
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN**



**“DESARROLLO DE CARBUROS BIMETÁLICOS DE NiMo Y
NiW APLICADOS EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DEL
N-OCTANO: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
CATALÍTICAS Y FISICOQUÍMICAS”**

Para obtener el grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:

M.C. Adriana Isabel Reyes de la Torre

Director (es) de Tesis:

Dr. José Aarón Melo Banda

Dr. José Manuel Domínguez Esquivel

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN**



**“DESARROLLO DE CARBUROS BIMETÁLICOS DE NiMo Y
NiW APLICADOS EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DEL
N-OCTANO: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
CATALÍTICAS Y FISICOQUÍMICAS”**

Para obtener el grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:

M.C. Adriana Isabel Reyes de la Torre

Director (es) de Tesis:

Dr. José Aarón Melo Banda

Dr. José Manuel Domínguez Esquivel

Miembros del Jurado:

PRESIDENTE:
SECRETARIO:
1^{er} VOCAL:
2^{do} VOCAL:
3^{er} VOCAL:

Dr. José Aarón Melo Banda
Dra. Rebeca Silva Rodrigo
Dr. José Manuel Domínguez Esquivel
Dr. Miguel Torres Rodríguez
Dr. Guillermo Sandoval Robles

ITCM
ITCM
IMP
UAM-A
ITCM



Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica



Dirección General de Educación Superior Tecnológica



Instituto Tecnológico de Cd. Madero

"2006, Año del Bicentenario del Natalicio del Benemerito de las Américas, Don Benito Juárez García"

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

COORDINACIÓN DE POSGRADO EN
INGENIERÍA QUÍMICA
U1.728/06
AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS DE GRADO

2006-SEP-14

C. M.C. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
Presente.

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado del Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"DESARROLLO DE CARBUROS BIMETÁLICOS DE NiMo Y NiW APLICADOS EN LA
HIDRODESINTEGRACIÓN DEL N-OCTANO: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS
Y FÍSICOQUÍMICAS"**

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"

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



S.E.P.
DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN
I.T.C.M.

MYCHC 'MVM' rcv*

Agradesco

A Dios

Por la vida, por acompañarme en los momentos más difíciles de mi vida, por la maravillosa familia que me ha dado, por los amigos que ha puesto en mi camino.

Por todo el inmenso Amor que me da día a día y por estar siempre a mi lado.

Reconocimientos:

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del ITCM.

A mis Asesores: El Dr. José Aarón Melo Banda, y el Dr. José Manuel Domínguez Esquivel por su asesoramiento en la realización y culminación del proyecto Muchas Gracias.

Al Dr. Miguel Torres Rodríguez por brindarme su valioso apoyo y asesoramiento en la Evaluación Catalítica de los Materiales y por su Amistad.

A mis Maestros: Dr. Sergio Robles Andrade, Al Dr. José Aarón Melo Banda, Dr. Guillermo Sandoval Robles, Dr. Alfredo Castillo Mares, Dr. Ricardo García, Juan Gabriel Robledo, Alamilla, Dra. Claudia Ramos y a la Dra. Rebeca Silva Rodrigo que con sus enseñanzas transmitidas, me ayudaron en mi formación profesional.

Reconocimiento Especial:

A mi Amigo de siempre Eduardo Terrés por sus valiosas enseñanzas transmitidas y asesoramiento durante toda la realización del proyecto, por sus palabras de aliento, consejos, apoyo incondicional en todo momento y creer en Mí; por compartir conmigo tantas experiencias y momentos inolvidables, pero sobre todo por su invaluable Amistad, y su Gran Nobleza y Calidad de Ser humano “Mil Gracias”

Agradecimientos

El autor hace patente a los siguientes Autoridades e Instituciones que hicieron posible la realización y culminación de este trabajo.

A la División de Estudios de e Investigación del ITCM, a todo el personal que labora en ella por todas las facilidades otorgadas en este proyecto.

A la Universidad Autónoma Metropolitana de Azcapotzalco en especial al Departamento de Química Aplicada por todas las facilidades otorgadas en la elaboración del proyecto.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por su apoyo a través de la beca complementaria otorgada.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo a través de la beca 181679 otorgada.

A la Secretaria de Educación Publica por su apoyo económico a través de la beca académica otorgada.

Al Laboratorio de Rayos X del Instituto Mexicano del Petróleo en especial a ***Víctor M. Menéndez Ayala***.

A los laboratorios de Texturas del Instituto Mexicano del Petróleo y del Tecnológico de Ciudad Madero por su gran apoyo, a ***Abdias Sánchez Pérez*** y muy en especial a la ***Dra. Rebeca Silva Rodrigo*** por su invaluable Amistad.

Al laboratorio de Microscopia Electrónica del Instituto Mexicano del Petróleo a ***Marcelina Chávez Estrella*** y en especial al ***Dr. Vicente Garibay***.

Al Departamento de Química Aplicada de la UAM-A muy en especial a la Maestra ***Lidia López***, a la ***Dra. Violeta Múgica*** y al ***Dr. Miguel Torres*** por su valioso apoyo durante mi estancia MUCHAS GRACIAS.

Al ***Dr. Sergio Robles, Angélica y Erika*** por su apoyo en el análisis de TPD de NH_3

Al ***Dr. Guillermo Sandoval, Julio, y Adriana Ortiz*** por su apoyo en los análisis de TGA-DTA.

Al ***Dr. Jorge Aburto*** por su apoyo en los análisis de IR.

Agradecimientos

A mis Padres: Adrián Reyes Pérez y Maria Victoria de la Torre por su inmenso Amor que siempre me han brindado y por estar a mi lado en todo momento y creer en Mí y ayudarme a cumplir cada una de mis metas Gracias los Amo Mucho con todo mi corazón.

A mi hermana Leonor Reyes y mi cuñado José Luis González por su afecto y cariño que siempre me han brindado.

A mis pequeños Sobrinos: José Raúl y Luis Ángel que con su chispa y alegría vinieron a darle sentido a mi vida los quiero muchísimo y espero que esto les sirva de Ejemplo a Seguir en un futuro.

A mis Abuelitos Leocadia, Daniel y mi Tío Pepe (+), mis Tías, y primos de quienes he recibido apoyo y cariño en especial a mi prima Leslie Gabriela.

A la Familia Melo Piña de quienes he recibido cariño y comprensión en especial Al Dr. Aarón Melo por enseñarme que todo se puede lograr en esta vida con esfuerzo y dedicación y por brindarme en todo momento su apoyo y Amistad no sabe cuanto lo valoro Muchas Gracias .

A mis amigos del TEC: Mónica, Juan, Laura Angélica, Luis Reveles, Verónica, Cristina, Claudia, Edgar, Carolina, Aleksandra, Salvador, Lucy, Manuel, Maricela, Ricardo Chávez, Alejandro, José Luis Rivera, Ernesto, Betty, Fabiola, Karla, Dennisse, Alejandro, Mateo, Caleb, Benjamín, Karla G, Isabel, con quienes compartí muchas experiencias y momentos alegres, en especial a mi grandes amigas: Celia García, Maricela Aragón y Nancy Patricia Díaz gracias por estar siempre conmigo .

A mis amigos del IMP: Lalo, Marce, Mayte, Dr. Vicente Garibay, Rosalía, Selene, Amalia, Gregorio, Alfonso, por su amistad y hacer mi estancia en México más agradable.

A mis amigos y compañeros de la UAM-A: Betty, Rebeca, Hilda, Alejandra, Agileo, David, Miriam, Jenny, Daniel, Roberto, Pedro, Selene, Ricardo, la Dra. Julia Aguilar, la Dra. Violeta Múgica, el Dr. Luis Noreña.

A mis amigos: Luis Ángel, Luis Enrique, Cesar, Alfonso, Carlos, Rodrigo, Cristian, Lupis, Lorena, Saly, Rosalba, Rufino, Alejandrina, Marisol, Jacky, y Mary con quienes compartí y disfrute momentos gratos, muy en especial a mis amigos que siempre estuvieron conmigo apoyándome y aconsejándome en los momentos más difíciles y alegres durante mi estancia en México: Alma Lilia Vázquez, Lidia López y Sergio Vega Torres.

INDICE GENERAL

Página

Resumen

Abstract

Capitulo I Antecedentes

Introducción	1
1.1 Aspectos considerados en el desarrollo de un catalizador de hidrogenación	5
1.2 Naturaleza de los catalizadores de hidrogenación	5
1.3 Reacciones químicas de hidrogenación	6
1.4 Hidrogenación catalítica	7
1.5 Poliacrilonitrilo	14
1.6 Carburos de metales de transición	16
1.7 Materiales mesoporosos	17
1.8 Aplicaciones de los materiales mesoporosos	20
1.9 Estabilidad de los materiales MCM's	20

Capitulo II Parte Experimental

2.1 Preparación de los soportes MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2	23
2.2 Preparación del soporte SBA-15	25
2.3 Técnica de polimerización de acrilonitrilo sobre los diferentes soportes mesoporosos	27
2.4 Pirolisis del poliacrilonitrilo (PAN)/soporte	27

	Página
2.5 Impregnación de los soportes: MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2 y SBA-15 con PAN	28
	29
2.6 Preparación de los óxidos no soportados	29
2.7 Preparación de los óxidos soportados en γ -Al ₂ O ₃	31
2.8 Pruebas de estabilidad hidrotérmica	32
2.9 Caracterización del catalizador	32
2.9.1 Difracción de rayos x	33
2.9.2 Análisis textural (BET)	33
2.9.3 Microscopia electrónica de barrido	34
2.9.4 Microscopia electrónica de transmisión	34
2.9.5 Espectroscopia de infrarrojo con reflectancia difusa	35
2.9.6 Análisis termogravimétrico TGA y DTA	35
2.9.7 Termodesorción programada de amoníaco	36
2.10 Reacción de hidrogenación de n-octano	36
Capítulo III Resultados	
3.1 Propiedades Estructurales	39
3.2 Propiedades textuales	53
3.3 Propiedades morfológicas	62
3.4 Propiedades superficiales	77
3.5 Temperatura programada de amoníaco (TPD de NH ₃)	85
3.6 Propiedades estructural	93
3.7 Evaluación catalítica de la hidrogenación de n-octano	99

	Página
3.7.1 Estudio de la variación del flujo de alimentación de H ₂ /hidrocarburo (n-C ₈)	102
3.7.2 Estudio de la variación de la temperatura de saturación	107
3.7.3 Estudio de la variación de la temperatura de reacción	108
3.7.4 Estudio de la variación del tiempo y la temperatura del catalizador de NiMoC/MCM-41-PAN-P, con 2 % de fósforo	113
Discusiones	128
Conclusiones	135
Bibliografía	137
Anexo A	145
Anexo B	168
Apéndice	174

INDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	Esquema de refinación del petróleo	2
1.2	Cambios en el poliacrilonitrilo (PAN) durante la pirolisis	15
1.3	Estructuras cristalográficas de nitruros y carburos de metales de transición	16
1.4	Formación de fases del sistema surfactante (CTAB o CTAM)/(SiO ₂ /H ₂ O	18
2.1	Diagrama de flujo general de experimentación	22
2.2.	Diagrama de flujo de preparación de los diferentes silicatos: MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2	24
2.3	Diagrama de flujo de preparación del soporte SBA-15	26
2.4	Horno tubular empleado para la pirólisis de los materiales mesoporosos	28
2.5	Panta de síntesis de carburos	30
2.6	Planta de pruebas de estabilidad hidrotérmica	31
2.7	Planta de evaluación de hidrodésintegración den-octano	36
3.1	Patrón característico de una muestra pura de MCM-41	40
3.2	Patrones de difracción característicos de los catalizadores de MCM-41 (pura), y MCM41-PAN (pirolizada)	41
3.3	Patrón de difracción del soporte MCM-48	42
3.4	Patrón de difracción del soporte MCM-48-PAN-P, pirolizado a 1000 C	43
3.5	Patrón de difracción del soporte IMP-1	44
3.6	Patrón de difracción del soporte IMP-2	45

Figura	Descripción	Página
3.7	Patrón de difracción del soporte SBA-15	45
3.8	Patrón de difracción de los carburos de Ni-Mo másico	48
3.9	Patrones de difracción de rayos X de la serie de carburo de NiMo soportados en γ -Al ₂ O ₃ en relación atómica 0.3 y 0.5 con y sin fósforo	49
3.10.	Patrón de difracción de los carburos de NiW másico con y sin fósforo	50
3.11.	Patrones de difracción de rayos X de la serie de carburo de NiW soportados en γ -Al ₂ O ₃ en relación atómica 0.3 y 0.5 con y sin fósforo	51
3.12.	Patrones de difracción de rayos X de la serie de carburo de NiMo soportados en MCM-41-PAN-P relación atómica 0.5 con y sin fósforo	52
3.13.	Patrones de difracción de rayos X de la serie de carburo de NiW soportados en MCM-41-PAN-P relación atómica 0.5 con y sin fósforo	52
3.14.	Diámetro de poro característico del soporte MCM41 puro y pirolizado a a) 450 C, b) 750, c) 1000S, d)1000L	54
3.15.	Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores MCM41 y pirolizados a a) 450 C, b) 750, c) 1000S, d)1000L	55
3.16.	Diámetro de poro característico del soporte MCM48 puro y pirolizado	57
3.17.	Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores MCM48 y MCM48-PAN	57
3.18.	Imagen de microscopía de transmisión que muestra el orden hexagonal del silicato MCM-41 puro.	62
3.19.	Imagen de microscopía de transmisión que muestra el orden hexagonal del silicato MCM-41 pirolizada a 1000 °C	63
3.20.	Imagen de microscopía de transmisión que muestra la estructura cúbica del silicato MCM-48 puro	64
3.21.	Imagen de silicato MCM-48 analizada por microscopía de barrido	64

