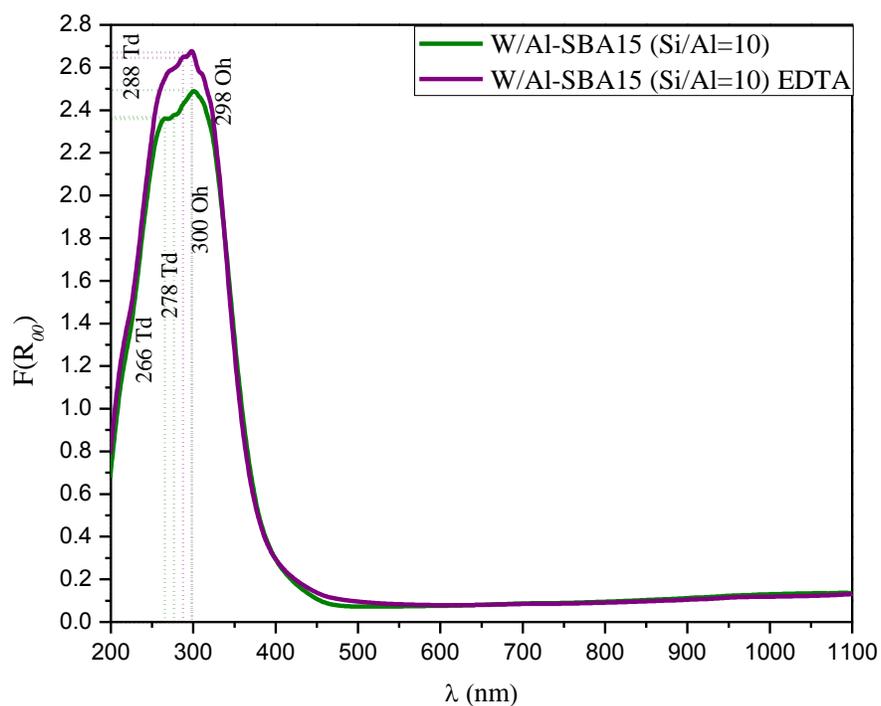


Figura 4.52 Espectro Uv-Vis de los catalizadores W/Al-SBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.

En la figura 4.53 se exhibe el espectro Uv-Vis del catalizador bimetálico níquel-tungsteno (NiW) con y sin agente quelante soportado en Al-SBA-15 (Si/Al=10), donde se observan dos bandas de absorción anchas bien definidas a 265 nm para los catalizadores NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante correspondientes a especies de iones de tungsteno indicando coordinación tetraédrica Td.

El catalizador NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=10) además presenta dos bandas de absorción no bien definidas a 420 nm y 757 nm, las cuales recaen en las transiciones electrónicas atribuidas a especies de iones de níquel con simetría octaédrica ($Ni^{2+}6O^{2-}$) Oh acomplejadas con moléculas de agua como ligante.

El catalizador NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=10) EDTA presenta dos bandas de absorción no bien definidas a 407 nm y 745 nm, las cuales recaen en las transiciones electrónicas atribuidas a especies de iones de níquel con simetría octaédrica ($Ni^{2+}6O^{2-}$) Oh acomplejadas con moléculas de agua como ligante.

En resumen, el efecto del aditivo EDTA promueve el aumento de especies de níquel de coordinación octaédrica ($Ni^{2+}6O^{2-}$) Oh y de la disminución de especies de níquel de coordinación tetraédrica ($Ni^{2+}6O^{2-}$) Td [34, 56-60].

En la tabla 4.33 se indican los tipos de simetría de los catalizadores NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.

Tabla 4.33 Tipos de simetría de los catalizadores NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.

Catalizador	Simetría octaédrica (nm)	Simetría tetraédrica (nm)
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10)	407	265
	745	
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA	420	265
	757	

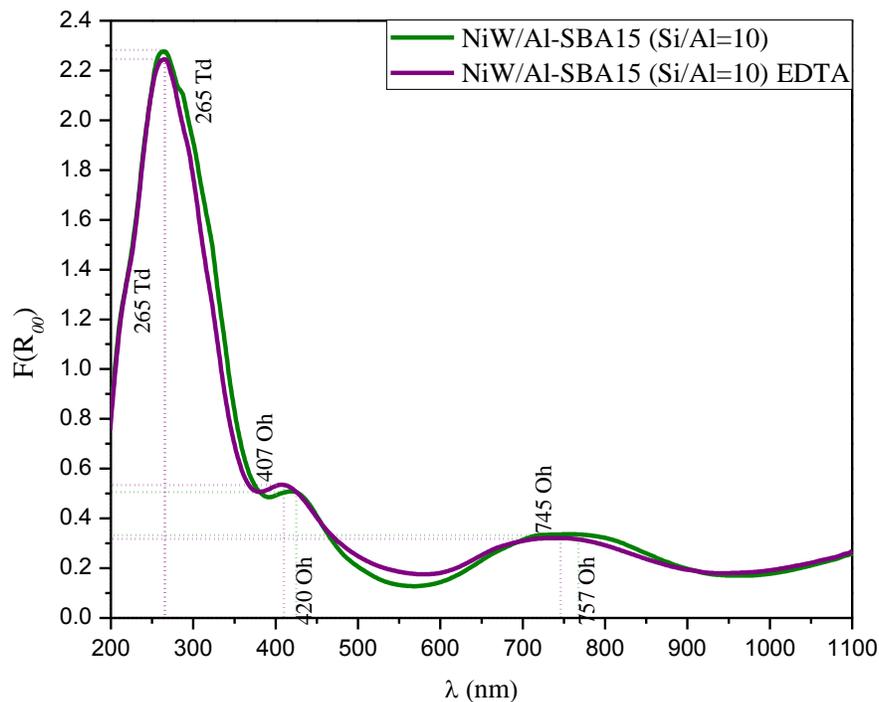


Figura 4.53 Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.

En la figura 4.54 se presenta el espectro Uv-Vis del catalizador monometálico níquel (Ni) con y sin agente quelante soportado en Al-SBA-15 (Si/Al=30), el cual indica que una banda ancha de adsorción ubicada a 265 nm para el catalizador Ni/Al-SBA-15 (Si/Al=10) y la otra situada a 255 nm para el catalizador Ni/Al-SBA-15 (Si/Al=10), esto como resultado de la transición de nitratos y atribuido a una coordinación de iones Ni^{2+} con coordinación octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh.

El catalizador Ni/ Al-SBA-15 (Si/Al=10) además presenta una banda de adsorción ancha y otra banda estrecha a 416 nm y 717 nm respectivamente, las cuales recaen en las transiciones electrónicas atribuidas a una especie octaédrica de níquel ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh acomplejada con moléculas de agua como ligante.

El catalizador Ni/ Al-SBA-15 (Si/Al=10) EDTA presenta una banda de adsorción ancha a 420 nm y otras dos bandas estrechas a 326 nm y 680 nm, lo que indica especies de iones de níquel con una coordinación octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh.

El efecto de la incorporación del aluminio (Al) dentro de la matriz del SBA15 ocasiona un aumento en la intensidad de especies de iones de níquel con una coordinación octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh cuando la relación (Si/Al) es alta.

El catalizador que contiene aditivo (EDTA) promueve un aumento en las bandas de adsorción correspondiente a las especies de níquel con coordinación octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh y disminuye la banda de adsorción de especies de níquel con coordinación tetraédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Td situada a 680 nm ^[58].

En la tabla 4.34 se indican los tipos de simetría de los catalizadores Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.

Tabla 4.34 Tipos de simetría de los catalizadores Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.

Catalizador	Simetría octaédrica (nm)	Simetría tetraédrica (nm)
Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30)	265	-
	416	
	717	
Ni/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA	255	680
	420	

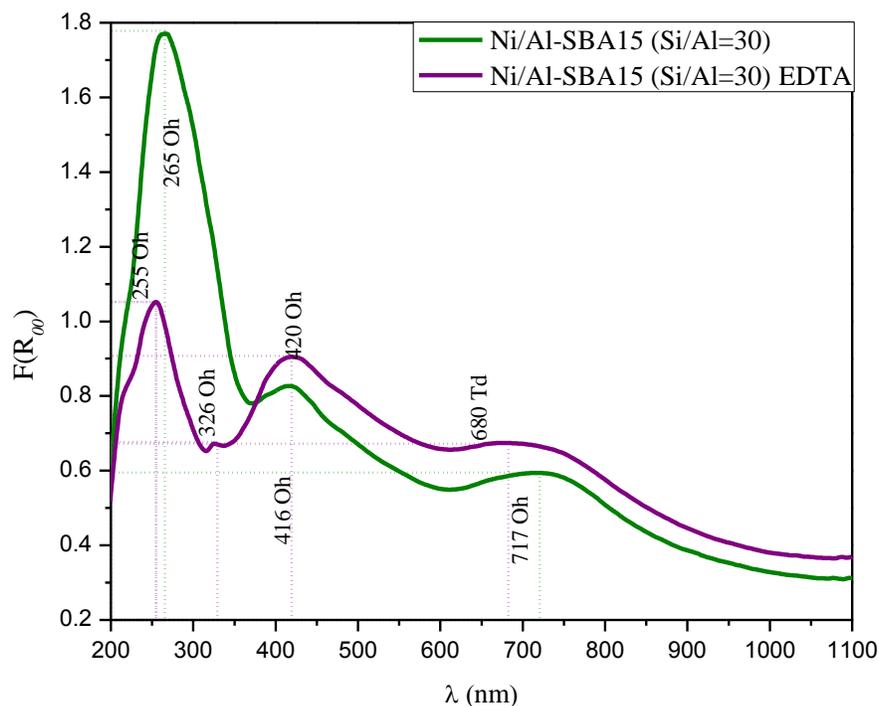


Figura 4.54 Espectro Uv-Vis de los catalizadores Ni/Al-SBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.