Figura	Descripción	Página
3.22.	Imagen de TEM del centro de la esfera correspondiente al soporte IMP-1	65
3.23.	Imagen de TEM del soporte IMP-2, constituido morfológicamente por partículas esféricas	65
3.24.	Imagen de TEM del soporte SBA-15, con morfología hexagonal	66
3.25.	Imagen de TEM del soporte SBA-15-PAN-P.	66
3.26	Imagen de SEM del catalizador de NiMoC-50 % de Mo a 300X.	67
3.27	Análisis elemental EDS del carburo de NiMo-50 %	68
3.28	Imagen de SEM del catalizador de NiWC-50 %	68
3.29	Análisis elemental EDS del carburo de NiWC-50 %	69
3.30	Imagen de SEM del catalizador de NiMoC/ γ -Al ₂ O ₃ a 300X.	70
3.31	Análisis elemental EDS del carburo de NiMoC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel 0.5, 2 % P	71
3.32	Imagen de SEM del catalizador de NiMoC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel 0.5,	72
3.33	Análisis elemental EDS del carburo de NiMoC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel 0.5	73
3.34	Imagen de SEM del catalizador de NiMoC/ MCM-41-PAN-P a 300X.	74
3.35	Análisis elemental EDS del carburo de NiMoC/ MCM-41-PAN-P	75
3.36	Imagen de SEM del catalizador de NiWC/MCM-41-PAN-P a 1000 X	75
3.37	Análisis elemental EDS del carburo de NiMWC/MCM-41-PAN-P	76
3.38	Espectrograma infrarrojo del PAN, PAN-P y de las muestra de MCM-41 pirolizados a diferentes temperaturas.	78
3.39	Espectrograma infrarrojo del PAN, PAN-P y de las muestra de MCM-48 pirolizados a diferentes temperaturas.	80

3.40	Espectrograma infrarrojo del PAN, PAN-P y de las muestra de IMP-1 pirolizados a 450, 1000 C.	82
3.41	Espectrograma infrarrojo del PAN, PAN-P y de las muestra de IMP-2 pirolizados a 450, 1000 C.	
3.42	Espectrograma infrarrojo del PAN, PAN-P y de las muestra de SBA-15 pirolizados a 450, 1000 C.	83
3.43	Termograma de desorción de NH ₃ de los catalizadores de Ni, Mo y W soportados en γ -Al ₂ O ₃ (Criterion comercial 281).	86
3.44	Termograma de desorción de los catalizadores bimetálicos de la serie de NiMo soportados en γ -Al ₂ O ₃ (Criterion comercial 281).	87
3.45	Termograma de desorción de los catalizadores bimetálicos de la serie de NiW soportados en γ -Al ₂ O ₃ (Criterion comercial 281).	89
3.46	Termograma de desorción de los catalizadores bimetálicos de la serie de NiW soportados en MCM-41-PAN-P.	90
3.47	Termograma de desorción de los catalizadores bimetálicos de la serie de NiMo soportados en MCM-41, MCM-48, IMP1, IMP-2, SBA-15 pirolizados con poliacrilonitrilo	92
3.48	Termograma del catalizador de NiMoC/ MCM-41-PAN-P	94
3.49	Termograma del catalizador de NiMoC/ MCM-48-PAN-P	95
3.50	Termograma del catalizador de NiMoC/ IMP-1-PAN-P	96
3.51	Termograma del catalizador de NiMoC/ IMP-2-PAN-P	97
3.52	Termograma del catalizador de NiMoC/ SBA-15-PAN-P	98
3.53	Actividad catalítica de carburos de Ni-Mo en reacción de hidrocracking de octano	99
3.54	Selectividad de carburos de Ni-Mo/MCM-41-PAN-P en reacción de n-octano en estado pseudoestable	100

Figura	Descripción	Página
3.55	Selectividad de carburos de la serie NiMoC/ γ - Al ₂ O ₃ en reacción de n-octano en estado pseudoestable	101
3.56	Actividad catalítica de carburos de Ni-Mo en el hidrocracking de tetradecano.	102
3.57	Flujo de alimentación de H ₂ /hidrocarburo vs. Conversión	103
3.58	Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un flujo de 5 ml/min.	104
3.59	Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un flujo de 10 ml/min.	105
3.60	Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un flujo de 15 ml/min.	106
3.61	Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un flujo de 20 ml/min.	107
3.62	Variación de la temperatura de saturación vs. % de conversión del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P.	108
3.63	Variación de la temperatura de reacción vs % de conversión del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P.	109
3.64	Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un temperatura de reacción de 300 C.	110
3.65	Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un temperatura de reacción de 350 C.	111
3.66	Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un temperatura de reacción de 400 C.	112
3.67	Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un temperatura de reacción de 450 C.	113
3.68	Actividad catalítica del NiWC/MCM-41-PAN-P en función del tiempo, a diferentes temperaturas de reacción.	114
3.69	Selectividad del catalizador NiMoC/MCM-41-PAN-P, a un temperatura de reacción de 400 C.	115

Figura	Descripción	Página
3.70	Actividad catalítica de las series de catalizadores másicos de NiMo y NiW a T = 400 °C y P= atm	116
3.71	Actividad catalítica de las series de catalizadores de carburos monometálicos de NiC, MoC y WC soportados en γ -Al ₂ O ₃ a T = 400 °C y P = atm	118
3.72	Actividad catalítica de las series de catalizadores de NiMo soportados en γ -Al ₂ O ₃ a T = 400 °C y P = atm	120
3.73	Actividad catalítica de las series de catalizadores de NiW soportados en γ -Al ₂ O ₃ a T = 400 °C y P = atm	122
3.74	Actividad catalítica de las series de catalizadores de NiW soportados en MCM-41- PAN-P, T = 400 °C y P = atm	124
3.75	Actividad catalítica de las series de catalizadores de NiMo soportados en MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2 y SBA-15, T = 400 C y P = atm	126
3.76	Patrones de difracción de rayos X: a) MCM-41 puro, b) MCM-41- PAN-P polimerizado y pirolizado a 1000 °C c) MCM41-PAN-P pirolizado y tratado a 800 °C por 3 horas en 100% vapor de agua.	128
3.77	Posible ruta de segregación de Iso carburos de metales de transición	129
3.78	Actividad catalítica del catalizador de NiMoC/MCM-41-PAN-P, T = 400 C y P = atm.	132
3.79	Patrón de difracción de rayos X de NiMoC/MCM-41-PAN-P, después de la reacción de hidrogenación de n-octano	132
A.1	Representación esquemática de las isothermas	147
A.2	Representación esquemática: a) de la estructura de sólidos mesoporosos hexagonales, y b) Celda unitaria de la fase sólida	152
2.A.3	Grafica comparativa para las isothermas experimentales	158
2.A.4	Interacción del haz electrónico con la materia	159
2.A.5	Esquema simplificado del microscopio electronico de transmisión	160

Figura	Descripción	Página
2. A.6	Fenómenos de absorción, transmisión y reflexión de la radiación electromagnética al interactuar con la materia	162
2. A.7	Reflexión total interna y elemento de reflexión interna (IRE) utilizado en el ATR	163
2.A.8	Procesos de reflexión en un material especular (a), o irregular (b). fenómeno de reflectancia difusa (c)	163
2. A.9	Análisis térmico diferencial	166
B-1	Variación de la temperatura de reacción vs. % de conversión del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P	176

INDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1.1	Calidades típicas de los crudos mexicanos de exportación	1
1.2	Condiciones de experimentación utilizadas en otras investigaciones para la preparación de carburos de molibdeno, tungsteno, cobalto	17
1.3	Propiedades físicas de varios materiales de sílito mesoporosos	19
2.1	Condiciones de operación para la reacción de hidrodesintegración	37
3.1	Nomenclatura de los soportes mesoporosos	39
3.2	Nomenclatura de los catalizadores masicos, soportados en los diferentes materiales mesoporosos	46
3.3	Propiedades texturales del soporte MCM-41 antes y después de la pirolisis	53
3.4	Propiedades texturales del soporte MCM-48 antes y después de la pirolisis	56
3.5	Propiedades texturales del soporte IMP-1, IMP-2, SBA-15 puros y con PAN	58
3.6	Propiedades texturales de los carburos máxicos de la serie de NiMo y NiW	59
3.7	Propiedades texturales de los carburos de la serie de Ni-Mo soportados en γ -Al ₂ O ₃	59
3.8	Propiedades texturales de los carburos de la serie de NiW soportados en γ -Al ₂ O ₃	60
3.9	Propiedades texturales de los carburos de la serie de NiW soportados en MCM-41-PAN-P	60
3.10	Propiedades texturales de los carburos de la serie de NiMo soportados en MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMO-2 ,SBA-15 pirolizados con poliacrilonitrilo	61
3.11	Grupos funcionales	79

Tabla	Descripción	Página
3.12	Acidez de los carburos monometálicos de Ni, Mo, W soportados en γ -Al ₂ O ₃	85
3.13	% de distribución sitios de los carburos de Ni, Mo, W soportados en γ -Al ₂ O ₃ soportados en γ -Al ₂ O ₃	85
3.14	Acidez de los carburos bimetálicos de NiMo soportados en γ -Al ₂ O ₃	86
3.15	% de distribución sitios de los carburos de NiMo soportados en γ -Al ₂ O ₃	87
3.16	Acidez de los carburos bimetálicos de NiW soportados en γ -Al ₂ O ₃	88
3.17	% de distribución sitios de los carburos de Ni W soportados en γ -Al ₂ O ₃ soportados en γ -Al ₂ O ₃	88
3.18	Acidez total de los carburos bimetálicos de NiW soportados en MCM-41-PAN-P	89
3.19	% de distribución sitios de los carburos de Ni W soportados en MCM-41-PAN-P	90
3.20	Acidez total de los carburos bimetálicos de NiW soportados en los diferentes materiales mesoporosos MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2 y SBA-15	91
3.21	% Distribución de sitios ácidos de carburos NiMo soportados en los diferentes materiales mesoporosos MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2 y SBA-15	92
3.22	% de Selectividad de las series de catalizadores másicos de NiMo y NiW a tiempo t ₀ : 1 h, t _m : 4 h y t _f :7 h de reacción	117
3.23	% de Selectividad de las series de catalizadores de carburos de Ni, Mo y W soportados en γ -Al ₂ O ₃ a tiempo t ₀ : 1 h, t _m : 4 h y t _f :7 h de reacción	119
3.24	% de Selectividad de las series de catalizadores de carburos bimetálicos de NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ a tiempo t ₀ : 1 h, t _m : 4 h y t _f :7 h de reacción	121

Tabla	Descripción	Página
3.25	% de Selectividad de las series de catalizadores de carburos bimetalicos de NiW/ γ -Al ₂ O ₃ a tiempo t ₀ : 1 h, t _m : 4 h y t _f :7 h de reacción	123
3.26	% de Selectividad de las series de catalizadores de carburos bimetalicos de NiMo/MCM-41-PAN-P a tiempo t ₀ : 1 h, t _m : 4 h y t _f :7 h de reacción	125
3.27	% de Selectividad de las series de catalizadores de carburos bimetalicos de NiMo/MCM-41-PAN-P a tiempo t ₀ : 1 h, t _m : 4 h y t _f :7 h de reacción	127

NOMENCLATURA

Formula	Descripción
API	American Petroleum International
PVR	Presion de Vapor Reid
FCC	Fluid Catalytic Cracking
MCM	Materiales Mesoporoso tipo MCM
Mo	Molibdeno
Ni	Níquel
W	Tungsteno
Pt	Platino
HF	Ácido Fluorhídrico
C ₆ H ₁₄	Hexano
Al ₂ O ₃	Alúmina
MPa	Megapascales
PAN	Poliacrilonitrilo
C≡N	Nitrilo
C=N	Cianuro
cfc	Estructura cúbica centrada
hc	Hexagonal compacta
hex	Hexagonal simple
γ-Mo ₂ C	Fase gamma carburo de molibdeno

Formula	Descripción
$\beta\text{-Mo}_2\text{C}$	Fase beta carburo de molibdeno
MoC	Carburo de molibdeno
C_4H_6	Etano
MCM-41	Material Mesoporoso tipo MCM con distribución de poros hexagonales
MCM-48	Material Mesoporoso tipo MCM con poros unidireccionales
IMP-1	Material Mesoporoso Tipo MCM con distribución de poros radial
IMP-2	Material Mesoporoso tipo MCM con distribución de poros a lo largo del eje mayor
SBA-15	Material mesoporoso tipo MCM con distribución de poros hexagonales
CTAB	Bromuro de Cetiltrimetilamonio
NH_4OH	Hidróxido de amonio
TEOS	Tetraetilortosilicato
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Alcohol etílico
CH_3COCH_3	Acetona
NH_3	Amoniaco
F-123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)	Co-polímero tri-bloque
HCl	Ácido Clorhídrico
AN	Acrilonitrilo
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de níquel
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Heptamolibdato de amonio

Formula	Descripción
$(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Metatungstato de amonio
$\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Agua amoniacal
CH_4/H_2	Mezcla metano-hidrógeno
Ar_2/O_2	Mezcla argón-oxígeno
DRX	Difracción de Rayos X
J.C.P.D.S.	Joint Commit of Patterns Diffraction Standards
BET	Brunauer, Emmett y Taylor
BJH	Barret, Joyner y Halenda
IUPAC	International Units of Pure and Applied Chemistry
P/P_0	Función de la presión relativa
BDDT	Branauer, Deming, Deming y Teller
A_s	Área Específica
V_p	Volumen de Poro
D_p	Tamaño de Poro
d_{Me}	Diámetro del mesoporoso
V_{Me}	Volumen específico
a_0	Parámetro de red
H_w	Espesor de Pared
$\text{BM} (\epsilon_{\text{Me}})$	Porosidad interna
A_{BET}	Área específica por el método de BET
TEM	Microscopía de Transmisión Electrónica

Formula	Descripción
SEM	Microscopía de barrido Electrónica
DRIFTS	Espectroscopia de infrarrojo con reflectancia difusa
IR	Infrarrojo lejano
MIR	Infrarrojo medio
NIR	Infrarrojo cercano
IRE	Elemento de reflexión interna
ATR	Reflexión total interna
ATG	Análisis térmico gravimétrico
DTA	Análisis térmico diferencial
ΔH	Cambios de entalpía
TPD-NH ₃	Termodesorción programada de amoniaco
T _{máx}	Temperatura máxima
HDT	Hidrotratamiento
MoO ₃	Trióxido de molibdeno
γ -Al ₂ O ₃	Gamma alúmina
T _{sat}	Temperatura de saturación
P _{sat}	Presión de saturación
\dot{m}	Flujo másico
τ	Tiempo de contacto
MCM-41-PAN-P	MCM-41 con poliacrilonitrilo pirolizado

Formula	Descripción
MCM-48-PAN-P	MCM-48 con poliacrilonitrilo pirolizado
IMP-1-PAN-P	IMP-1 con poliacrilonitrilo pirolizado
IMP-2-PAN-P	IMP-2 con poliacrilonitrilo pirolizado
SBA-15-PAN-P	SBA-15 con poliacrilonitrilo pirolizado
NiMoC-50 %	Carburo de níquel-molibdeno al 50 % peso de Ni
NiMoC-50 %, 2 % P	Carburo de níquel-molibdeno al 50 % peso de Mo, 2 % fósforo
NiWC-50 %	Carburo de níquel- tungsteno al 50 % peso de W
NiWC-50 %, 2 % P	Carburo de níquel-tungsteno al 50 % peso de W, 2 % fósforo
NiMoC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel. 0.3	Carburo de níquel-molibdeno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.3
NiMoC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel. 0.3, 2 % P	Carburo de níquel-molibdeno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.3 y 2 % fósforo
NiMoC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel. 0.5	Carburo de níquel-molibdeno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.5
NiMoC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel. 0.5, 2 % P	Carburo de níquel-molibdeno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.5 y 2 % fósforo
NiWC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel. 0.3	Carburo de níquel-tungsteno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.3
NiWC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel. 0.3, 2 % P	Carburo de níquel-tungsteno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.3 y 2 % fósforo
NiWC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel. 0.5	Carburo de níquel-tungsteno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.5

Formula	Descripción
NiWC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel. 0.5, 2 % P	Carburo de níquel-tungsteno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.5 y 2 % fósforo
NiWC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.3	Carburo de níquel-tungsteno soportado en MCM-41 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.3
NiWC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.3, 2 % P	Carburo de níquel-tungsteno soportado en MCM-41 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.3 y 2 % fósforo
NiWC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.5	Carburo de níquel-tungsteno soportado en MCM-41 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.5
NiWC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.5, 2 % P	Carburo de níquel-tungsteno soportado en MCM-41 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.5
NiMoC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.5, 2% P	Carburo de níquel-molibdeno soportado en MCM-41 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.5, 2 % P
NiMoC/MCM-48-PAN-P, Rel. 0.5, 2% P	Carburo de níquel-molibdeno soportado en MCM-48 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.5, 2 % P
NiMoC/IMP-1-PAN-P, Rel. 0.5, 2% P	Carburo de níquel-molibdeno soportado en IMP-1 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.5, 2 % P
NiMoC/IMP-2-PAN-P, Rel. 0.5, 2% P	Carburo de níquel-molibdeno soportado en IMP-2 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.5, 2 % P
NiMoC/SBA-15-PAN-P, Rel. 0.5, 2% P	Carburo de níquel-molibdeno soportado en SBA-15 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.5, 2 % P

RESUMEN

Los catalizadores de hidrodeseintegración toman una especial relevancia para el procesamiento de fracciones pesadas de crudo. Esto ha motivado la búsqueda de nuevos materiales con diámetro de poro mayor; por ejemplo, los aluminosilicatos MCM, con acidez media, área específica alrededor de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ y diámetros de poros en el intervalo entre 35 a 50 Å, abren la posibilidad de alojar hidrocarburos, compuestos de moléculas más complejas. El problema de estos materiales es su baja resistencia hidrotérmica o su fácil degradación al incorporar a las especies activas como lo son los carburos de metales de transición. Este es un problema serio para los catalizadores de la hidrodeseintegración basados en zeolitas, ya que presentan limitaciones en su tamaño de poro, lo que impide la difusión de moléculas complejas (asfaltenos, porfirinas entre otras) dentro de su estructura, por lo cual se requiere desarrollar nuevos materiales que cumplan con las siguientes características: Diámetros de poros entre 10 a 500 Å y una alta estabilidad hidrotérmica a temperaturas cercanas de 700 a 800 °C y con una alta actividad química superficial.

La investigación comprendió la síntesis de los soportes MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2, SBA-15 y la incorporación de un polímero poliacrilonitrilo (PAN), su pirólisis y soportar las fases activas catalíticas a base de carburos (Ni-Mo y Ni-W); también, materiales máxicos NiMoC-50 % de molibdeno, NiWC máxico al 50 % de tungsteno, NiMoC/Al₂O₃ y NiWC/Al₂O₃, y la evaluación catalítica en la reacción de hidrodeseintegración de n-octano, los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X que permitió comprobar que todos los soportes mesoporosos son estables aun cuando son pirolizados a altas temperaturas y son sometidos a procesos de carburación y pruebas de estabilidad hidrotérmica a 800 °C, por fisisorción de nitrógeno líquido para su estudio de propiedades texturales y ver efecto de la incorporación de los metales en los materiales, la microscopía electrónica de transmisión permitió corroborar lo obtenido por difracción de rayos X que se mantiene la estructura de los materiales mesoporosos, los estudios de IR con reflectancia difusa en los soportes permitió saber cuales son los grupos funcionales presentes en los materiales y así relacionar su función en el catalizador, por otro lado la termodesorción programada de NH₃ ayudo a conocer la acidez total de los catalizadores y relacionarla con las propiedades catalíticas de los materiales.

Los resultados obtenidos de la reacción mostraron que el catalizador NiMoC/MCM-41 PAN-P presento una conversión del 48 % y es selectivo a n-butano, mientras que el catalizador NiWC/MCM-41 PAN-P presento una conversión del 55 %, y es selectivo a 2 metilpropano.

ABSTRACT

The hydrocracking catalysts take a special relevance for the processing heavy oils. This has motivated the research of new materials with pore diameter; for example, the aluminium-silicates MCM types, with medium acidity, surface area near to 1000 m²/g and pores diameters in the interval among 35 to 50 Å. They open the possibility best high hydrocarbons, chains more complex molecules. The problem of these materials is their low hydrothermal stability or easy degradation when incorporating to the active species as they are the carbides of transition metals. For example this is a serious problem for the catalysts of the hydrocracking based on zeolites, since they present limitations in their pore size, the diffusion of complex molecules (asphalten, porphyrinas among other) inside their structure, is difficult to development reason why it is required to develop new materials with the following ones characteristics: Pores diameters 10 to 500 Å and a high hydrothermal stability at temperatures of 700 to 800 °C and with a high surface chemical activity.

This work show the synthesis of the MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2, SBA-15 supports and the incorporation of a polyacrylonitrile polymer (PAN), its pyrolysis, supporting the catalytic active phases with of carbides (Ni-Mo and Ni-W) phases; also NiMoC-50 wt % molybdenum, NiWC 50 wt % tungsten unsupported, phases NiMoC/Al₂O₃ and NiWC/Al₂O₃ supported catalyst and the catalytic evaluation in the reaction of n-octane hydrocracking. The materials were characterized by X-Ray Diffraction in order to check that all the mesoporous supports are stable temperatures, treatment after to carburation process and final tests of hydrothermal stability under 800 °C, physisorption of liquid nitrogen for its study textural properties and to see effect of the incorporation of metals in the materials, the transmission electronic microscopy allowed to corroborate that obtained by X-Ray Diffraction the final structure of the mesoporous material. The IR spectrum with diffuse reflectance in the supports allowed knowing which principal funtional groups present in the material and this way relate its activity function present in the catalyst. The termodesorption of NH₃ give us the total acidity of the catalysts and to relate it with the catalytic properties of the materials.

The final results of the reaction showed that the catalytic NiMoC/MCM-41-PAN-P catalyst present a 48% conversion and high selectivity its n-butane, while the catalytic NiWC/MCM-41-PAN-P present a conversion 55 %, and was more is selective to 2 methylpropane.

INTRODUCCIÓN

La industria del petróleo en México ha experimentado un cambio en sus procesos de refinación y petroquímica debido a que las legislaciones ambientales están siendo mas severas en cuanto a la disminución de contaminantes emitidos a la atmósfera y también debido a la mayor proporción de crudos pesados, como el tipo Maya, Altamira y, cuyas características principales se enlistan en la Tabla 1.1, en el futuro cercano, del tipo Ku.Maalob-Zaap. Estos cambios han motivado el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos y el ajuste de algunos procesos, tales como el hidrotratamiento catalítico, un proceso clave para mejorar las propiedades de las corrientes hidrocarbúricas ⁽¹⁾

Tabla 1.1 Calidades típicas de los crudos mexicanos de exportación⁽²⁾

	Crudo Maya	Crudo Istmo	Crudo Olmeca	Crudo Altamira
API	21.0 – 22.0	32.0 - 33.0	38.0 – 39.0	15.0 – 16.5
Viscosidad (SSU 100 °F)	320	60	38	1280 - 1750
Agua y sedimentos (% vol.)	0.5	0.5	0.5	1.0
Azufre (% peso)	3.4	1.8	0.73 - 0.95	5.5 – 6.0
PVR (lb/p ²)	6.0	6.0	6.2	3.0
Punto de Escurrimiento (°F)	-25	-35	-55	32

Dentro de los procesos para la revalorización de las fracciones pesadas la hidrodesintegración catalítica es uno de los procesos que están tomando mayor importancia para transformar productos pesados, de poco valor, en productos más ligeros de mayor valor agregado (figura 1.1)

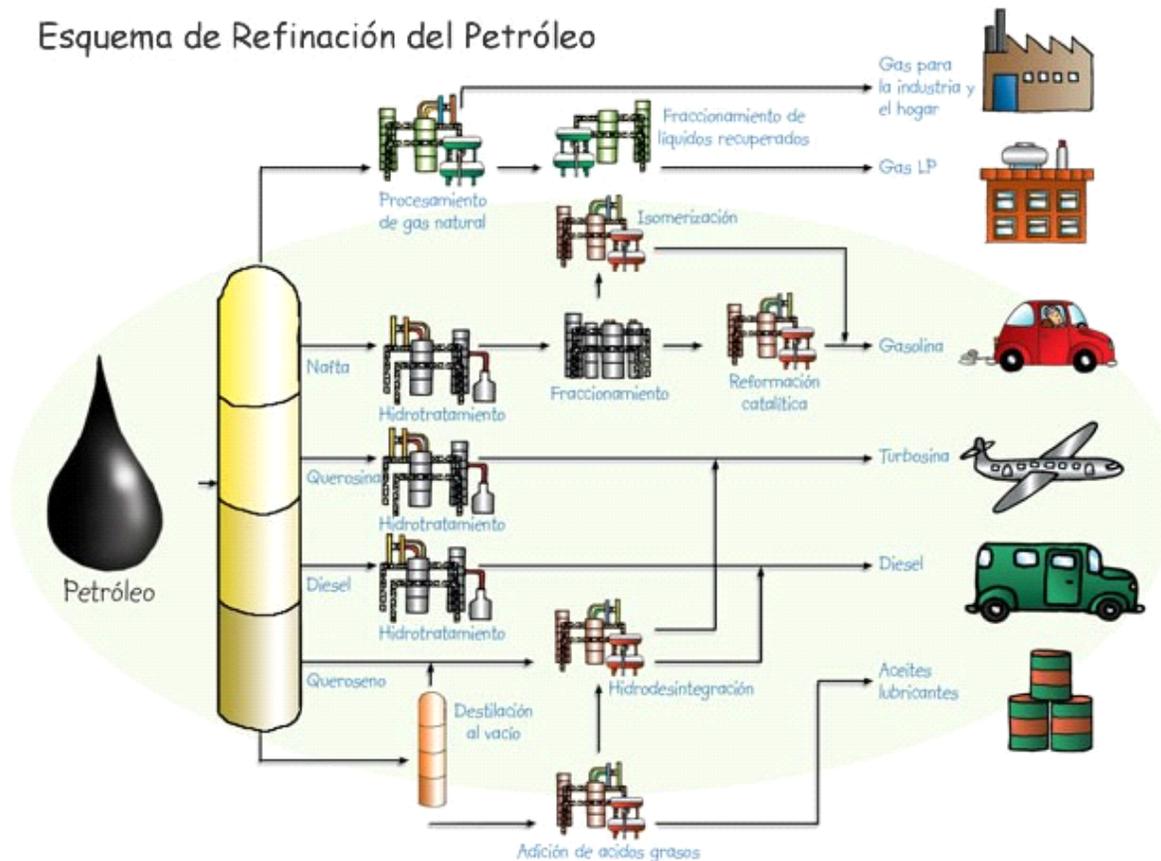


Figura 1.1 Esquema de refinación del petróleo⁽³⁾

La hidrodesintegración de fracciones hidrocarbonadas se conoce desde hace mucho tiempo y ha sido objeto de varias modificaciones industriales, concretamente para el tratamiento de destilados derivados del petróleo. El mejoramiento de las técnicas de hidrodesintegración y las modificaciones de la composición del refinado han vuelto la atención sobre este proceso. Como el craqueo catalítico, la hidrodesintegración convierte las fracciones hidrocarbonadas de alto punto de ebullición y bajo precio en fracciones ligeras revalorizadas. Sin embargo, una diferencia importante es que el hidrógeno permite trabajar a menor temperatura, de manera más selectiva.

En este caso los depósitos de coque y la desactivación de los catalizadores son en menor grado y esto hace la hidrodesintegración sea más flexible, permitiendo tratar cargas

muy diversas: naftas pesadas, queroseno, destilados medios y pesados, cuya calidad es inferior a las cargas de craqueo catalítico (FCC).

El proceso de hidrogenación produce saturados y, predominan las cadenas ramificadas. Estos se pueden revalorizar las fracciones pesadas a gasolina de elevado número de octano, carburantes para reactores y gasóleos de alta calidad⁽⁴⁾. Entre los catalizadores industriales uno de los catalizadores más empleado para este proceso es NiW soportado sobre zeolita Y, comercializado bajo el nombre de S-753 por Shell y este ha sido utilizado en refinerías desde 1983⁽⁵⁾.

La desventaja del uso de zeolitas es la formación de coque por polimerización, envenenamiento de sitios activos por compuestos que contienen nitrógeno y compuestos aromáticos policíclicos, la producción de gases por exceso de craqueo y principalmente la limitación difusional de grandes moléculas en los microporos de la zeolita⁽⁶⁾.

Esto ha motivado la búsqueda de nuevos materiales con diámetro de poro mayor y una acidez adecuada; por ejemplo, los aluminosilicatos mesoporosos tipo MCM son de gran interés en catálisis debido a su diámetro de poro (35 a 50 Å) y su área específica del orden de 1000 m²/g, lo que abre la posibilidad de procesar hidrocarburos pesados⁽⁷⁾. Este tipo de materiales podría aprovecharse como soporte catalítico, a condición de incrementar su resistencia hidrotérmica y mejorar su fácil degradación por efecto de la incorporación de fases activas como son los carburos de metales de transición.

De lo anteriormente expuesto el principal objetivo de esta investigación, presenta el estudio de la estabilidad estructural de los materiales compuestos de silicatos mesoporosos mediante la incorporación de carbón polimérico estructurado sobre la superficie interna de los poros; para ello, se evalúan las propiedades texturales y catalíticas de carburos de metales de transición de molibdeno (Mo), tungsteno (W) y combinaciones bimetálicas con níquel

soportados en los diferentes materiales, con el fin de correlacionar las propiedades estructurales de dichos materiales con las especies activas que participan en la reacción de hidrogenación del n-octano reacción de prueba para evaluar los efectos de los parámetros mencionados sobre la actividad y selectividad.