En la figura 4.55 se muestra el espectro Uv-Vis del catalizador monometálico tungsteno (W) con y sin agente quelante soportado en Al-SBA-15 (Si/Al=30), donde se observan dos bandas de adsorción máximas a 295 nm para los catalizadores W/Al-SBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante respectivamente, las cuales son características de la carga de transferencia ligante-metal $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ indicando que las especies de iones de tungsteno se encuentran en coordinación octaédrica Oh. Así mismo se encuentra una banda de menor intensidad para los catalizadores W/Al-SBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante a 276 nm indicando que se trata de especies de iones de tungsteno en coordinación tetraédrica Td. El efecto del aditivo (EDTA) promueve la disminución de especies de iones de tungsteno que se encuentran en coordinación octaédrica Oh ^[57].

En la tabla 4.35 se indican los tipos de simetría de los catalizadores W/AlSBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.

Tabla 4.35 Tipos de simetría de los catalizadores W/AlSBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.

Catalizador	Simetría octaédrica (nm)	Simetría tetraédrica (nm)
W/AlSBA-15 (Si/Al=30)	295	276
W/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA	295	276

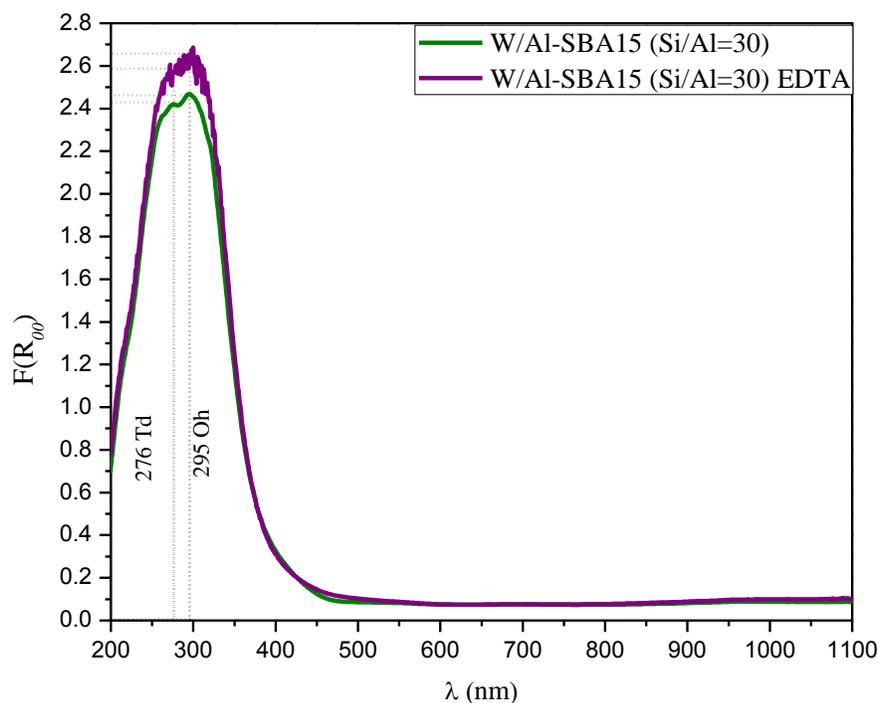


Figura 4.55 Espectro Uv-Vis de los catalizadores W/Al-SBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.

En la figura 4.56 se ilustra el espectro Uv-Vis del catalizador bimetalico níquel-tungsteno (NiW) con y sin agente quelante soportado en Al-SBA-15 (Si/Al=30), donde se observan dos bandas de absorción anchas bien definidas a 276 nm y 261 nm para los catalizadores NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante respectivamente, estas bandas correspondientes a especies de iones de tungsteno indicando coordinación tetraédrica Td. Además se muestra una banda de absorción no definida a 295 nm para el catalizador

NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=30) la cual corresponde a especies de iones de tungsteno con coordinación octaédrica Oh.

El catalizador NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=30) además presenta dos bandas de absorción no bien definidas a 417 nm y 754 nm, las cuales recaen en las transiciones electrónicas atribuidas a especies de iones de níquel con simetría octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh acomplejadas con moléculas de agua como ligante.

En resumen, el efecto del aditivo EDTA promueve el incremento de la intensidad de las especies de tungsteno de coordinación octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh y de coordinación tetraédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Td; además de la disminución de especies de níquel de coordinación octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) Oh [34, 56-60].

En la tabla 4.36 se indican los tipos de simetría de los catalizadores NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.

Tabla 4.36 Tipos de simetría de los catalizadores NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.

Catalizador	Simetría octaédrica (nm)	Simetría tetraédrica (nm)
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30)	417	261
	754	
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA	295	276

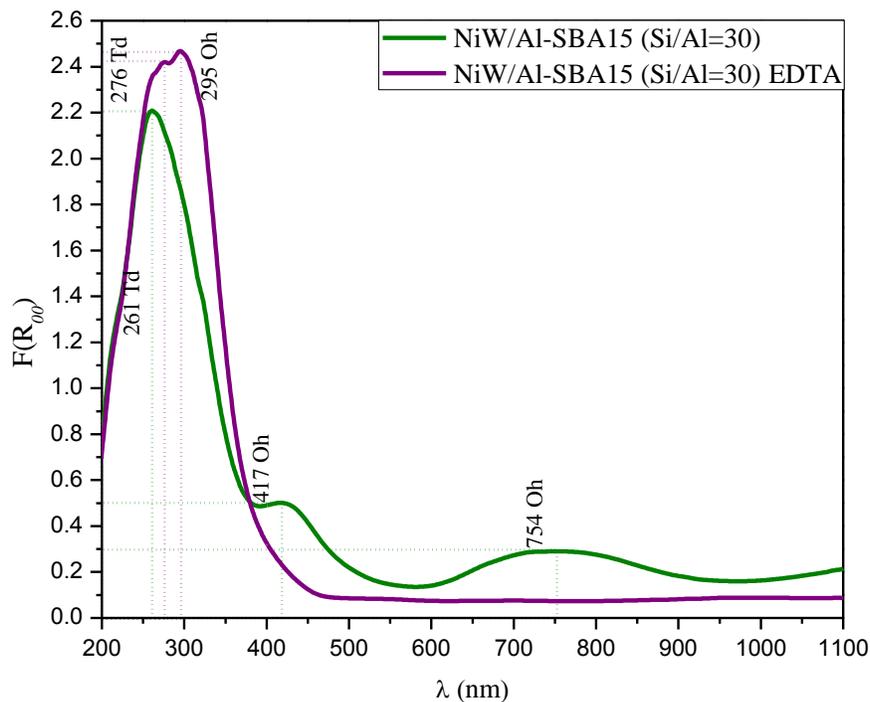


Figura 4.56 Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.

4.1.6 Espectroscopia Raman

La Espectroscopia Raman permite la caracterización superficial de las especies de óxidos de tungsteno. ^[61] Las bandas Raman de los óxidos de tungsteno tienden a ser modificadas por varias razones, entre ellas se encuentran las siguientes:

- El grado de distorsión de la estructura local del óxido de tungsteno (el cambio de estiramiento simétrico con respecto a las estructuras ideales).
- El número de los distintos sitios de los óxidos de tungsteno en una estructura.
- La presencia de la funcionalidad de los politungstos (W-O-W).

Los espectros Raman se realizaron a los catalizadores calcinados (C), con la finalidad de conocer la naturaleza de las fases de óxidos metálicos presentes sobre los distintos soportes.

En la figura 4.57 se presenta el espectro Raman de los catalizadores NiW/ γ -Al₂O₃ con y sin agente quelante, en el cual se observan bandas a 1052 cm⁻¹, 915 cm⁻¹ y 817 cm⁻¹ del catalizador NiW/ γ -Al₂O₃ EDTA.

La banda de 1052 cm⁻¹ (1040 cm⁻¹- 1060 cm⁻¹) confirman la presencia de iones de nitrato con coordinación tetraédrica (Td) que no fueron removidos.

Las bandas a 915 cm⁻¹ y 817 cm⁻¹ corresponden al estiramiento asimétrico de la cadena W=O (800 cm⁻¹ – 980 cm⁻¹) con coordinación octaédrica Oh.

El catalizador NiW/ γ -Al₂O₃ presenta una banda bien definida a 982 cm⁻¹ asociada al estiramiento simétrico de la cadena W=O (800 cm⁻¹ – 980 cm⁻¹) con coordinación octaédrica (Oh) de las especies poliméricas W₁₀O₃₂⁴⁻.

Además el efecto del agente quelante provoca una mejor dispersión de las fases metálicas sobre el soporte favoreciendo con esto un probable aumento en la actividad [34, 56-57].

En la tabla 4.37 se indican los estiramientos de óxidos metálicos presentes en los catalizadores NiW/ γ -Al₂O₃ con y sin agente quelante.