El presente trabajo pretende contribuir al desarrollo de nuevos materiales a base de carburos de metales de transición como catalizadores de hidrotratamiento y con el fin de correlacionar las propiedades catalíticas con las fases de carburos metálicos depositados sobre varios soportes mesoporosos.

1. ANTECEDENTES

1.1 Aspectos considerados en el desarrollo de un catalizador de hidrogenación

Los catalizadores másicos están formados por la fase activa y tienen un área específica limitada; se preparan por la precipitación de un gel o la simple mezcla de los componentes. En cambio, los catalizadores soportados constan de una fase activa depositada sobre un soporte poroso e inerte y además puede contener otro componente (promotor), la preparación de estos catalizadores soportados se realiza en cuatro etapas que son: *Preparación del soporte, deposición de la fase activa, formación de pastillas y activación* ⁽⁸⁾ (Anexo B).

1.2 Naturaleza de los catalizadores de hidrogenación

La hidrogenación catalítica se efectúa por contacto con catalizadores sólidos, donde pueden intervenir dos tipos diferentes de mecanismos según la naturaleza del catalizador:

Catalizadores hidrogenantes de carácter no ácido (ejemplo: sulfuro de molibdeno o de tungsteno), en este caso la hidrogenación conduce esencialmente a productos de bajo punto de ebullición, de naturaleza y de distribución similar a los productos de craqueo térmico, excepto que son saturados.

Catalizadores hidrogenantes de carácter ácido: Este tipo de catalizadores son bifuncionales, comprendiendo a un componente hidrogenante (Ni, Pt, óxidos de sulfuros de Ni, Co, W, Mo) y a un soporte de carácter ácido (alúmina, sílice-alúmina, tamiz molecular).

Los catalizadores para hidrogenación pueden ser de dos tipos principales: Metal/soporte ácido y Óxidos o sulfuros/soporte ácido.

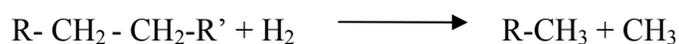
Los soportes utilizados son: generalmente silico-alúminas, alúminas promovidas con halógeno (fluor), o tamices moleculares. Los metales propuestos son metales nobles, (Pt, Ni, Co). Se ha demostrado que este tipo de catalizadores pueden conducir a reacciones de desmetanización en el caso de los productos $C_5/C_6/C_7$.

Los óxidos o sulfuros propuestos son los de molibdeno, tungsteno, níquel y cobalto. El primer catalizador, utilizado industrialmente, fue el IG 6434, cuya composición fue sulfuro de wolframio sobre tierra tratada con $HF^{(9)}$.

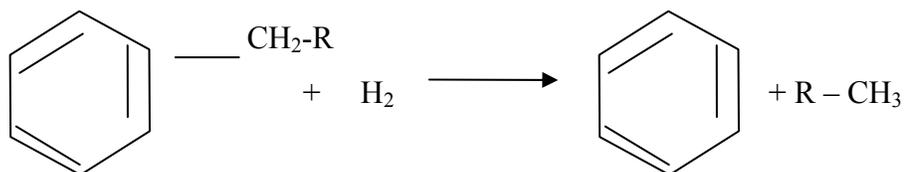
1.3 Reacciones químicas de hidrodeseintegración

Las reacciones de hidrodeseintegración se caracterizan, esencialmente, por la ruptura de un enlace C-C, cuya situación conduce a distinguir tres tipos principales:

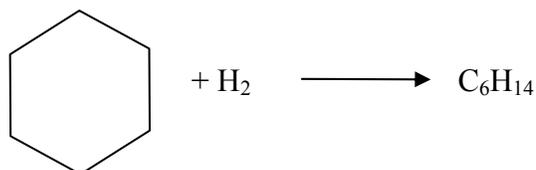
1) Reacciones de hidrodeseintegración simple: ataque del enlace C-C en una cadena



2) Reacciones de hidrogenación: ataque del enlace C-C adyacente a un núcleo.



3) Reacciones de apertura de un ciclo: ataque de C-C en un ciclo.



Las reacciones paralelas más importantes son las de hidrogenación de olefinas y de aromáticos. Las reacciones de hidrodeshidrogenación de los cuerpos sulfurados, nitrogenados y oxigenados pueden ocurrir simultáneamente.

Las reacciones de hidrodeshidrogenación son exotérmicas sin modificación de volumen. Bajo presión de hidrógeno, pueden considerarse todas prácticamente completas (por debajo de 500 °C). Las reacciones de saturación de las olefinas son exotérmicas, igualmente, mientras que las de saturación de aromáticos, son equilibradas. La exotermicidad varía de acuerdo al tipo de reacción, siendo del orden de 12 Kcal/mol o de 0.55 Kcal por litro normal de H₂ consumido. Las reacciones paralelas de saturación son mucho más exotérmicas. Su intervención en los procesos de hidrodeshidrogenación aumenta sensiblemente la exotermicidad global.

Los trabajos relativos a la hidrodeshidrogenación son numerosos y corresponden a diferentes tipos de moléculas, según las condiciones de tratamiento. El craqueo térmico, en atmósfera de hidrógeno, procede por radicales libres y se ha estudiado recientemente bajo la forma particular de la transferencia de hidrógeno⁽¹⁰⁾. El hidrógeno necesario para la hidrodeshidrogenación proviene de la deshidrogenación del donador.

La elección de las condiciones de operación permite orientar, preferentemente las reacciones hacia la producción de los productos deseados. La economía de estos procesos está ligada, principalmente, al precio del hidrógeno y al mercado de los productos. La fuente más indicada para el hidrógeno es el reformado catalítico.

1.4 Hidrodeshidrogenación catalítica.

Numerosas investigaciones del proceso de hidrodeshidrogenación catalítica indican que el catalizador convencional utilizado es fabricado de metales nobles, sulfuros de metales de los grupos VI y VIII) los que generalmente son soportados sobre sílice o alúmina y más recientemente en Al₂O₃- zeolitas⁽¹¹⁻¹³⁾. La transformación de los hidrocarburos involucra

reacciones en sitios desnitrogenantes (hidrogenación y deshidrogenación) y en sitios ácidos (nuevos arreglos, rompimiento), además se involucran pasos de difusión y migración de productos intermedios de reacción, desde sitios hidrogenantes a sitios ácidos⁽¹³⁻¹⁴⁾. Recientes investigaciones reportadas en la literatura han centrado la atención en el modo de la incorporación de las fases activas en zeolitas⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. En particular, la zeolita ultraestable es un soporte para catalizadores de hidrodeseintegración, ya que poseen acidez y alta estabilidad hidrotérmica⁽¹⁵⁾. Como se mencionó anteriormente, la actividad de hidrodeseintegración de los catalizadores soportados sobre zeolitas depende de la hidrogenación/hidrodeseintegración, así como de la función ácida (bifuncional)⁽¹³⁻¹⁴⁾.

Un importante aspecto de los catalizadores de hidrodeseintegración es el uso para las cargas pesadas, no sólo para favorecer una óptima dispersión de los metales sobre su superficie, sino que también facilitan la difusión de la molécula a través de los poros hacia los sitios ácidos donde ocurre el rompimiento⁽¹⁸⁾. Éste es un problema serio para los catalizadores de hidrodeseintegración basados en zeolitas, ya que estas presentan limitaciones por su tamaño de poro, lo que impide la difusión de moléculas complejas (asfáltenos, porfirinas entre otras) dentro de su estructura⁽¹⁹⁾, por lo cual se requiere desarrollar nuevos materiales que cumplan con las siguientes características: Diámetros de poros entre 10 y 700 Å, estructura hidrotérmica estable a temperaturas elevadas (700 a 800°C) y con una acidez y una actividad química superficial⁽²⁰⁻²¹⁾. Esto ha motivado la búsqueda de nuevos materiales, por ejemplo, los aluminosilicatos tipo MCM, cuya acidez es media, área específica alrededor de 1000 m²/g y diámetros de poros en el intervalo entre 35 y 50 Å, los cuales abren la posibilidad de alojar hidrocarburos compuestos de moléculas más complejas⁽²²⁾

Actualmente existen numerosos trabajos sobre hidrodeseintegración catalítica orientados a transformar productos pesados, de poco valor, en productos más ligeros y de mayor volumen. Entre algunas de las investigaciones podemos mencionar las siguientes:

Metta Chareonpanich y col., en 1996⁽²³⁾, investigaron la hidrodeseintegración de 1-butilbenceno, tetralina, difenilmetano, naftaleno, 1-metilnaftaleno, 9,10 dihidroantraceno,

antraceno y fenantraceno a 400, 500, y 600° C y una presión de 5 MPa, utilizando como catalizador Y-zeolita, obtuvieron que a altas temperaturas (600 °C) los hidrocarburos aromáticos de 3 anillos fueron completamente convertidos a BTX (benceno, tolueno, xileno) y aceites ligeros.

K. R. Venkatesh y col., 1996⁽²⁴⁾, estudiaron la hidrodeseintegración e hidroisomerización de alcanos de cadenas largas, n-heptano(n-C₇), n-hexadecano (n-C₁₆), n-dotriacontano(n-C₃₂), polipropileno (PP) y poliestireno (PS) marca Aldrich, F-X was (C₅₈-C₆₄) el cual fue provisto por SASOL, el polietileno (HDPE) de la compañía Polímeros Solvy, utilizando como catalizadores SZOs, SZPt0.5, WSPt0.5, ZrO₂ (óxidos de circonia sulfatados de Ni y W), Los resultados obtenidos para los alcanos de de cadena larga fueron los siguientes: para n-C₁₆, utilizando SZPt 0.5 como catalizador a una T= 160°C y 350 psig H₂ se obtuvieron altas conversiones del orden del 89 % de alcanos de C₄-C₉. En el caso de n-C₃₂ y F-X (C₅₈- C₆₄) se obtuvieron conversiones y selectividades similares a 170° C utilizando el mismo catalizador solo se varió la relación del catalizador en la alimentación. Los productos de la reacción consistieron principalmente en gases y fueron selectivos a isobutanos e isopentanos. Los productos obtenidos para la hidrodeseintegración de HDPE con un catalizador SZO fueron principalmente C₁-C₅, C₆-C₁₂, C₁₃-C₂₀, obteniendo conversiones del orden del 98 %.

Otto. P y col., 1997⁽²⁵⁾, investigaron que el catalizador superárido (HF.BF₃) es altamente efectivo la hidrodeseintegración de aceites bituminosos. Para esta investigación se utilizo un crudo Athabasca extraído del deposito Cold Lake las condiciones empleadas en la reacción fueron de T= 170-190° C y una presión de 500 psi, durante 1 hora.

Weibing Ding y col., en 1997⁽²⁶⁾, estudiaron la hidrodeseintegración del polietileno con catalizadores de silica-alúmina soportados en sulfuros de Ni y Mo, la reacción fue llevada a T= 375°C a una presión de 1000 psig H₂, durante una 1 hora de reacción. Los resultados obtenidos con el catalizador Ni/HSiAl se obtuvieron una alta calidad de los productos, el

catalizador fue resistente al envenenamiento de de compuestos que contiene N y S este catalizador puede ser regenerado con una simple recalcinación.

Kazuyoshi y col., en 1998⁽²⁷⁾, encontraron que los catalizadores de Ni-Y, Pd-Y y Pd-Ni-Y presentan alta actividad en la reacción de hidrodeseintegración de dibenzotiofenos en n-dodecano. La reacción fue llevada a 350 °C durante 1 h bajo presión de H₂ (70 Kg/cm²) en presencia del catalizador (5 g).

Marten T y col., 1998⁽²⁸⁾, investigo los cambios que se producen en la estructura y las propiedades de los catalizadores que afectan a los productos de reacción, para esta investigación se utilizo un crudo Athabasca los catalizadores utilizados en la presente trabajo fue alúmina convencional variando las relación de 0, 15, 20, 25 % de macroporos (MAP) este fue comparado con un catalizador de microporos, La reacción fue llevada a una T= 425°C y una P= 10.5 MPa. Se obtuvo como resultado que trabajar con un catalizador de macroporos mejora la actividad en la reacción de hidrodeseintegración.

B. Egia y col., en 1998⁽²⁹⁾, investigaron las propiedades de los sulfuros de NiMo soportados en HY zeolitas estudiando la hidroconversión de n-decano, encontraron que a una presión moderada de 3 MPa, los catalizadores se desactivan a la primera hora de reacción, los valores de la conversión fueron significativamente altas con HY soportados, las selectividades de los productos no dependieron de la conversión y del rompimiento ocurrido. La muestras de Ni-Mo no presento el efecto de sinergia de la fases de Ni y Mo.

Takaaki y col., en 1999⁽³⁰⁾, estudiaron la hidrodeseintegración de piridina con catalizadores de Ni soportadas en Y-zeolitas la reacción se llevo acabo en un reactor Batch a 386° C de 0-30 minutos bajo una presión de 5 Kg/cm² de 5 MPa obteniendo que la piridina fue craqueado en aromáticos de 1 y 2 anillos por la hidrogenación parcial de los anillos aromáticos. La formación de naftenos indica que los aromáticos de 3 anillos tal como fenantreno no fueron los mejores intermediarios en la hidrodeseintegración de piridina.

Hiromi M y col., 2001⁽³⁰⁾, trabajaron con $FeSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$ y $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ los cuales fueron calcinados en aire a 500 – 800°C y examinados en la hidrodesintegración de compuestos modelos de carbón de difenil éter y difenilmetano bajo una presión de 5 Kg/cm², los productos principales de difenil éter fueron benceno y fenol y del difenilmetano fueron tolueno y benceno. Los catalizadores que mostraron alta actividad en la hidrodesintegración del éter fenil benzil formando como productos principales tolueno y fenol.

Reyes y col., en 2002⁽³²⁾, encontró que los catalizadores de carburos de Ni-Mo y Ni-W básicos y soportados presentaron mejores resultados que el catalizador industrial de NiMo/Al₂O₃ presentando propiedades altamente hidrodesulfurantes e hidrogenantes.

Kazuyuki y col., en el 2004⁽³³⁾, investigaron la correlación de los parámetros estructurales y la reactividad de dos crudos, uno artificial una mezcla (Arabia ligero/Marlim Brazilian) y uno natural de Indonesia, utilizando como catalizador una zeolita tipo Y (JRC-Z-HY4.8) encontraron que el aumentar la temperatura o realizar una serie combinaciones de pretratamientos más del 60 % de asfáltenos contenidos en dichos crudos pueden ser convertidos en fracciones ligeras.

Assis y col., en 2004⁽³⁴⁾, estudiaron la hidrodesintegración de cúmeno en presencia y ausencia de quinolina con un catalizador de NiMo/ Al-MCM-41 los resultados obtenidos en ambas condiciones, indicaron que estos catalizadores son muy resistentes al envenenamiento por componente básicos del nitrógeno.

Hong Yang y col. en 2004⁽³⁵⁾, Estudiaron efecto de Pt en diferentes soportes: mordenita, arcilla pilareada, arcilla desaluminizada y en Al-MCM-41 en destilados medios derivado de un crudo de Canadá. Los resultados mostraron que debido a su estructura microporosa y a su acidez el catalizador de Pt soportado en mordenita da un alto rendimiento de naftas, la arcilla desaluminizada mostró una alta actividad de hidrogenación y rendimiento del diesel pero la desventaja de su utilización es que requieren temperatura altas de activación, por otro lado ellos observaron que los catalizadores de Al-MCM-41 y arcilla pilareada

presentaron los mejores resultados en la reacción mostrando conversiones elevadas en aromáticos, a una temperatura razonable y conversiones del 30 %.

Martial Roussel y col., en 2005⁽³⁶⁾, encontraron que el catalizador sulfuro de NiW/Silica-alúmina en una reacción de n-decano, ocurre a través de dos reacciones: Una transformación bifuncional y un rompimiento directo. La hidrodeseintegración bifuncional ocurre paso por paso, los productos de la reacción principal son isómeros ramificados los cuales son transformados muy lentamente en isómeros multiramificados en productos de rompimiento. El estudio cinético confirma que las condiciones de operación para el n-decano ocurre a través de un mecanismo clásico. Las mediciones del orden cinético confirmaron también que los sitios activos para el rompimiento directo del n-decano son expuestos en los átomos de W.

Roberto Galiasso y col., en 2005⁽³⁷⁾, estudiaron los efectos de desactivación del catalizador de NiMo/Al₂O₃ durante el funcionamiento de un reactor de lecho fluidizado para la hidrodeseintegración de residuos pesados. Este estudio demostró la formación de una capa externa e interna de coque dentro del catalizador, esta capa aumentaba conforme se elevaba la temperatura de reacción, la caracterización indicó que la capa externa que se forma es permeable y esta compuesta principalmente de carbón pre-grafítico. El coque micro heterogéneo inicialmente depositado dentro de las pastillas en los que los micro-poros reduce la estructura del mesoporo, disminuyendo todas las velocidades de reacción, cuando se siguió amontonando el coque empezó a aumentar el contenido de metales y la capa externa es menos permeable y no permite la difusión líquida de los reactantes por lo que la conversión y la selectividad fueron seriamente afectadas el rendimiento de catalizador fue mucho menor.

Je Sik Jung, y col., en 2005⁽³⁸⁾, investigaron que cuando las zeolitas MFI son tratadas en un medio alcali, induce la disolución de la alúmina y la pared del poro. Las zeolitas alcalis MFI, mostraron diferentes comportamientos catalíticos de la zeolita original MFI: la conversión decrece con la pérdida de sitios ácidos fuertes y la reducción del tiempo de residencia. La selectividad total para el alqueno no fue variada en gran parte debido a las

ocurrencias simultáneas de craqueo adicional y la oligomerización de productos de craqueo. El número de sitios ácidos fue el factor predominante en la conversión pero los mesoporos también influyeron en la selectividad hacia el propeno, debido a su elusión rápida de las partículas zeolíticas.

J. C. Yori y col., en el 2005⁽³⁹⁾, compararon la utilización del Ni y el Pt como promotores de los SO_4^{2-} - ZrO_2 en la hidroisomerización y craqueo de n-octano, encontraron que la adición del Ni decrece la actividad ácida del soporte e incremento la selectividad principalmente a isoparafinas. Y que el platino no modifico la selectividad solo proveo estabilidad al catalizador.

J. P. Marques y col., 2005⁽⁴⁰⁾, estudiaron el craqueo de n-heptano a 450 C con zeolitas HBEA desaluminizadas, por tres métodos diferentes: vapor, con HCl y con hexafluorosilicato, observaron que con muestras desaluminizadas los productos principales de la reacción eran C_3 y alquenos de C_4 y alcanos (iso/n >1) que sugiere un proceso de isomerización-craqueo con la participación de mecanismo de la cadena de carbocatión. También encontraron que la desaluminización causa una disminución de la actividad catalítica y que hay una relación linear y el cuadrado de la concentración ácida proteica del sitio que lleva a un craqueo fuerte. Observaron la formación de pequeñas cantidades de metano, etileno, y de etano que indicaron una participación del proceso protolítico en la hidrodeseintegración del n-heptano.

Shuangqin y col., en 2005⁽⁴¹⁾, investigaron la hidrodeseintegración del n-decano del sulfuro de NiW como fase activa soportado en un material AISBA-15, encontraron que este catalizador es más activo y selectivo hacia productos de isomerización que el catalizador comercial de silica-alúmina.

1.5 Poliacrilonitrilo (PAN)

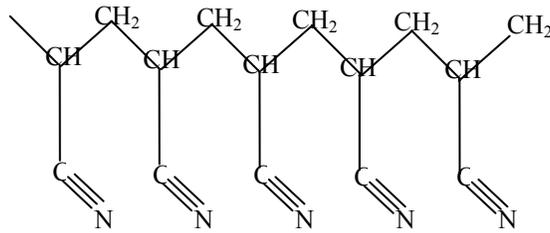
Dentro de los materiales poliméricos el PAN es uno de los polímeros de gran interés ya que es precursor de fibras de carbono y además a las propiedades semiconductoras, alta estabilidad térmica que presenta.

En investigaciones realizadas, se encontró que el poliacrilonitrilo puede ser sintetizado de 2 maneras:

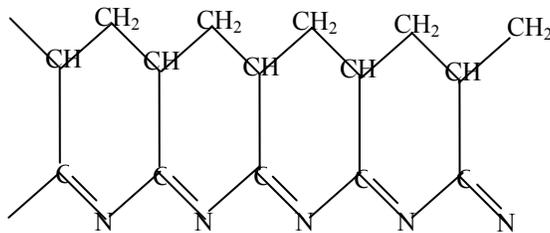
- 1) Por el tratamiento a altas temperaturas y en ausencia de aire del producto de la polimerización del cianoacetileno⁽⁴²⁾.
- 2) Por el tratamiento térmico de la polimerización del acrilonitrilo. En este caso existen dos rutas de preparación: Con el polímero previamente oxidado o sin preoxidación⁽⁴³⁻⁴⁴⁾.

La actividad deshidrogenante del PAN pirolizado se ha relacionado con sus propiedades semiconductoras y de resonancia del spin electrónico desarrollados por el compuesto orgánico en ese estado, y también se relacionó con la estructura de anillos condensados del tipo piridínico; además que el poliacrilonitrilo pirolizado al ser reducido forma una estructura estable, la cual se oxida con aire y forma agua, misma que regenera al catalizador. El mecanismo catalítico que se este llevando a cabo posiblemente es por sistemas orgánicos redox sin desactivación en atmósfera oxidante⁽⁴⁵⁾.

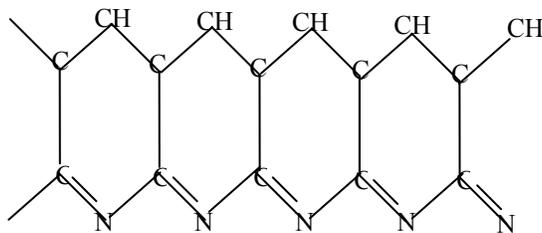
En base a estudios de espectroscopia de infrarrojo se ha podido proponer la estructura aromática del poliacrilonitrilo (PAN), dichos estudios indican que durante el tratamiento térmico del PAN se efectúan reacciones de deshidrogenación y ciclización como se muestra en la figura 1.2. Esto se comprobó por la disminución de la intensidad de la banda de absorción de IR correspondiente al grupo $C\equiv N$ (2245cm^{-1}) y la aparición de una nueva banda que corresponde $C=N$ (1597cm^{-1})^(42,46)



I) Estructura del poliacrilonitrilo



II) Estructura del PAN después de la preoxidación



III) Estructura del PAN después de la pirolisis

Figura 1.2 Cambios en el poliacrilonitrilo (PAN) durante la pirolisis⁽⁴⁷⁾.

1.6 Carburos de metales de transición

Los carburos de metales de transición son compuestos intersticiales: los átomos de carbono o nitrógeno se incorporan dentro de la red cristalográfica del metal. Adoptan estructuras cristalográficas simples, los átomos metálicos (esferas blancas), forman una estructura cúbica centrada (cfc), hexagonal compacta (hc) y hexagonal simple (hex). El elemento no metálico, el carbono (esferas negras), se insertan dentro de los espacios intersticiales existentes entre los átomos metálicos: sitios octaédricos dentro de las estructuras cfc y hc y sitios tetraédricos dentro de las estructuras hexagonal⁽⁴⁸⁾. Ver figura 1.3

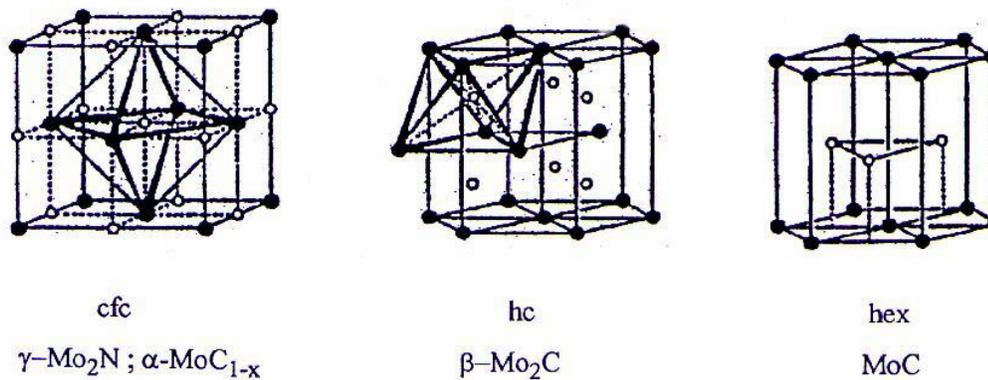


Figura 1.3 Estructuras cristalográficas de nitruros y carburos de metales de transición⁽⁴⁸⁾

En estudios más recientes *Xiao T .C, Green M y col, 2001⁽⁴⁹⁾*, sintetizaron carburos bimetalico de CoMo a partir del nitrato de cobalto y etanol, utilizando el método de Volpe y Bourdard variando la relación atómica, los cuales fueron probados en la hidrogenación de piridina, encontrando que la estabilidad de los carburos en la reacción van de $Co_{0.2}Mo_{0.8}C_x$, $Co_{0.33}Mo_{0.67}C_x$, $Co_{0.4}Mo_{0.6}C_x$, $Co_{0.5}Mo_{0.5}C_x$, siendo el más estable $CoMoC_x$. En la tabla 1.2 se presentan las condiciones utilizadas y los resultados de investigaciones previas durante la preparación de carburos de molibdeno, tungsteno, cobalto.

Tabla 1.2. Condiciones de experimentación utilizadas en otras investigaciones para la preparación de carburos de molibdeno, tungsteno, cobalto⁽⁴⁹⁻⁵⁰⁾.

Oxido precursor	Mezcla de carburización	Temperatura de carburización (°K)	Rampa de calentamiento (°K/m)	Área específica (m ² /g)	Referencia
CoMo	C ₄ H ₆	1073-1273	278.5	5-15.5	Lobos y col., 2001
CoW	C ₂ H ₆	583-666	1	15.5-23.7	Xiao y col., 2001

Las propiedades catalíticas de los carburos están condicionadas por sus formas estructurales y su estequiometría.

En la investigación de nuevos materiales catalíticos se ha despertado un especial interés en la preparación de compuestos cerámicos como carburos de metales de transición con áreas específicas altas⁽⁵¹⁾. Estos materiales poseen resistencia mecánica, y actividades catalíticas elevadas para su aplicación en procesos de hidrot ratamiento. Dentro de este tipo de nuevos materiales, los sólidos más estudiados son los carburos de molibdeno y tungsteno por sus actividades similares a un catalizador comercial de NiMo/Al₂O₃ en reacciones de hidrot ratamiento especialmente en la Hidrodesnitrogenación (HDN)⁽⁵²⁾ inclusive para reacciones de hidrogenación de CO⁽⁵³⁾.

1.7 Materiales Mesoporosos tipo MCM's

El 1992 fue descubierta una familia de materiales mesoporosos por investigadores de Mobil Oil Co⁽²⁰⁻²¹⁾, Estos han sido agrupados en cuatro categorías principales, como se muestra en la figura 1.4⁽⁵⁴⁾ dos de ellas han sido identificadas como térmicamente estables; la MCM-41 con una estructura hexagonal y una estructura de poro unidimensional y la MCM-48 la cual presenta una estructura cúbica con un sistema de poros tridimensional. Las otras dos fases, por ejemplo, la MCM-50 laminar y el octámero orgánico molecular (especie compuesta de sílica surfactante), son inestables⁽⁵⁵⁾.

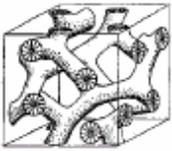
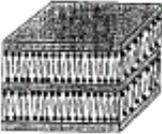
			
MCM-41 (hexagonal)	MCM-48 (cúbica)	MCM-50 (laminar)	MCM (Octaedro Cúbico)

Figura 1.4 .Formación de fases del sistema surfactante (CTAB o CTAM)/SiO₂/H₂O⁽⁵⁵⁾.

Inagaki y col.⁽⁵⁶⁻⁵⁷⁾, utilizaron un método muy diferente, donde los materiales mesoporosos fueron preparados de una capa formada de sílica de sodio y catión surfactante CTA mediante un proceso de intercambio de iones seguido por un tratamiento hidrotérmico. Subsecuentemente, se demostró que los materiales mesoporosos también pueden ser obtenidos utilizando un copolímero anfílico en bloque⁽⁵⁸⁻⁶³⁾. Recientemente, han sido reportadas mesofases híbridas orgánicas-inorgánicas utilizando 1,2 bis-(trimetoxisilil)etano y cloruro de octadecil-trimetil-amonio⁽⁶⁴⁾. Entre las diferentes metodologías reportadas para la síntesis de materiales mesoporosos, la síntesis de la compañía Mobil es de las más importantes, por ejemplo, el tipo M41S, es la más popular⁽¹⁹⁻²⁰⁾.