Tabla 4.37 Estiramientos de óxidos metálicos presentes en los catalizadores NiW/ γ -Al₂O₃ con y sin agente quelante.

Catalizador	Banda Raman (cm ⁻¹)	Especie	Simetría
NiW/ γ -Al ₂ O ₃	982	W=O (W ₁₀ O ₃₂ ⁴⁻)	Oh
NiW/ γ -Al ₂ O ₃ EDTA	1052	NiNO ₃	Td
	915	W=O (W ₁₀ O ₃₂ ⁴⁻)	Oh
	817	W=O (W ₁₀ O ₃₂ ⁴⁻)	Oh

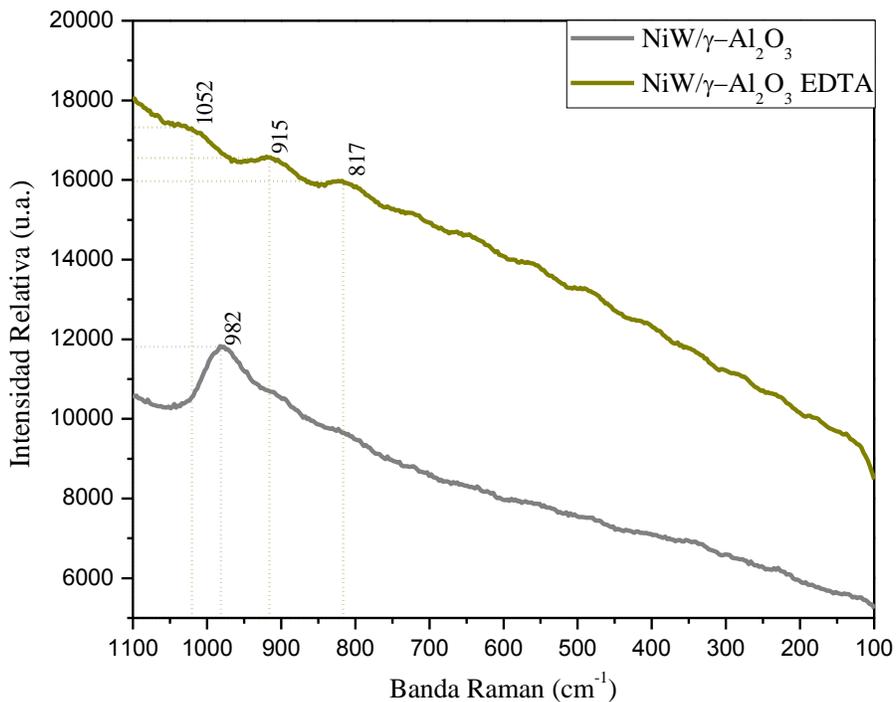


Figura 4.57 Espectro Raman de los catalizadores NiW/ γ -Al₂O₃ con y sin agente quelante.

En la figura 4.58 se indica el espectro Raman de los catalizadores NiW/SBA15 con y sin agente quelante, en el cual se observan bandas a 977 cm⁻¹, 847 cm⁻¹, 703 cm⁻¹, 551 cm⁻¹, 487 cm⁻¹ y 376 cm⁻¹ del catalizador NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=10) EDTA.

Las bandas de 977 cm⁻¹ y 847 cm⁻¹ corresponden al estiramiento simétrico de la cadena W=O (980 cm⁻¹ – 800 cm⁻¹) con coordinación octaédrica (Oh) de las especies poliméricas W₁₀O₃₂⁴⁻.

Las bandas de 703 cm⁻¹, 551 cm⁻¹, 376 cm⁻¹ son relacionadas al estiramiento asimétrico de la cadena W-O-W (800 cm⁻¹- 200 cm⁻¹) con coordinación tetraédrica (Td) de las especies poliméricas W₁₂O₄₀⁸⁻.

La banda a 487 cm⁻¹ está asociada a los anillos tetrasiloxano (C₁₀H₃₀O₃Si₄) del estiramiento asimétrico Si-O-Si (400 cm⁻¹– 500cm⁻¹).

El catalizador NiW/SBA15 presenta bandas a 964 cm^{-1} y 826 cm^{-1} están asociadas al estiramiento simétrico de la cadena W=O ($800\text{ cm}^{-1} - 980\text{ cm}^{-1}$) con coordinación octaédrica (Oh) de las especies poliméricas $W_{10}O_{32}^{4-}$.

La banda a 484 cm^{-1} está asociada a los anillos tetrasiloxano ($C_{10}H_{30}O_3Si_4$) del estiramiento asimétrico Si-O-Si ($400\text{ cm}^{-1} - 460\text{ cm}^{-1}$).

Además el efecto del agente quelante provoca una mejor dispersión de las fases metálicas sobre el soporte favoreciendo con esto un probable aumento en la actividad [34, 56-57].

En la tabla 4.38 se indican los estiramientos de óxidos metálicos presentes en los catalizadores NiW/SBA-15 con y sin agente quelante.

Tabla 4.38 Estiramientos de óxidos metálicos presentes en los catalizadores NiW/SBA-15 con y sin agente quelante.

Catalizador	Banda Raman (cm^{-1})	Especie	Simetría
NiW/SBA-15	964	W=O ($W_{10}O_{32}^{4-}$)	Oh
	826	W=O ($W_{10}O_{32}^{4-}$)	Oh
	484	Si-O-Si	-
NiW/SBA-15 EDTA	977	W=O ($W_{10}O_{32}^{4-}$)	Oh
	847	W=O ($W_{10}O_{32}^{4-}$)	Oh
	703	W-O-W ($W_{12}O_{40}^{8-}$)	Td
	551	W-O-W ($W_{12}O_{40}^{8-}$)	Td
	487	Si-O-Si	-
	376	W-O-W ($W_{12}O_{40}^{8-}$)	Td

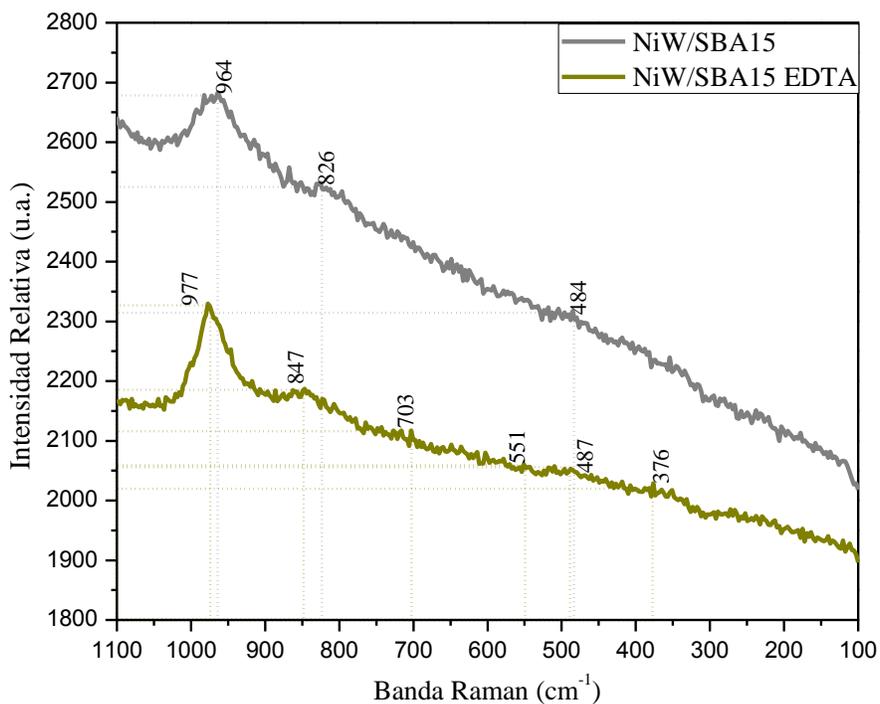


Figura 4.58 Espectro Raman de los catalizadores NiW/SBA15 con y sin agente quelante.

En la figura 4.59 se ilustra el espectro Raman de los catalizadores NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante, en el cual se observan bandas a 988 cm⁻¹, 823 cm⁻¹, 714 cm⁻¹, 641 cm⁻¹, 557 cm⁻¹, 496 cm⁻¹ y 354 cm⁻¹ del catalizador NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=10) EDTA.

Las bandas de 988 cm⁻¹ y 823 cm⁻¹ corresponden al estiramiento simétrico de la cadena W=O (980 cm⁻¹ – 800 cm⁻¹) con coordinación octaédrica (Oh) de las especies poliméricas W₁₀O₃₂⁴⁻.

Las bandas de 714 cm⁻¹, 641 cm⁻¹, 557 cm⁻¹, y 354 cm⁻¹ son relacionadas al estiramiento asimétrico de la cadena W-O-W (800 cm⁻¹-200 cm⁻¹) con coordinación tetraédrica (Td) de las especies poliméricas W₁₂O₄₀⁸⁻.