La topología de poro único y su alta área específica de estas mesofases las identifica como sólidos porosos excepcionales. Dos de las formas cristalinas de la familia M41S (MCM-41 hexagonal y MCM-48 cúbica), han atraído considerable por su posible aplicación industrial, así como interés científico en los desafíos propuestos estrategia de síntesis, condiciones de procesamiento, y métodos de caracterización. Es debido a esto que una gran cantidad de esfuerzos se han enfocado directamente hacia el desarrollo de varios aspectos de la MCM-41 para su uso comercial. Recientemente varios grupos de investigación han reportado^(58,65-68) métodos alternativos de preparación de materiales mesoporosos que cristalizan en MCM-41 o estructuras tipo MCM-41. La tabla 1.3 presenta varias mesofases de sílica obtenidas con base en las metodologías anteriormente mencionadas

Tabla 1.3 Propiedades físicas de varios materiales silico-mesoporosos

		Datos Estructurales		Tamaño de poro principal (nm)	
Muestra	Referencia	Dimensionalidad, sistema de cristal, y grupo espacial	Dimensión de celda unitaria (nm)	Reportada	Modelo (SB)
MCM-41	Beck y col. ⁽⁶⁹⁾	2D hexagonal (P6 mm)	a = 4.04	3.70	3.25
MCM-48	Beck y col. ⁽⁶⁹⁾	Cúbica (Ia3d)	a = 8.08	3.49	3.50
FSM-16	Inagaki y col. ⁽⁵⁷⁾	2D hexagonal (P6mm)	a = 4.38	2.80	3.52
SBA-1	Huo y col. ⁽⁶⁵⁾	Cúbica (Pm3n)	a = 7.92	2.00	3.05
SBA-2	Huo y col. ⁽⁷⁰⁾	3D hexagonal (P6 ₃ /mmc)	a = 5.40 c = 8.70	2.22	3.41
SBA-3	Huo y col. ⁽⁶⁵⁾	2D hexagonal (P6 mm)	a = 4.75	2.77	3.48
SBA-8	Zhao y col. ⁽⁷¹⁾	2D rectangular (cmm)	a = 7.57 b = 4.92	1.87	2.98
SBA-11	Zhao y col. ⁽⁵⁹⁾	Cúbica (Pm3n)	a = 10.64	2.50	3.60
SBA-12	Zhao y col. ⁽⁵⁹⁾	3D hexagonal (P6 ₃ /mmc)	a = 5.40 c = 8.70	3.10	4.09
SBA-14	Zhao y col. ⁽⁵⁹⁾	Cubic (Pm3n)	a = 4.47	2.40	3.46
SBA-15	Lukens y col. ⁽⁷²⁾	2D hexagonal (P6mm)	a = 11.6	7.80	8.73
HMM ^b	Inagaki y col. ⁽⁶⁴⁾	2D hexagonal (P6 mm)	5.70	3.10	3.85
HMM ^b	Inagaki y col. ⁽⁶⁴⁾	3D hexagonal (P6 ₃ mmc)	a = 8.86 c = 5.54	2.70	3.58
MSU-1	Bagshaw y col. ⁽⁶²⁾	Hexagonal (desordenada)	a = 4.73	3.10	3.60
MSU-2	Bagshaw y col. ⁽⁶²⁾	Hexagonal (desordenada)	a = 7.16	3.50	-
MSU-3	Bagshaw y col. ⁽⁶²⁾	Hexagonal (desordenada)	a = 7.04	5.30	-
MSU-V	Tanev y col. ⁽⁷³⁾	Laminar ^d	a = 3.87	c-	-
MSU-G	Kim y col. ⁽⁷⁴⁾	Laminar ^d	a = 6.54	3.20	3.61
KIT-1	Ryoo y col. ⁽⁷⁵⁾	Hexagonal (desordenada)	a = 4.80	3.52	3.89
CMK-1 ^e	Ryoo y col. ⁽⁷⁶⁾	Cúbica (14,32)	a = 8.33	3.00	3.84

En 1998 fue reportado el primer material mesoporoso con estructura hexagonal, arreglo 2D el cual podía ser fácilmente sintetizado utilizando un copolímero de tri-bloque y surfactantes oligoméricos con bloques de óxido de polietileno (EO_n)⁽⁷⁷⁻⁷⁸⁾, este material fue llamado SBA-15, inicialmente se pensaba que exhibía canales de poros desconectados siendo similares a la MCM-41 pero con poros más largos y paredes de poro gruesa y estabilidad hidrotérmica superior a la MCM-41. Sin embargo estudios posteriores revelaron que el SBA-15 presentaba orden y que están conectados los canales a través de poros complementarios (microporos y pequeños mesoporos) en la pared de poro silíceo. La síntesis del SBA-15 es viable ya que se pueden utilizar fuentes de sílice muy baratas como silicato de sodio⁽⁷⁹⁻⁸¹⁾.

1.8 Aplicaciones de los Materiales Mesoporosos.

Los materiales mesoporosos actualmente son de gran interés por las propiedades que presentan: Alta área específica, la forma de poro bien definido, la estrecha distribución del tamaño de poro, el gran volumen de poro y tamaño de poro templable, en conjunto con la alta estabilidad térmica, hidrotérmica, química alta área específica y forma de poro bien definido conducen a estos materiales a un número importante de aplicaciones como adsorción y separación de moléculas complejas. Otros desarrollos y aplicaciones incluyen la separación de moléculas muy voluminosas⁽⁸²⁾, membranas⁽⁸³⁻⁸⁵⁾, cromatografía⁽⁸⁶⁻⁸⁹⁾, materiales de transferencia de electrones⁽⁹⁰⁾ así como la adsorción de metano⁽⁹¹⁾ y de hidrógeno⁽⁹²⁾.

1.9 Estabilidad de Materiales MCM's

La baja estabilidad hidrotérmica de los materiales mesoporosos es debida a la hidrólisis de la red de sílice, por lo que las estructuras de MCM-41 y MCM-48 se colapsan durante el proceso de pelletización con presiones de casi 1000 Kg/cm-1⁽⁹³⁻⁹⁵⁾. La estabilidad hidrotérmica y mecánica puede ser mejorada disminuyendo la concentración de grupos silanoles de la red, usando técnicas de silación post-síntesis⁽⁹³⁾. La adición de sales durante la síntesis también ha resultado en un mejoramiento de la estabilidad hidrotérmica⁽⁹⁵⁾.

Varios métodos han sido propuestos para el mejoramiento de la estabilidad hidrotérmica del material MCM-41, p.ej., sales inorgánicas y orgánicas fueron añadidas al gel de síntesis o durante la reacción de la síntesis hidrotérmica,⁽⁹⁶⁻⁹⁸⁾. También se ha incorporado aluminio en la red de sílice con el fin de mejorar la estabilidad hidrotérmica⁽⁹⁹⁾. La incorporación de Al y metales de transición dentro de la red de sílice ha sido considerado también como un medio para incrementar la acidez, la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica de los tamices moleculares mesoporosos a base de sílice⁽¹⁰⁰⁻¹⁰¹⁾. Sin embargo, los métodos de incorporación de los precursores de los elementos de transición en el gel silicato-surfactante precursor dependen de las condiciones de síntesis específicas dependiendo de la estructura respectiva a ser sintetizada. Además la síntesis fue acompañada por un severo decremento del orden estructural conforme el contenido de metal se incrementa.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo, se describe la metodología empleada en la preparación y caracterización de los catalizadores a base de carburos de metales de transición (NiMo y NiW) en los diferentes soportes pirolizados con poliacrilonitrilo (MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2 y SBA-15), así como en Al_2O_3 y máxicos, y la evaluación catalítica para la reacción de hidrodésintegración catalítica de n-octano. Ver figura 2.1

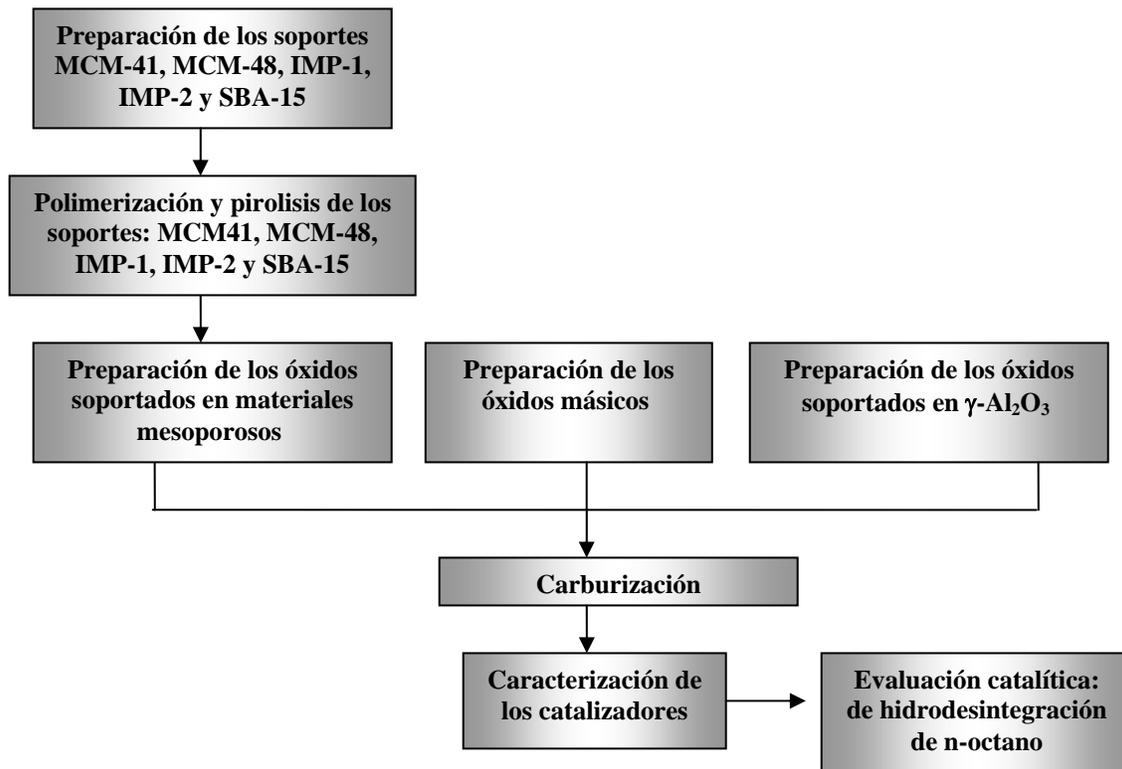


Figura 2.1 Diagrama de flujo general de experimentación.

2.1 Preparación de los soportes: MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2.

La síntesis de los soportes se realizó de la siguiente manera:

El bromuro de cetil-trimetil-amonio (CTAB) y el hidróxido de amonio NH_4OH se adicionaron en agua desionizada con agitación a temperatura ambiente, los cuales se pesaron previamente de acuerdo a la relación molar usada en la síntesis; el tiempo de agitación varió de 20 a 45 min, posteriormente, se agregó a la mezcla, la fuente de sílice tetraetilortosilicato (TEOS), manteniendo el tiempo de agitación por 40-60 min.

Al término del tiempo de agitación se filtró y se secó a 60-80 °C. Posteriormente se secaron a 60°C por 24 h en una estufa de secado a vacío. Enseguida el material fue calcinado a altas temperaturas, con flujo de nitrógeno seguido de aire a 530-550 °C por 8 h, en un horno de calcinación con control automático. La calcinación a altas temperaturas en flujo de aire permite la combustión completa del agente estructurante orgánico CTAB (figura 2.2). Este procedimiento se llevó a cabo por el método reportado por Terrés y col.,⁽¹⁰²⁾ y fue el mismo para el resto de los materiales, solo se cambió la cantidad de co-solvente, con la relación molar siguiente: 1 CTAB: 2.436 TEOS: 13.1 NH_4OH : 423 H_2O .

Los reactivos que se utilizaron en la síntesis de los soportes fueron los siguientes: bromuro de cetil-trimetil-amonio ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$, marca Aldrich, 99% de pureza o CTAB como tensoactivo, treta-etil-orto-silicato ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$; Aldrich 99.9% de pureza) o TEOS como fuente de silicio, hidróxido de amonio (NH_4OH ; Aldrich, 28% de NH_3 en H_2O), Alcohol etílico o Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; Aldrich, 99.5%), Acetona (CH_3COCH_3 ; Aldrich, 99.9%) agua desionizada.

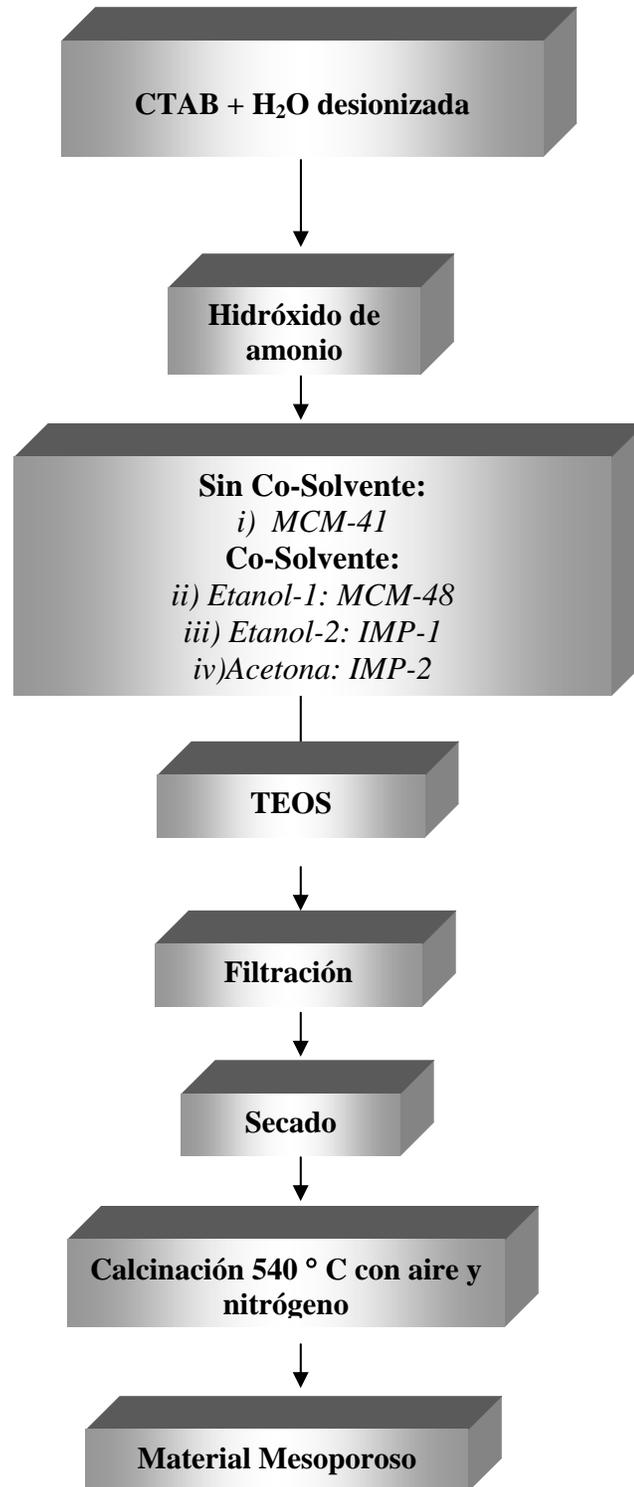


Figura 2.2 Diagrama de flujo de preparación de los diferentes silicatos: MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2.