La banda a 496 cm^{-1} está asociada a los anillos tetrasiloxano ($\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_4$) del estiramiento asimétrico Si-O-Si (400 cm^{-1} – 500 cm^{-1}). El catalizador NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=10) presenta bandas a 967 cm^{-1} , 863 cm^{-1} , 487 cm^{-1} , 376 cm^{-1} y 354 cm^{-1} donde las primeras dos bandas están asociadas al estiramiento simétrico de la cadena W=O (800 cm^{-1} – 980 cm^{-1}) con coordinación octaédrica (Oh) de las especies poliméricas $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$, y por último las bandas restantes son relacionadas estiramiento asimétrico de la cadena W-O-W (800 cm^{-1} - 200 cm^{-1}) con coordinación tetraédrica (Td) de las especies poliméricas $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$.

La banda a 487 cm^{-1} está asociada a los anillos tetrasiloxano ($\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_4$) del estiramiento asimétrico Si-O-Si (400 cm^{-1} – 500 cm^{-1}). Además el efecto del agente quelante provoca una mejor dispersión de las fases metálicas sobre el soporte favoreciendo con esto un probable aumento en la actividad ^[34, 56-57]. En la tabla 4.39 se indican los estiramientos de óxidos metálicos presentes en los catalizadores NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.

Tabla 4.39 Estiramientos de óxidos metálicos presentes en los catalizadores NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.

Catalizador	Banda Raman (cm^{-1})	Especie	Simetría
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10)	967	W=O ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$)	Oh
	863	W=O ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$)	Oh
	740	W-O-W ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$)	Td
	487	Si-O-Si	-
	376	W-O-W ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$)	Td
	229	W-O-W ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$)	Td
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA	988	W=O ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$)	Oh
	823	W=O ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$)	Oh
	714	W-O-W ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$)	Td
	641	W-O-W ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$)	Td
	557	W-O-W ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$)	Td
	496	Si-O-Si	-
	354	W-O-W ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$)	Td

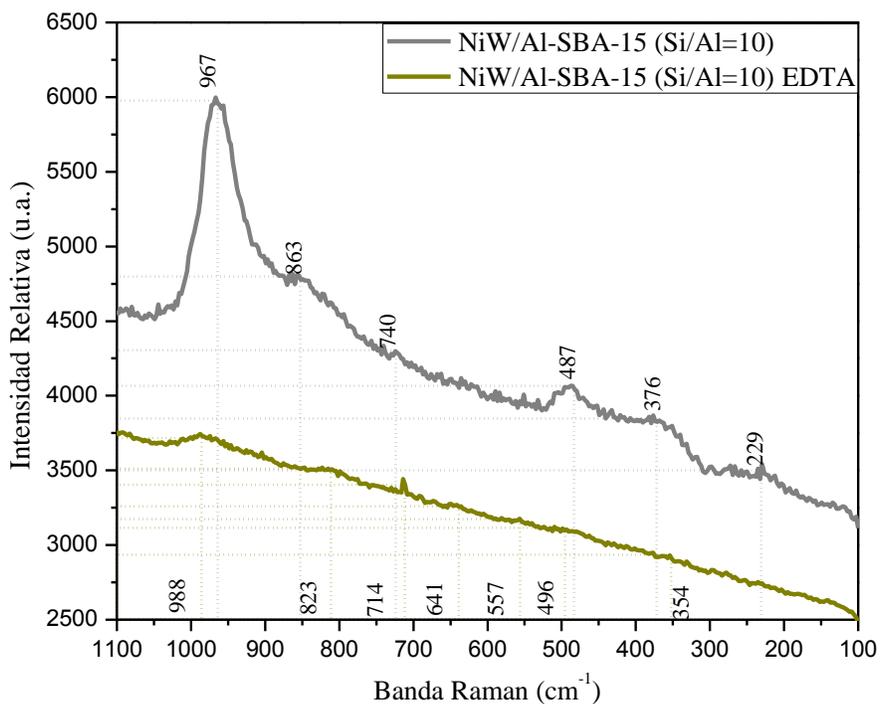


Figura 4.59 Espectro Raman de los catalizadores NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=10) con y sin agente quelante.

En la figura 4.60 se exhibe el espectro Raman de los catalizadores NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante, en el cual se observan bandas a 980 cm^{-1} , 820 cm^{-1} , 673 cm^{-1} , 636 cm^{-1} , 570 cm^{-1} y 283 cm^{-1} del catalizador NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=30) EDTA.

Las bandas de 980 cm^{-1} y 820 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico de la cadena W=O (980 cm^{-1} – 800 cm^{-1}) con coordinación octaédrica (Oh) de las especies poliméricas $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$. Las bandas de 673 cm^{-1} , 636 cm^{-1} , 570 cm^{-1} y 283 cm^{-1} son relacionadas al estiramiento asimétrico de la cadena W-O-W (800 cm^{-1} -200 cm^{-1}) con coordinación tetraédrica (Td) de las especies poliméricas $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$.

La banda a 485 cm^{-1} está asociada a los anillos tetrasiloxano ($\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_4$) del estiramiento asimétrico Si-O-Si (400 cm^{-1} – 500 cm^{-1}). El catalizador NiW/Al-SBA-15

(Si/Al=30) presenta bandas a 976 cm⁻¹, 849 cm⁻¹, 720 cm⁻¹, 365 cm⁻¹ y 230 cm⁻¹ donde las primeras dos bandas están asociadas al estiramiento simétrico de la cadena W=O (800 cm⁻¹ – 980 cm⁻¹) con coordinación octaédrica (Oh) de las especies poliméricas W₁₀O₃₂⁴⁻, y por último las bandas restantes son relacionadas estiramiento asimétrico de la cadena W-O-W (800 cm⁻¹-200 cm⁻¹) con coordinación tetraédrica (Td) de las especies poliméricas W₁₂O₄₀⁸⁻.

La banda a 490 cm⁻¹ está asociada a los anillos tetrasiloxano del estiramiento asimétrico Si-O-Si (400 cm⁻¹– 500 cm⁻¹). Además el efecto del agente quelante provoca una mejor dispersión de las fases metálicas sobre el soporte favoreciendo con esto un probable aumento en la actividad [34, 56-57].

En la tabla 4.40 se indican los estiramientos de óxidos metálicos presentes en los catalizadores NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.

Tabla 4.40 Estiramientos de óxidos metálicos presentes en los catalizadores NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.

Catalizador	Banda Raman (cm ⁻¹)	Especie	Simetría
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30)	976	W=O (W ₁₀ O ₃₂ ⁴⁻)	Oh
	849	W=O (W ₁₀ O ₃₂ ⁴⁻)	Oh
	720	W-O-W (W ₁₂ O ₄₀ ⁸⁻)	Td
	490	Si-O-Si	-
	365	W-O-W (W ₁₂ O ₄₀ ⁸⁻)	Td
	230	W-O-W (W ₁₂ O ₄₀ ⁸⁻)	Td
NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA	980	W=O (W ₁₀ O ₃₂ ⁴⁻)	Oh
	820	W=O (W ₁₀ O ₃₂ ⁴⁻)	Oh
	673	W-O-W (W ₁₂ O ₄₀ ⁸⁻)	Td
	636	W-O-W (W ₁₂ O ₄₀ ⁸⁻)	Td
	570	W-O-W (W ₁₂ O ₄₀ ⁸⁻)	Td
	485	Si-O-Si	-
	283	W-O-W (W ₁₂ O ₄₀ ⁸⁻)	Td

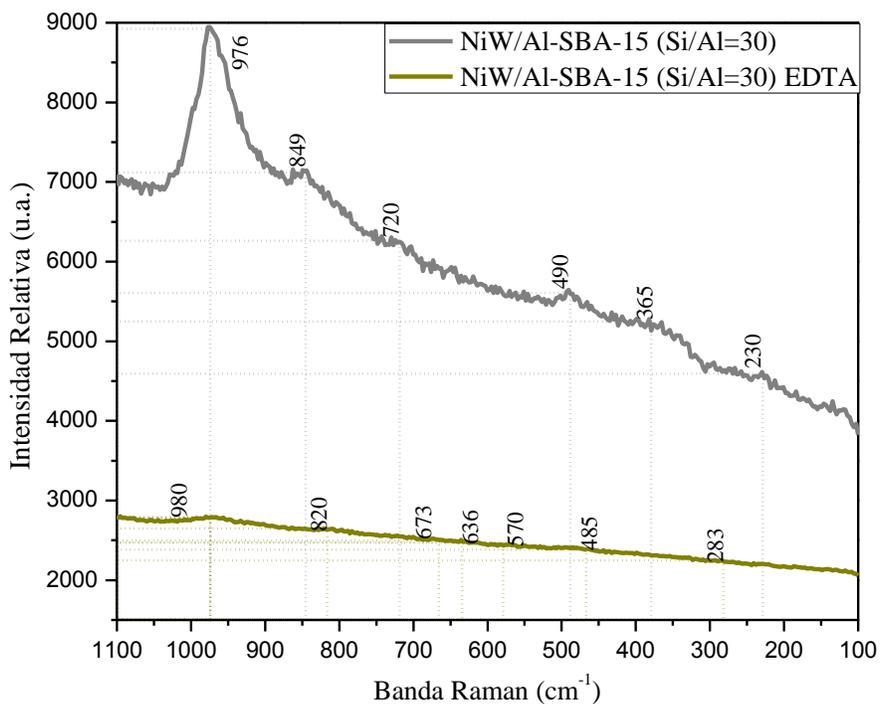


Figura 4.60 Espectro Raman de los catalizadores NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=30) con y sin agente quelante.

Los enlaces de las especies de monotungstos $W=O$ y de politungstos $O=W=O$ son precursores de laminillas y multilaminillas de NiWS y WS, los cuales favorecen las rutas de desulfuración e hidrogenación, respectivamente.

La posición de las bandas de más alta intensidad refleja el orden de la mayor presencia de enlaces en la estructura de los óxidos de tungsteno. En este sentido, los grupos tetraédricos (Td) presentarían bandas Raman a más altas intensidades que los grupos octaédricos (Oh).

De otra manera, las estructuras forman grupos que pueden incrementar el orden del enlace W-O y complicar la distinción entre grupos tetraédricos y octaédricos en la posición de las bandas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

La síntesis para el desarrollo de los catalizadores NiW/AlSBA-15 con relación molar Si/Al=10 y 30, se realizó de manera exitosa tanto para catalizadores monometálicos y bimetálicos, ambos con y sin aditivo EDTA a un pH=7.

En la técnica de Difracción de Rayos X, la utilización del agente quelante fue eficaz para evitar la formación de estructuras cristalinas complejas que disminuye la eficiencia de un catalizador de HDS.

En la técnica de Fisisorción de Nitrógeno, la adición del aditivo fue satisfactorio porque disminuye en menor proporción el área específica, además que tiende a ser de carácter monomodal en la distribución de diámetro de poro y esto es importante para que sea considerado un catalizador benéfico en HDS.

En la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier, la incorporación del aluminio en relación molar Si/Al=10 y 30 fue efectivo en razón a que no existen cambios significativos que modifiquen los grupos funcionales del SBA-15.

En la técnica de Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Visible, el catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=30) EDTA fue relevante puesto que se relaciona con las simetrías octaédricas de níquel y tungsteno, de tal forma que el uso de estos catalizadores en la reacción de HDS se espera que aumente la actividad catalítica en comparación del catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) EDTA.

En la técnica de Espectroscopia Raman, el catalizador NiW/AlSBA-15 (Si/Al=10) fue considerable de modo que el efecto del agente quelante ilustró una dispersión sustancial del metal sobre el soporte.

El impacto del pH neutro fue modesto en comparación con lo reportado según Santolalla y col.,^[31] y Hernández-Cedeño y col.,^[34] dónde trabajaron con valores de pH entre 1.7 – 8.2, obteniendo las mejores características a pH=4 dado que aumentan las especies de Ni²⁺ con simetría octaédrica. Conforme a estas citas bibliográficas, estas moléculas son más fáciles de sulfurar a diferencia de las especies de Ni²⁺ con simetría tetraédrica de tal forma que aumenta la actividad de una reacción de HDS.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. González F. S. A., M. Gómez J.; *Análisis de la distribución de azufre en productos, emisiones de SO_x y la recuperación del mismo en el sistema nacional de refinación*; Rev. Int. Contam. Ambiental Vol. 27 (2011) 153-163.
- [2]. Wauquier J.P., *El Refino del petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación.*, Ed. E. Díaz-de-Santos (2004) 175-177, 401.
- [3]. Fraga S.; *Química Teórica*; Editorial CSIC, Press (1991) 311-312.
- [4]. Silva-Rodrigo R., Hernández-López F., Martínez-Juárez K., Castillo-Mares A., Melo Banda J.A., Olivás-Sarabia A., Ancheyta J., Rana M.S.; *Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMo/Al₂O₃-MCM-41 catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization*, Catalysis Today 130 (2008) 309-319.
- [5]. Micic R., Marinkovic-Neducin R., Schay Z., Nagy I., Kiurski J., y Kiss E.; *Reaction Kinetics and Catalysis A: General*. 322 (2007) 3-8.
- [6]. Sun M., Nelson A.E., Adjaye J.; *A DFT study of WS₂, NiWS, and CoWS hydrotreating catalysts: energetics and surface structures*, Journal of Catalysis 226 (2004) 41-53.
- [7]. Gary J.H., Handwerk G.; *Petroleum Refining Technology and Economics, Fourth Edition*, ISBN: 0-8247-0482-7 (2001) 177-178.
- [8]. Smith, J. M., *Ingeniería de la cinética química*. M. Hill (1991) 413, 414.
- [9]. Satterfield C.H.; *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, Second Edition* (1991) 112-120.
- [10]. Denney R.C., Sinclair R.; *UV-Vis Spectroscopy*. Ed. ACOI (1993) 26-28.
- [11]. 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.
- [12]. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G., Chmelka B.F., Strucky G.D.; *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*; Science 279 10 (1998).
- [13]. Ishihara A., Dumeignil F., Lee L., Mitsuhashi K., Qian E.W., Kabe, T., *Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metal catalysts*; Applied Catalysis A. General 289 (2005) 163-173.
- [14]. Lauritsen J.V., Helveg S., Lægsgaard E., Stensgaard I., Clausen B.S., Topsøe H., y Besenbacher; *Atomic-Scale Structure of Co-Mo-S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts*; F., Journal of Catalysis. 197 (2001) 1-5.
- [15]. Lizama L.Y., Klimova T.; *SBA-15 modified with Al, Ti, or Zr as supports for highly active NiW catalysts for HDS*; J Mater Sci 44:6617-6628 (2009).
- [16]. Hensen E. J.M., Meer Y.V.D., Van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W.; *Insight into the formation of the active phases in supported NiW hydrotreating catalysts*; Applied Catalysis A: General 322 (2007) 16-32.
- [17]. Fogler H. S., *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. P. Hall (2001) 636, 638, 640.
- [18]. Zuo D., et al., *Acid-base properties of NiW/Al₂O₃ sulfided catalysts: relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, (2004) 179-189.
- [19]. Valencia D., Klimova T.; *Kinetic study of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in hydrodesulfurization of dibenzothiophene*. Catalysis Communications, (2012) 77-81.

- [20]. Orozco F.; *Análisis Químico Cuantitativo*, Editorial Porrúa, S.A., Quinta Ed., (1967) 286-288.
- [21]. Kumaran G.M., Garg S., Soni K., Kumar M., Shama L.D., Dhar G.M., Rama Rao K.S.; *Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalyst: Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities*; Applied Catalysis A: General 305 (2006) 123-129.
- [22]. Klimova T., Reyes J., Gutiérrez O., Lizama L.Y.; *Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio*; Applied Catalysis A: General 335 (2008) 159-171.
- [23]. Macías G., Ramírez J., Gutiérrez-Alejandre A., Cuevas R.; *Preparation of highly active NiMo/Al-SBA-15 (X) HDS catalysts: Preservation of the support hexagonal porous arrangement*; Catalysis Today 133-135 (2008) 261-266.
- [24]. Macías G., Ramírez J., Gutiérrez-Alejandre A.; *HDS of 4, 6-DMDBT over NiW/Al-SBA-15 catalysts*; Catalysis Today 148 (2009) 36-41.
- [25]. Bhangé P., Bhangé D. S., Pradhan S., Ramaswamy V.; *Direct synthesis of well - ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity*; Applied Catalysis A: General 400 (2011) 176-184.
- [26]. Mouli K.C., Soni K., Dalai A., Adjaye J.; *Effect of pore diameter of Ni-Mo/Al-SBA-15 catalysts on the hydrotreating of heavy gas oil*; Applied Catalysis A: General 404 (2011) 21-29.
- [27]. Li Y., Pan D., Yu C., Fan Y., Bao X.; *Synthesis and hydrodesulfurization properties of NiW catalyst supported on high-aluminum-content, highly ordered, and hydrothermally stable Al-SBA-15*; Journal of Catalysis 286 (2012) 124-136.
- [28]. Liang C., Wei M. C., Tseng C. H., Shu E. C.; *Synthesis and characterization of the acidic properties and pore texture of Al-SBA-15 supports for the canola oil transesterification*; Chemical Engineering Journal 223 (2013) 785-794.
- [29]. Badoga S., Sharma R.V., Dalai A.K., Adjaye J.; *Hydrotreating of heavy gas oil on mesoporous zirconia supported NiMo catalysts with EDTA*; Fuel 128 (2014) 30-38.
- [30]. Busca G., *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*; Elsevier ISBN: 978-0-444-59524-9 (2014) 150 – 160.
- [31]. Santolalla C.E., Suárez-Toriello V.A., De los Reyes J.A., Cromwell D.K., Pawelec B., Fierro J.L.G.; *Effects of pH and chelating agent on the NiWS phase formation in NiW/ γ -Al₂O₃ HDS catalysts*; Materials Chemistry and Physics xxx (2015) 1-11.
- [32]. Liu C., Liu H., Yin C., Zhao X., Liu B., Li X., Li Y., Liu Y.; *Preparation, characterization, and hydrodesulfurization properties of binary transition-metal sulfide catalysts*; Fuel 154 (2015) 88-94.
- [33]. Gao D., Duan A., Zhang X., Zhao Z., Hong E., Li J., Wang H., *Synthesis of NiMo catalysts supported on mesoporous Al-SBA-15 with different morphologies and their catalytic performance of DBT HDS*; Applied Catalysis B: Environmental 165 (2015) 269-284.
- [34]. Hernández-Cedeño G., Silva-Rodrigo R., Guevara-Lara A., Melo-Banda J.A., Reyes de la Torre A.I., Morteo-Flores F., Castillo-Mares A.; *Role of the Si/Al molar ratio and pH in NiW/MCM41-Al₂O₃ catalysts for HDS of DBT*; Catalysis Today xxx (2015) xxx-xxx.
- [35]. Álvarez M.G., Chimentao R.J., Tichit D., Santos J.B.O., Dafinov A.I., Modesto-López L.B., Rosell-Llompart J., Güell E.J., Gispert-Guirado F., Medina J.; *Microporous and Mesoporous Materials*; S1387-1811(15)00404-7 (2016) 1-36.
- [36]. Vázquez T., López R., Gómez B., Morales A., Novaro O.; *X-Ray Diffraction, FTIR, and NMR Characterization of Sol-Gel Alumina Doped with Lanthanum and Cerium*; Journal of Solid State Chemistry, 128 (1997) 161-168.