2.2 Preparación del soporte: SBA-15.

EL Co-polimero tri-bloque pluronic EO₂₀ PO₇₀ EO₂₀ (F-123) fue agregado al agua desionizada con agitación a temperatura ambiente hasta que la solución se disuelve completamente, se le adiciona HCl con agitación por espacio de 3 horas, y finalmente se le adiciona la fuente de sílice (TEOS) a la solución con agitación. La composición molar del gel final fue de: 1 TEOS : 1.34 HCl : F-123 : 115 H₂O.

Al término del tiempo de agitación de la mezcla, se seca 60-80 °C por 24 h en una estufa de secado a vacío. Enseguida el material fue calcinado a altas temperaturas, con flujo de aire a 50-550 °C por 8 h, en un horno de calcinación con control automático de temperatura. Esto permite la combustión completa del agente estructurante orgánico F-123 y se produce el material mesoporoso deseado (figura 2.3). Este procedimiento se llevó a cabo por el método reportado por Yamada y col⁽¹⁰³⁾

Los reactivos que se utilizaron en la síntesis del SBA-15, fueron los siguientes: F- 123 (pluronic EO₂₀ PO₇₀ EO₂₀), treta-etil-orto-silicato (TEOS marca Aldrich), ácido clorhídrico (HCl), agua desionizada. La síntesis de los soportes se realizó de la siguiente manera:

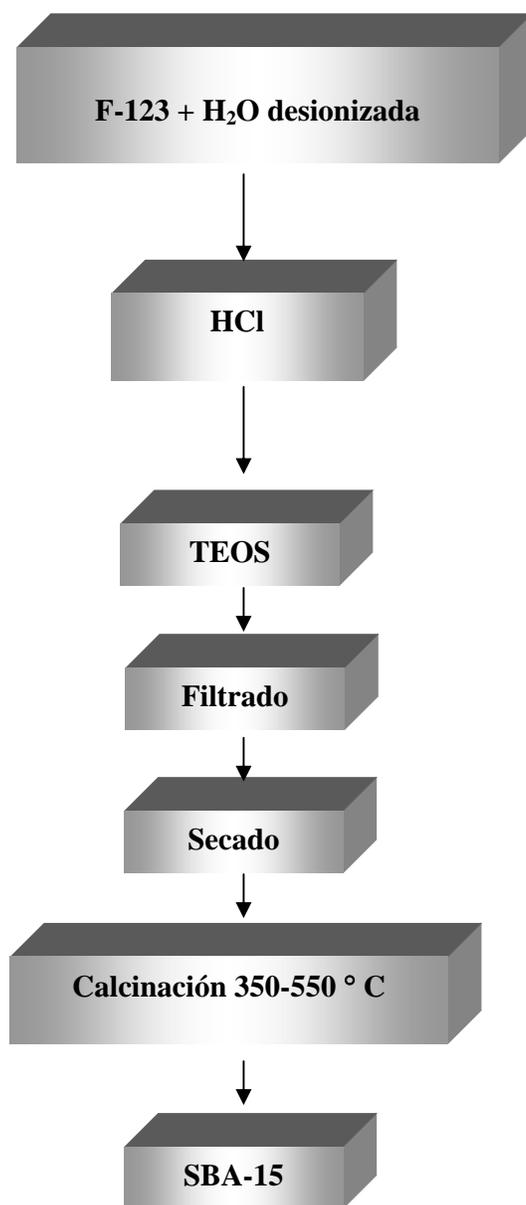


Figura 2.3 Diagrama de flujo de preparación del soporte SBA-15

2.3 Técnica de polimerización de Acrilonitrilo sobre los diferentes soportes mesoporosos.

Se pesa la cantidad de soporte previamente secado a 110 °C durante 2 horas, luego se deja enfriar, se coloca en un matraz y se adiciona el iniciador y el acrilonitrilo, operándose en una atmósfera inerte, inmediatamente después el sistema es sumergido en un baño térmico y se somete a calentamiento. Se registra una explosión más o menos violenta, aunado a la solidificación de la mezcla de reacción. Posteriormente a la eliminación de los remanentes de monómero, el polvo amarillento formado se seca en una estufa al vacío por 24 horas.

El poliacrilonitrilo fue sintetizado por polimerización en masa utilizando como iniciador el peroxido de benzoilo. Los materiales utilizados durante esta etapa son: nitrógeno, acrilonitrilo grado industrial, peroxido de benzoilo⁽¹⁰⁴⁾.

2.4 Pirólisis del poliacrilonitrilo (PAN)/soporte.

La técnica de pirólisis para los materiales es la siguiente: Una cantidad conocida de muestra se carga al reactor tubular en un horno programable. (Figura 2.4)

Para la carbonización del PAN en el tratamiento preoxidativo se estableció un flujo de aire de 2 l/h. En caso contrario, la atmósfera fue un gas inerte (N₂). Se procedió a efectuar un lento calentamiento de 1°C/min hasta 230 °C, manteniéndose así por 3 horas.

Para realizar la activación (pirólisis) se cambió el flujo de aire por nitrógeno y se llevó hasta 450 °C, el flujo manejado es el mismo y se mantiene así por 4 h. Finalmente las muestras son estabilizadas a 750 y 1000 °C en atmósfera inerte⁽¹⁰⁴⁾.



Figura 2.4 Horno tubular empleado para la pirolisis de los materiales mesoporosos.

2.5 Impregnación de los Soportes: MCM41, MCM-48, IMP-1, IMP-2 y SBA-15 con PAN

Una vez pirolizado el material mesoestructurado se prosiguió a impregnar los metales de transición de Ni, Mo y W utilizando como sales precursoras: el nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich chemical Co., 99.97% pureza), heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich chemical Co., 99.97% pureza), metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$, (Aldrich chemical Co., 99.97% pureza), mediante la técnica de humedad incipiente al vacío. Una vez impregnadas las sales se secaron a 120 °C durante 24 horas y se calcinaron en una atmósfera de nitrógeno a 550 °C. Para los materiales máxicos con fósforo se utiliza la misma técnica de preparación, adicionando el fosfato de amonio con una relación del 2 % respecto a las soluciones de metales para obtener los óxidos precursores soportados correspondientes, de acuerdo a la serie y soporte a preparar.

2.6 Preparación de los óxidos no soportados

Para la preparación de los catalizadores no soportados, se prepararon los óxidos precursores de NiMoO₄ y NiWO₄ al 50 % en peso del metal. Las sales utilizadas son: nitrato níquel, Ni(NO₃)₂.6H₂O, heptamolibdato de amonio (NH₄)₆MoO₂₄.4H₂O. (Aldrich Chemical Co., 99.97% pureza) y metatungstato de amonio (NH₄)₆W₁₂O₃₉.H₂O (Aldrich Chemical Co., 99.99% pureza). Las cuales se homogenizan de acuerdo al óxido que se quiera preparar, la mezcla se seca a 120°C durante 24 h, para posteriormente calcinar a 500°C y así obtener los óxidos de NiMoO₄ y NiWO₄. Para los materiales máxicos con fósforo se utiliza la misma técnica de preparación solo que se adiciona el fosfato de amonio con una relación del 2 % a la solución de metales a impregnar.

2.7 Preparación de los óxidos soportados en γ -Al₂O₃

Los óxidos de NiMo y NiW soportados se prepararon con las siguientes relaciones atómicas (Ni/Ni+M) = 0.3 y 0.5, se utilizó como soporte γ -Al₂O₃ de marca comercial Criterion (HDS-281). Los metales se impregnaron al soporte mediante la técnica de esparado en un sistema de rocío. Se solubilizaron las sales mediante una solución amoniacal (NH₄OH-H₂O), con la sal del metal a impregnar en la concentración deseada. Las sales utilizadas para la impregnación fueron las mencionadas anteriormente. Después de la impregnación, los materiales se secaron desde 110 °C para ser calcinados hasta 500 °C. Para los materiales soportados con fósforo se utilizó la misma técnica de preparación solo que se adicionó el fosfato de amonio con una relación del 2 % a los solución de metales.

Los óxidos precursores de metales de transición se colocaron en un reactor de cuarzo con un lecho empacado de 1/2" de diámetro y 30 cm de longitud. El reactor cuenta con válvulas de teflón de manera que se permite el aislamiento de la muestra al final de la reacción, evitando su reducción por el contacto directo con el aire, lo cual es importante debido a que estos materiales son altamente pirofóricos. El reactor fue colocado dentro de un

horno tubular horizontal (marca Thermolyne, modelo 21100), con un termopar de chromelalumel conectado a un controlador de temperatura programable, el cual monitorea la temperatura del horno y, mediante rampas de calentamiento (dependiendo del metal a preparar), se redujeron en una atmósfera de CH_4/H_2 a flujos variados hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo el flujo a la temperatura final por 1 hora⁽¹⁰⁵⁾.

El carburo fue enfriado a temperatura ambiente, para ser pasivado en una mezcla de Ar/O_2 (1% de oxígeno) evitando la oxidación en masa del catalizador preparado. El flujo de los gases fue controlado por válvulas de aguja, y la velocidad de flujo fue controlada por un medidor de burbuja como se muestra en la figura 2.5.



Figura 2.5 Planta de síntesis de carburos

2.8 Pruebas de estabilidad hidrotérmica.

Como una prueba más de caracterización de las muestras sintetizadas, se estudiara el efecto de los materiales en una prueba de estabilidad hidrotérmica. El sistema de evaluación consiste en un horno tubular horizontal provisto de un tubo de cuarzo, donde mediante un sistema de control de suministro de gas al reactor de cuarzo horizontal equipado con un sistema de calentamiento (horno). El soporte se colocó dentro del reactor y se le hizo pasar un flujo 6 l/h 100 % de vapor de agua a una temperatura de 800 °C, durante 3 horas, (figura 2.6), posteriormente se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y se caracterizó el soporte MCM-41-PAN-P por Difracción de Rayos X .



Figura 2.6 Planta de pruebas de estabilidad hidrotérmica

2.9 Caracterización del catalizador

La caracterización de las propiedades de los catalizadores es muy importante para el diseño y manufactura a escala industrial así como para la optimización de los procesos catalíticos industriales. El propósito principal consiste en entender la interrelación entre la selectividad del catalizador con sus propiedades físicas y químicas.

Las técnicas de caracterización que se utilizaran en la evaluación de las propiedades de estos sólidos catalíticos son:

- ⊗ Difracción de Rayos-X (DRX)
- ⊗ Fisisorción de nitrógeno (BET)
- ⊗ Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- ⊗ Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
- ⊗ Espectroscopia de infrarrojo con reflectancia difusa DRIFTS
- ⊗ Análisis termogravimétrico
- ⊗ Termodesorción programada de NH₃

2.9.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

Esta técnica se utilizó para caracterizar e identificar las fases cristalinas presentes tanto en los soportes, así como en los catalizadores de carburos de metales de transición soportados en los diferentes soportes. Se empleó el método de polvos, reduciendo el tamaño de las partículas del material mediante molienda en un matraz de ágata. Se colocaron 0.250 g del material en el portamuestra a partir de una fuente de excitación de Rayos-X de Cu K α_1 (1.5406 Å) a 35 kV y 25 miliamperes, se hace incidir un haz de Rayos-X sobre la muestra con un intervalo de 4.5 segundos y una velocidad de barrido de 0.03° por minuto en la escala de θ . Para ello se utilizó un Difractómetro marca BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE.

El software del equipo cuenta con un banco de datos de las fichas de referencia de la Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS), que es un archivo que contiene

alrededor de 16,000. Los difractogramas obtenidos se compararon con las fichas estándar para la determinación de la fase activa presente.

2.9.2 Análisis Textural (BET y BJH)

Esta técnica se utilizó para determinar las propiedades texturales de nuestro sólido catalítico: para la medida de la porosidad (área específica, volumen de poro, distribución de diámetros de Vporo). Los análisis fueron realizados en un equipo automatizado QUANTA CHROME, modelo AUTOSORB-1. Los materiales a analizar fueron previamente sometidos a un tratamiento de secado a 300 °C por 3 horas. Se utilizaron 0.200 mg de catalizador sometiéndose posteriormente a un tratamiento a vacío a 5 mmHg. El análisis se efectuó tanto para la rama de adsorción como desorción a la temperatura de N₂ líquido.

2.9.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica se utilizó para estudiar la topografía superficial y los cambios producidos por el sinterizado, transiciones de fases y deposición de materiales extraños. Además permite la determinación directa de la morfología, distribución de tamaño y localización de los componentes específicos, para el caso presente se trata de partículas metálicas o metales soportados en los catalizadores de carburos de metales de transición de NiMo y NiW máxicos y materiales mesoporosos. Generalmente todos los catalizadores industriales son investigados primeramente por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Sobre un espécimen de aluminio se colocó una cinta de carbón con pegamento de ambas caras y se deposita una pequeña cantidad de muestra, y se llevó a analizar a un microscopio electrónico ambiental PHILIPS XL30 ESEM, que cuenta con un sistema de microanálisis elemental por espectroscopía dispersiva de energía (EDS) acoplado, para evaluar la composición elemental (C, O, Si, Mo, Ni, W) de dichos sólidos.

2.9.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica solo fue empleada para el soporte mesoporoso tipo MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2, SBA-15 para analizar la geometría porosa de los poros, así como su periodicidad después de la preparación. Además se evaluaron cambios estructurales en el tamaño partícula y la estructura porosa. La preparación de la muestra consistió en moler una pequeña cantidad de la muestra en un mortero al cual se le adiciono etanol al 99.99 % y se disuelve se deja decantar, y con una pipeta pasteur, se toma una gota la cual se llevo a una rejilla de cobre malla 400 se seco a temperatura ambiente para ser analizado en microscopio Tecnai G² 30 de FEI a 300 KV.