- [37]. Li Q., Wu Z., X., Bo Tu, Park S., S., Ha C. S., Zhao D.; *Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio*; *Microporous and Mesoporous Materials* 135 (2010) 95–104.
- [38]. Peña L., Valencia D., Klimova T.; *CoMo/SBA-15 catalysts prepared with EDTA and citric acid and their performance in hydrodesulfurization of dibenzothiophene*; *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 879-887.
- [39]. Ryczkowski, J., *IR spectroscopy in catalysis*. *Catalysis Today*, (2001) 263-381.
- [40]. Ciesla, U. and F. Schüth, *Ordered mesoporous materials*. *Microporous Materials*, (1999) 131-149.
- [41]. Morral F, J. and Molera P, *Metalurgia General* (1992) 117-122.
- [42]. Denney, R.C. and R. Sinclair, *UV-Vis Spectroscopy*. Ed. ACOL (1993) 26-28.
- [43]. Stair, P.C., *Advances in Raman spectroscopy methods for catalysis research*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, (2001) 365-369.
- [44]. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G, Venturelli B.; *Surface area and pore texture of catalysts*; *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.
- [45]. Busca G., *Chapter 3 – Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas*; *Advances in Catalysis* 57 (2014) 319-404.
- [46]. Garbarino G. Travi I., Pani M., Carnasciali M.M., Busca G.; *Pure vs ultra-pure γ -alumina: A spectroscopic study and catalysis of ethanol conversion*; *Catalysis Communications*, 70 (2015) 77-81.
- [47]. Luna-López J.A., García-Salgado G., Díaz-Becerril T., Carrillo-López J., Vázquez-Valerdi D.E., Juárez-Santiesteban H., Rosendo-Andrés E., Coyopol A.; *FTIR, AFM and PL properties of thin SiO_x films deposited by HFCVD*; *Materials Science and Engineering: B*, 174, 1-3 (2010) 88-92.
- [48]. Ryczkowski J., *Spectroscopic evidences of EDTA interaction with inorganic supports during the preparation of supported metal catalysts*, 43 (2007) 203-209.
- [49]. Zhou F., Li X., Wang A., Wang L., Yang X., Hu Y., *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Pd supported on overgrowth-type MCM41/HY composite.*, *Catalysis Today* 150 (2010) 218-223.
- [50]. Bazyari A., Mortazavi Y., Khodadadi A., Thompson L., Tafreshi R., Zaker A., Ajenifujah O., *Effects of alumina phases as nickel supports on deep reactive adsorption of (4,6-dimethyl) dibenzothiophene: Comparison between γ , δ , and θ -alumina.*, *Applied Catalysis B: Environmental* 180 (2016) 312-323.
- [51]. Gangwar J., Gupta B.K., Kumar P., Tripathi S.K.,Srivastava A.K., *Time-resolved and photoluminescence spectroscopy of θ - Al_2O_3 nanowires for promising fast optical sensor applications.*, *Electronic Supplementary Material (ESI) for Dalton Transactions*, The Real Society of Chemistry (2014) 55-61.
- [52]. Klimova T., Valencia D., Mendoza-Nieto J.A., Hernández-Hipólito P., *Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene.*, *Journal of Catalysis* Vol. 304 (2013) 29-46.
- [53]. Redkin-Galina A.F., Bondarenko V., *J. Solution Chem.* 39 (2010) 1549–1561.
- [54]. Carter J.C., Khulbe P.K., Gray J., Van-Zee J.W., Angel S.M., *Anal. Chim. Acta* 514 (2004) 241–245.
- [55]. Murthy M., Nagarajan G.S., Weidner J.W., Van-Zee J.W., *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2319–2327.

- [56]. Mogica-Betancourt J.C., López-Benítez A., Montiel-López J.R., Massin L., Aouine M., Vrinat M., Berhault G., Guevara-Lara A., *Interaction effects of nickel polyoxotungstate with Al₂O₃-MgO support for application in dibenzothiophene hydrodesulfurization.*, Journal of Catalysis 313 (2014) 9-23.
- [57]. Cruz-Pérez A.E., Guevara-Lara A., Morales-Cerón J.P., Álvarez-Hernández A., De los Reyes J.A., Massin L., Geantet C., Vrinat M., *Ni and W interactions in the oxide and sulfide states on an Al₂O₃-TiO₂ support and their effects on dibenzothiophene hydrodesulfurization.*, Catalysis Today 172 (2011) 203-208.
- [58]. Iova F., Trutia A., *On the structure of the NiO-Al₂O₃ systems, studied by diffuse-reflectance spectroscopy*, Optical Materials 13 (2000) 455-458.
- [59]. Shan S., Han W., Shi G., Bao X., *Supported NiW catalysts with tunable size and morphology of active phases for highly selective hydrodesulfurization of fluid catalytic cracking naphtha*, Journal of Catalysis 330 (2015) 288-301.
- [60]. Wan G., Duan A., Zhang Y., Zhao Z., Jiang G., Zhang D., Liu J., Chung K., *NiW/AMBT catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel*, Catalysis Today (2010) 521-529.
- [61]. Ross-Medgaarden E.I., Wachs I.E., *Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy.*, J. Phys. Chem. C (2007) 15089-15099.

Apéndice A. Cálculos de Impregnación

Las ecuaciones para la impregnación de los catalizadores con las sales de nitrato de níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ y metatungstato de amonio hidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ son las que se muestran en las tablas A.1 – A.4.

Tabla A.1 Pesos Moleculares.

Pesos Moleculares	
$PM_{\text{Ni}} = 58.71 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$	$PM_{\text{W}} = 183.84 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$
$PM_{\text{NiO}} = 74.71 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$	$PM_{\text{WO}_3} = 231.84 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$
$PM_{[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]} = 290.82 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$	$PM_{[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 2956.32 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$

Tabla A.2 Fórmulas para la impregnación del catalizador monometálico Ni al 5.56%.

Impregnación del catalizador monometálico Ni al 5.56%	
$\text{NiO} = \frac{g_{\text{NiO}}}{g_{\text{NiO}} + g_{\text{soporte}}}$	Ecn. A.1
$0.0556 = \frac{g_{\text{NiO}}}{g_{\text{NiO}} + g_{\text{soporte}}}$	Ecn. A.2
$g_{\text{Ni}} = g_{\text{NiO}} \left(\frac{PM_{\text{Ni}}}{PM_{\text{NiO}}} \right)$	Ecn. A.3
$g_{[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]} = g_{\text{Ni}} \left(\frac{PM_{[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]}}{PM_{\text{Ni}}} \right)$	Ecn. A.4

Tabla A.3 Fórmulas para la impregnación del catalizador monometálico W al 24.8%.

Impregnación del catalizador monometálico W al 24.8%	
$\text{WO}_3 = \frac{g_{\text{WO}_3}}{g_{\text{WO}_3} + g_{\text{soporte}}}$	Ecn. A.5
$0.248 = \frac{g_{\text{WO}_3}}{g_{\text{WO}_3} + g_{\text{soporte}}}$	Ecn. A.6

Impregnación del catalizador monometálico W al 24.8%	
$g_W = g_{W_{O_3}} \left(\frac{PM_W}{PM_{W_{O_3}}} \right)$	Ecn. A.7
$g_{[(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O]}$ $= g_W \left(\frac{PM_{[(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O]}}{PM_W} \right)$	Ecn. A.8

Tabla A.4 Fórmulas para la impregnación del catalizador bimetálico NiW a una relación molar de 0.41.

Impregnación del catalizador bimetálico NiW a una relación molar de 0.41	
$0.41 = \frac{\text{Promotor}}{\text{Promotor} + \text{Metal}}$	Ecn. A.9
$0.41 = \frac{n \text{ Ni}}{n \text{ Ni} + n \text{ W}}$	Ecn. A.10
$n \text{ Ni} = \frac{(0.41)(nW)}{(1 - 0.41)}$	Ecn. A.11
$nW = \frac{gW}{PM_W}$	Ecn. A.12

Apéndice B. Fisisorción de Nitrógeno

La adsorción de nitrógeno a temperatura de ebullición (77 K) representa la técnica más ampliamente utilizada para determinar el área específica y caracterizar su textura porosa. El punto de partida es la determinación de la isoterma de adsorción, que es el volumen de nitrógeno adsorbido en contra de su presión relativa.

La forma de la isoterma depende de la textura porosa sólida. De acuerdo con la clasificación IUPAC seis tipos pueden ser distinguidas, pero sólo cuatro se encuentran generalmente en la caracterización del área superficial, como se muestra en la figura B.1.

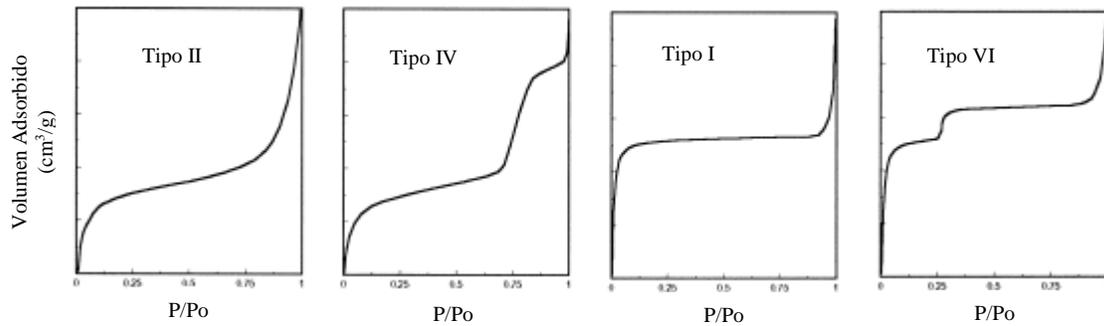


Figura B.1 Los cuatro tipos de isothermas de adsorción usualmente encontrados en la adsorción de nitrógeno.

- **Sólidos macroporosos (tipo II).** Una formación de presiones relativas bajas de una monocapa de moléculas adsorbidas es el proceso predominante, mientras que la presión relativa alta de una multicapa de adsorción tiene lugar: el espesor del adsorbato progresivamente se incrementa hasta que la presión de condensación ha sido alcanzada. La presión de la primer monocapa es menor si la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es más fuerte, pero los procesos de la formación de la monocapa y la multicapa siempre se superponen.
- **Sólidos mesoporosos (tipo IV).** A presiones relativas bajas del proceso no difiere de lo que ocurre en sólidos mesoporosos. A altas presiones relativas la adsorción en mesoporos conduce la formación de la multicapa hasta que a una presión dependiente de las reglas de tipo Kelvin (mesoporos más grandes a mayor presión), la condensación tiene lugar, dando una forma de incremento de volumen de adsorción. Como en mesoporos se llaman adsorción continua en la superficie externa baja. La mayoría de los óxidos usados como portadores y la mayoría de los catalizadores pertenecen a esta clase de sólidos.
- **Sólidos microporosos (tipo I).** La adsorción se lleva a cabo también a presiones relativas muy bajas porque de una fuerte interacción entre paredes de los poros y el adsorbato. La finalización de llenado requiere a menudo un poco mayor de presión favorecida por la interacción entre moléculas adsorbidas. En este caso el relleno de los

poros se da lugar sin condensación capilar en la región de presión (<0.3). De esta manera el proceso es indistinguible del proceso de formación de la monocapa. Una vez los microporos se llenan, la adsorción continúa en la superficie externa, siguiendo el comportamiento descrito para sólidos macro o meso. Ejemplos típicos de sólidos microporosos son partículas de carbón activo, y zeolitas como sólidos cristalinos.

- **Sólidos ultramicroporosos uniformes (tipo VI).** La presión a la que tiene lugar la adsorción depende de la interacción de la superficie del adsorbato, por lo que, si el sólido es energéticamente uniforme, el proceso pasa a una presión bien definida. Si la superficie contiene pocos grupos de sitios energéticamente uniforme, una isoterma escalonada debe ser supuesta, cada paso corresponde a un grupo de sitios en la adsorción. Dado que toda la superficie del catalizador son ampliamente heterogéneas este comportamiento nunca se ha observado. Isothermas tipo escaleras han sido obtenidos sólo en el caso de zeolitas bien cristalizadas como X (un paso correspondiente a las cavidades de llenado) o silicalita (dos etapas, que corresponden, respectivamente, al canal de llenado y a un adsorbato adsorbente de transición).

El adsorbato de desorción, después de la saturación es alcanzado, es lo contrario de la adsorción, pero la evaporación de mesoporos usualmente tiene lugar la adsorción a una presión menor que la de la condensación capilar dando una histéresis. Esto es debido a la forma de los poros y cuatro tipos de histéresis han sido reconocidos, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC mostrada en la figura B.2.

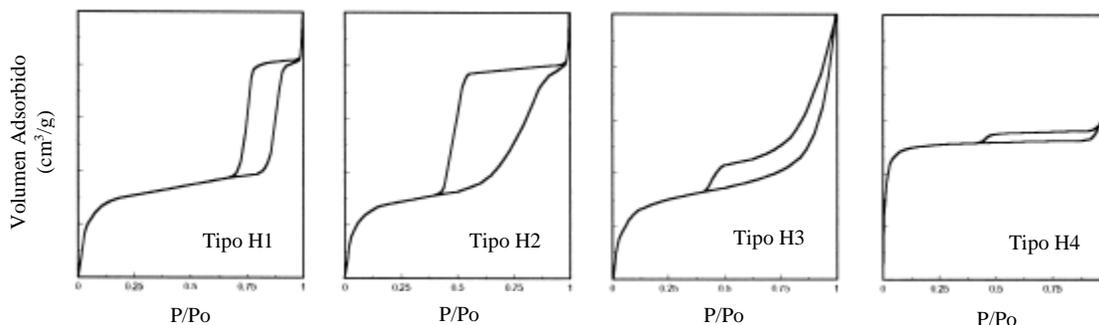


Figura B.2 Las cuatro formas de histéresis de las isothermas de adsorción usualmente encontradas en la adsorción de nitrógeno.

- **Tipos de histéresis H1 y H2.** Estos tipos son las características de los sólidos constituidos por partículas cruzadas por canales casi cilíndricos o fabricados por agregados (consolidado) o aglomerados (no consolidado) partículas esferoidales. En ambos casos, pueden tener tamaño y forma uniformes (tipo H1) o el tamaño o forma no uniforme (tipo H2). La histéresis se suele atribuir a tamaño diferente de la boca de poro y el cuerpo de poro (este es el caso con forma de botella) o para un diferente comportamiento en la adsorción y desorción en cerca cilíndricos través de los poros. En forma de cuello de botella los poros de condensación tiene lugar la adsorción en cada sección de la presión relativa proporcionada por la ley de las reglas de tipo Kelvin (el líquido que se forma a baja presión en la boca de poro suministra el vapor para adsorción y condensación en el cuerpo de poro grande), pero la evaporación del cuerpo de poro no puede ocurrir hasta que en la boca de poro permanece lleno.

En el caso de los poros cilíndricos del menisco es cilíndrico durante la condensación y hemisférica durante la evaporación.

- **Tipos de histéresis H3 y H4.** Estos se encuentran generalmente en sólidos que consisten de agregados, o aglomerados de partículas que forman poros forma rendija (placas o partículas afiladas como cubos), con tamaño uniforme (tipo H4) o no uniforme (tipo H3) y/o forma.

La histéresis es por lo general debido a un comportamiento diferente en adsorción y desorción. Ejemplos típicos de esta clase son carbonos activos y zeolitas.

- **Sin histéresis.** Este es el caso de poros cilíndricos invidentes, en forma de cono y en forma de cuña. Desde poros del catalizador suelen ser irregulares que se puedan observar solamente los sólidos con lazo de histéresis muy reducida. El cierre de baja presión del ciclo de histéresis tiene lugar la adsorción a una presión relativa de 0.42 para el nitrógeno, independientemente del adsorbente y de la distribución del tamaño de poro y se relaciona con las propiedades del adsorbato líquido.

Método BET (área específica)

El modelo, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller en 1940, sigue siendo la herramienta más difusa para determinar el volumen de la monocapa (V_m) del adsorbato, y entonces el área específica (A_s) de sólidos descrita en la ecuación B.1.

$$A_s = (V_m/22414)N_a\sigma \dots \text{Ecn. B.1}$$

Dónde N_a es el número de Avogadro y σ el área cubierto por la molécula de nitrógeno. El valor de σ generalmente es 0.162 nm^2 . El parámetro (V_m) puede ser estimado por tres parámetros de la ecuación de BET, desarrollada asumiendo que:

1. El calor de adsorción de la primer monocapa es constante (la superficie es uniforme refiriéndose a la adsorción).
2. La interacción lateral de las moléculas adsorbidas es despreciable.
3. Las moléculas adsorbidas pueden actuar como una nueva superficie de adsorción y el proceso puede repetirse así mismo.
4. El calor de adsorción de todas las monocapas menos la primera es igual al calor de condensación.

De acuerdo al modelo de volumen adsorbido (V_{ads}) depende de la presión relativa (p/p_s), V_m , un parámetro (c) relacionado al calor de adsorción y licuefacción (una fuerte interacción adsorbato – adsorbente), un parámetro (n) formalmente relacionado al número de capa que puede ser formado en el sólido. La ecuación (tres parámetros de la ecuación BET) está ilustrada en la ecuación B.2.

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_s}{1-p/p_s} \frac{1-(n+1)(p/p_s)^n + n(p/p_s)^{n+1}}{1+(c-1)(p/p_s) - c(p/p_s)^{n+1}} \dots \text{Ecn. B.2}$$

Si $n \rightarrow \infty$, la ecuación asume la siguiente forma, conocida por dos parámetros de la ecuación BET:

$$V_{\text{ads}} = V_m \frac{cp/p_s}{(1-p/p_s)(1+(c-1)(p/p_s))} \quad \dots \text{Ecn. B.3}$$

Prácticamente esta ecuación es adecuada para $n > 6$ (sólidos macroporosos y mesoporosos más grandes): en este rango de diferencias entre dos formas de la ecuación BET no exceden el error experimental. Para $n \leq 6$ los dos parámetros de la ecuación dan un valor de área específica más baja (hasta un 20%) que los tres parámetros de la ecuación. El modelo BET ha sido presentado muchas críticas, debido a superficies reales no sigan la suposición del modelo. A pesar de eso en el rango de la presión relativa 0.05 – 0.35. Esta es capaz de interpolar los datos experimentales para la mayoría de los sólidos, dando valores de superficie cerca de la marca. Hoy en día el método BET es el más amplio usado para determinar el área específica de sólidos y este puede ser considerado como método de referencia. La principal falta de aplicabilidad en este caso de sólidos microporosos: en este caso de volumen de la monocapa computada por la ecuación BET corresponde al volumen microporoso más el volumen de monocapa en la superficie externa en los microporosos.

Método de gráfico t (área específica, volumen microporoso y mesoporoso)

El método, desarrollado por DeBoer y col., en 1965, es basado en la observación que, por una variedad de sólidos macroporosos, el volumen adsorbido por unidad de superficie (por ejemplo, el espesor estadístico t de la capa adsorbida) contra la presión permite una sencilla curva independiente del sólido. Entonces, al graficar V_{ads} en un sólido macroporoso dado contra t (también llamado gráfico t) una línea recta pasa a través del origen de ejes es obtenida. Su pendiente m es directamente proporcional al área específica A_s del sólido, como se especifica en la ecuación B.4.

$$A_s = (V_m/22414)t_m N_a \sigma \quad \dots \text{Ecn. B.4}$$

Si los microporos son presentados a medida que se llenan progresivamente, la superficie de adsorción disminuye y entonces disminuye la pendiente de la curva t , hasta que después del

llenado completo, una línea recta con una pendiente correspondiente al área específica externa a los microporos ha sido esperada. Si se extrapola $t=0$, esta línea da una intersección positiva correspondiente al volumen adsorbido necesario al llenar los microporos. El área específica total no puede ser medida en la presencia de ultramicroporos (como en el caso de zeolitas): en efecto la fuerte interacción de la pared de poro de adsorbato y la baja relación (tamaño molecular del adsorbato / tamaño de poro) hace que la adsorción sea muy diferente que la observada en las superficies abiertas (una línea recta no es obtenida en estos sólidos). Si el sólido contiene mesoporos una derivación hacia arriba de una linealidad correspondiente a la condensación capilar es observada. Después del llenado completo de mesoporos una línea recta con una pendiente corresponde a un área específica externa más baja es obtenida. La intersección de esta línea ordenada da mesoporos y, si está presente, el volumen de microporos, por desgracia, en la mayoría de los casos la parte recta es demasiado corto para permitir el cálculo. Como es mostrado, el método, junto al área específica, permite el cálculo de volumen microporoso/mesoporoso o, más exactamente, del volumen v_f del nitrógeno gaseoso necesariamente llenan los poros. Para calcular el volumen físico de los poros V_p es necesario conocer la densidad del adsorbato dentro de los poros. De acuerdo a la también llamada regla Gurvitsch, la densidad de adsorbato es generalmente cerca de la densidad del líquido ρ_l en la medida de la temperatura incluso para sólidos microporosos, así que el volumen del poro está dada por la ecuación B.5.

$$V_p = (V_f/22414) M/\rho_l \dots \text{Ecn. B.5}$$

Hoy en día el gráfico t es el mejor método para calcular el volumen total microporoso. El éxito del método depende de la elección de la isoterma de referencia (isoterma usada para determinar la dependencia de t vs p/p_s). En la formación de la primer monocapa el rango de nitidez de la isoterma depende de la interacción de la superficie de adsorbato, representada por el parámetro c en la ecuación BET. Obviamente una isoterma de referencia adecuada para todos los sólidos no existe. Muchas isotermas han sido propuestas como referencia para diferentes clases de sólidos (óxidos, carbonos activados, etc.) en muchos casos obtenidas por la adsorción de componentes similares no porosos, y en otros casos de ecuaciones casi empíricas han sido

desarrolladas. La forma matemática de la isoterma más común de referencia se representa en las ecuaciones B.6 – B.8

$$t = 3.54 (\ln p/p_s)^{1/3} \quad \dots \text{Ecn. B.6 (Halsey)}$$

$$t = (13.99/(0.034 - \log p/p_s))^{1/2} \quad \dots \text{Ecn. B.7 (Harkins-Jura)}$$

$$t = 3.7(5/\ln p/p_s)^{1/3} + p/p_s^{1/2} - 0.8 \quad \dots \text{Ecn. B.8 (Cranston-Inkley)}$$

Al cambiar la isoterma de referencia tanto la pendiente como la intercepción con la ordenada (por ejemplo, el área específica y el volumen de poro) cambian. La mejor elección es una isoterma de referencia obtenida en un sólido similar bajo un estudio. Alternativamente esto es necesario usar una ecuación apropiada (generalmente disponible en el software de los equipos comerciales), pero en este caso de comparación con resultados de métodos independientes es altamente recomendado y la modificación de algunos parámetros de la ecuación puede ser necesarios.

Método BJH (volumen mesoporoso y distribución de tamaño de mesoporos)

Muchos métodos, basados en la ecuación de Kelvin, han sido desarrollados para describir el proceso de condensación de la adsorción capilar que toma lugar en mesoporos. Se pueden citar los métodos propuestos por Barrett, Joyner y Halenda (método BJH), Pierce, Orrand Dalla Valle, Shull, Dubinin, Cranston e Inkley, Dollimore y Heal, Brokeoff y DeBoer. A pesar de cada método tiene ventajas y desventajas, el método BJH es el más ampliamente usado: esta es designada como método estándar ASTM D 4641/87 y es ampliamente usado también por instrumentos comerciales para mejorar el cálculo en mesoporos. El modelo es simple. En la región de condensación capilar ($p/p_s > 0.4$), cada vez que la presión aumenta ocasiona un incremento del espesor de la capa adsorbida en las paredes de poro (como es visto en el modelo gráfico t) y la condensación en poros teniendo un tamaño de núcleo (por ejemplo, el espacio vacío de los poros) r_c definido por la ecuación B.9 de Kelvin.

$$\ln(p/p_s) = - (2\gamma w_m \cos\theta)/(RTr_c) \dots \text{Ecn. B.9}$$

Dónde r_c representa el radio de poros cilíndricos, la distancia entre las paredes para poros en forma de rendija γ , la tensión superficial, w_m volumen molar y θ el ángulo de contacto. La suposición de un modelo geométrico (usualmente cilíndrico o en forma de rendija) permite el cálculo de la contribución del espesor de película adsorbido a la adsorción total y por lo tanto al volumen central. De estos resultados y de la geometría de poro asumida esto es posible transformar el volumen central en el volumen de poro y el tamaño central en el tamaño de poro. De tal manera, al examinar paso a paso la isoterma en el rango de $0.42 < p/p_s < 0.98$, el volumen mesoporoso y la distribución de tamaño mesoporoso pueden ser obtenidas. El límite inferior es probablemente debido al efecto de resistencia de tracción, incluso si el problema permanece abierto. La tensión máxima que un líquido puede resistir es igual a su resistencia de tracción. Puesto que la tensión aumenta a medida que disminuye la p/p_s , hay un valor mínimo de p/p_s (entonces del tamaño de poro) en la cual el líquido condensado en los poros puede existir. Por la misma razón el cierre de ciclo de histéresis toma lugar siempre a 0.42 usando nitrógeno como adsorbato. El límite superior no tiene razones teóricas. La limitación surge de la dependencia exponencial del tamaño de poro en el que la condensación tiene lugar a partir de la presión relativa. Por lo tanto, los errores en las mediciones de presión tienen un efecto aumentando a medida que la presión se acerca al valor de saturación. Por otra parte, el efecto de la incertidumbre en la temperatura de la muestra se vuelve progresivamente más grande como $p/p_s \rightarrow 1$. Desde que el método da la distribución de volumen de poro contra el tamaño de poro, la elección del modelo geométrico de los poros permite el cálculo del área específica (la superficie de paredes mesoporosas) como una función del tamaño de poro.

Desafortunadamente, la necesidad de asumir un modelo geométrico afecta los datos de superficie obtenidos con más fuerza que en el caso del volumen de poros y los resultados requieren confirmaciones independientes, por ejemplo, comparándolos con los obtenidos aplicando el método gráfico t (superficie externa de microporos), porosimetría de mercurio, etc.

[44]

Apéndice C. Espesor de Pared (δ)

Este parámetro es de suma importancia debido a que permite 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 según Ciesla y col. ^[40], los cuales están basados en el arreglo hexagonal, $d_{[100]}$ y el diámetro de poro (D_p) del material matriz utilizado como soporte mediante las ecuaciones C.1 – C.3.

$$\delta = a_0 - D_{ps} \quad \dots \text{Ecn. C. 1}$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \dots \text{Ecn. C. 2}$$

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad \dots \text{Ecn. C. 3}$$

Dónde:

d_{100} = Distancia interplanar (Å)

λ = Longitud de onda de rayos X (1.5406 Å)

θ = Ángulo de difracción

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

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