2.9.5 Espectroscopia de infrarrojo con reflectancia difusa (DRIFTS).

Otra medida que se basa en el fenómeno de la reflexión es la reflectancia difusa. Cuando la luz incide sobre una muestra opaca y no absorbente tiene lugar el fenómeno de la reflexión especular. Debido a que nuestros soportes son oscuros debido a la pirolisis con el PAN, fue necesario utilizar esta técnica, para comprobar la aparición y desaparición del grupo nitrilo del poliacrilonitrilo (PAN), que aparece a 2245 cm⁻¹ que soporta la teoría de formación y condensación de anillos piridínicos durante la pirólisis del mismo así como otras bandas de grupos funcionales del tipo carbonilos y carboxílico que pudiesen presentar como fueron reportados en trabajos hechos por Isawa y col⁽¹⁰⁶⁾.

Los espectros IR de los materiales de los soportes MCM-41, MCM-48 IMP-1, IMP-2, SBA-15 puros y con poliacrilonitrilo, se realizaron con el equipo Nicolet Avantar diffuse reflectance, modelo Nexus 470 FT-IR, la muestra se mezcló con KBr, en un mortero de ágata hasta un tamaño de partícula pequeño y homogéneo; después se colocó en un portamuestra (de dos orificios), en el primer orificio se colocó el material de referencia que en este caso es el bromuro de potasio (KBr) y en el segundo orificio se colocó la muestra homogénea con KBr, se realizó primero un blanco con el bromuro de potasio solo, y enseguida del término se analizó la muestra con KBr. Las muestras fueron previamente secadas en una estufa de vacío a 120 °C para eliminar la humedad probable que tuviese las muestras a analizar.

2.9.6 Análisis termogravimétrico TGA Y DTA

Por medio del análisis termogravimétrico TGA, se determinó la estabilidad térmica de los catalizadores; se obtuvo la pérdida de peso de los mismos al ser sometidos a tratamiento en atmósfera y temperatura controlada. Los estudios se realizaron en un analizador termogravimétrico TGA-DTA, se utilizó el equipo cuyo modelo es SDT 2960 simultaneous DSC-TGA y marca TA instrument. La muestra fue calentada en un intervalo de temperatura de 40 a 900 °C con una rampa de velocidad de calentamiento 10 °C/min, en una atmósfera de nitrógeno.

En el análisis térmico diferencial DTA, se puede medir la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia al ser sometidos a un tratamiento térmico programado. Cualquier transformación que experimente la muestra da como resultado una absorción o liberación de energía por parte de ella, con la desviación correspondiente de su temperatura con relación a la de la referencia.

2.9.7 Termodesorción programada de Amoníaco TPD de NH₃.

De hecho no existe estudio alguno sobre la caracterización de estos sólidos mediante esta técnica, pero es necesario evaluar la intensidad de la acidez presente en los materiales, es un método simple ampliamente usado para medir la acidez total y la distribución de fuerza ácida del catalizador por medio de la termodesorción programada isobárica del amoníaco hasta la temperatura final de tratamiento.

El equipo utilizado para el análisis fue In-Situ-Research Instruments, modelo Rig-100-19, cuenta con un TCD (Detector de Conductividad Térmica, por sus siglas en inglés) y usando el software Rig-100-19. La muestra fue pretratada A 500 °C bajo un flujo de gas de arrastre 30 ml/min de helio, luego se enfriaron a 200 °C; enseguida, se hizo pasar una mezcla al 2% de NH₃/He durante 30 min a 200 °C, y después el amoníaco se desorbió a una velocidad de calentamiento lineal de 10°C/min el sólido hasta 650 °C.

2.10 Reacción de hidrogenación de n-octano

La evaluación catalítica de los materiales se llevo al cabo en una microplanta de laboratorio donde se sometieron a la reacción de hidrodesintegración de n-octano. La figura 2.7 muestra el diagrama simplificado del sistema utilizado. El sistema esta constituido principalmente por tres secciones:

1ª Sección de alimentación consta de un control de suministro de gases, un saturador que contiene n-octano e hidrógeno (como gas de arrastre).

2ª Sección de sistema de reacción, consta de un micro-reactor vertical en forma de U, equipado con un horno termolyne 11000 con controlador de temperatura interna.

3ª Sección de identificación de productos de reacción, cuenta con un cromatógrafo de gases modelo Agilent 6890 serie GC SYSTEM equipado con una columna capilar HP-PONA Methyl siloxane con una longitud de 50.0 m X 200 μm X 0.50 μm nominal.



Figura 2.7 Planta de Evaluación de Hidrodesintegración Catalítica.

Se realizó un estudio cinético previo al catalizador de NiWC/MCM-41-PAN-P para encontrar las condiciones óptimas de operación a los cuales fueron probados los demás.

En el estudio cinético se variaron flujos de alimentación de H₂/hidrocarburo de 5, 10, 15, 20 ml/min, temperaturas de saturación de 15, 20, 25, 30, 35 y 40 °C, temperaturas de reacción de 300, 350, 400, y 450 °C. Con estos análisis se aprovecharon los datos para realizar el cálculo de la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius (Apéndice). Las condiciones de operación se enlistan en la tabla 2.1

Tabla 2.1 Condiciones de Evaluación

Condiciones de Operación	
Temperatura del Saturador	40 °C
Presión del Saturador	1 atm
Temperatura de Reacción	400 °C
Presión del Reactor	1 atm
Peso del catalizador	300 mg
Temperatura del Inyector	250 °C
Temperatura del Detector	250 °C
Temperatura de la Columna inicial	40 °C
Temperatura de la Columna final	200°C
Rampa de Calentamiento	5°/min

Una vez establecidas estas condiciones, se llevaron al cabo las evaluaciones de los catalizadores, se activaron previamente con H₂ con un 1.8 l/h a una temperatura de 450 °C, mantenidos a dicha temperatura durante 3 horas.

Posteriormente después de cargar el catalizador, se alimentó un flujo de hidrógeno (grado cromatográfico) que se hizo pasar por un saturador y un condensador conteniendo octano (Aldrich Chemical Co, 99.99% pureza).

La mezcla de octano/hidrógeno se envía hacia el reactor, calentándolo hasta 400°C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/ min. Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo a presión atmosférica, una cantidad de catalizador de 0.3 gramos, y a flujos de hidrógeno a 1.8 l/h, una temperatura de 400 °C, y a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y un tiempo de contacto (τ) de 3282.43 s⁻¹. (Apéndice).

3. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización de las propiedades estructurales: Difracción de rayos X (DRX), texturales (BET, BJH, Fenelonov), morfológicas (SEM y TEM), propiedades de superficie (IR, TPD de amoniaco, Acidez de NBTA, TGA-DTA) y evaluación catalítica de la hidrogenación catalítica de n-octano.

3.1 Propiedades estructurales.

A continuación se muestra en la tabla 3.1 la nomenclatura de los soportes mesoporosos estudiados

Tabla 3.1 Nomenclatura de los soportes

SopORTE	Descripción
MCM-41	Material mesoporoso con estructura hexagonal y estructura de poro unidimensional
MCM-41-PAN-P	MCM-41 con poliacrilonitrilo pirolizado
MCM-48	Material mesoporoso presenta una estructura cúbica con un sistema de poros tridimensional
MCM-48-PAN-P	MCM-48 con poliacrilonitrilo pirolizado
IMP-1	Material mesoporoso tipo MCM con poros radiales y distribución unimodal
IMP-1-PAN-P	IMP-1 con poliacrilonitrilo pirolizado
IMP-2	Material mesoporoso tip MCM , partículas elípticas con distribución de poro a lo largo del eje mayor de la particula .
IMP-2-PAN-P	IMP-2 con poliacrilonitrilo pirolizado
SBA-15	Material mesoporoso con estructura hexagonal, arreglo 2D
SBA-15-PAN-P	SBA-15 con poliacrilonitrilo pirolizado

Soporte MCM-41

Los materiales se caracterizaron antes y después de calcinación. La figura 3.1 representa el patrón de difracción de rayos X de silicato MCM-41 (puro), calcinado a 540°C; corresponde a una estructura bien definida, con una simetría hexagonal, la distancia del primer plano de difracción, el (100) es de 3.58 nm, el plano (110) y el plano (200) confirman la simetría hexagonal indicando un ordenamiento de poro 2-D/3-D.

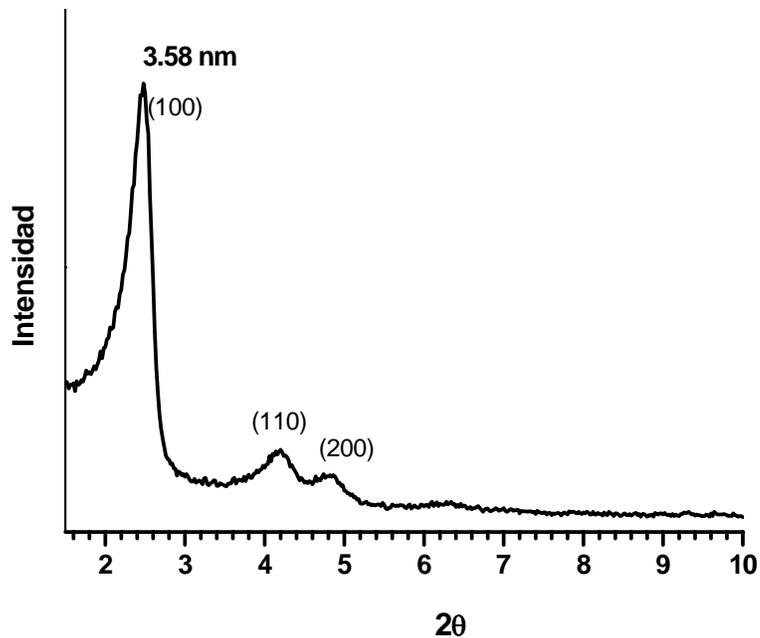


Figura 3.1 Patrón de difracción del soporte MCM-41 puro.

La figura 3.2 muestra los patrones de difracción del soporte MCM-41-PAN-P pirolizados a diferentes temperaturas, calcinados a 450, 750, lento y súbita a 1000 °C. Los patrones de difracción de Rayos X de los soportes MCM-41-PAN-P pirolizados a 450 y 750 figura 3.2 a) y b) conservan su estructura original después de la pirolisis presenta una simetría hexagonal de poros con un contenido de carbón polimérico, podemos observar los tres picos característicos del material MCM-41 puro que son (100), (110) y (200) después de la pirolisis incluso a 1000 °C en forma lenta mantiene dos de los tres picos característicos cuyas distancias

interplanares son (100) y (110), figura 3.2 d), el material que fue calcinado a 1000 °C en forma súbita pierde un poco el orden ya que no se logran ver dos de los picos característicos de los planos (110) y (200) sin embargo presenta el pico mas representativo de este material cuyo plano es (100) el cual se localiza en el ángulo 2.5 grados (2θ).

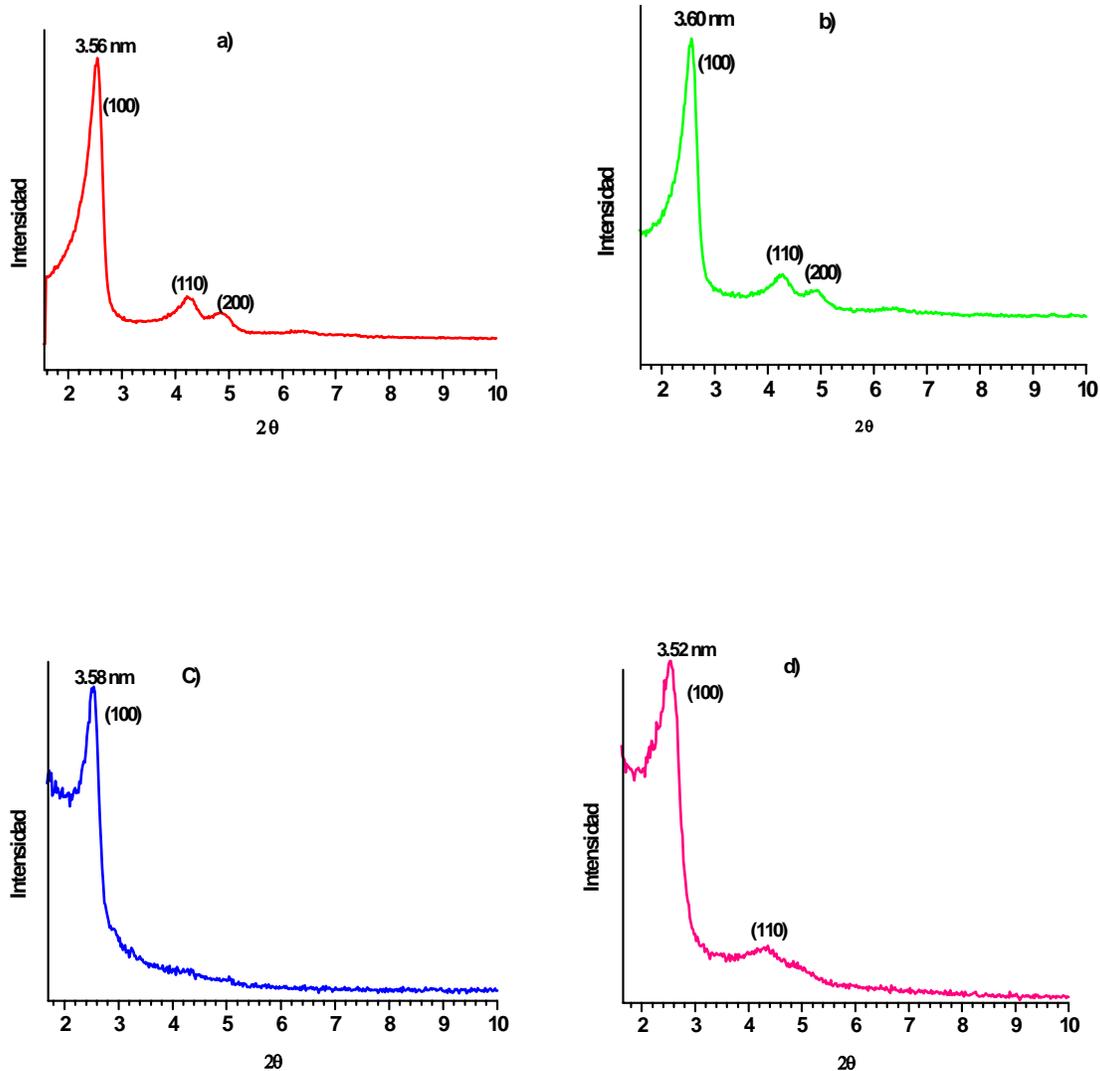


Figura 3.2 Patrones de difracción del soporte MCM-41-PAN-P, a diferentes temperaturas de pirólisis a) 450, b) 750, c) 1000S, d) 1000L.

Soporte MCM-48

Al igual que al soporte MCM-41, fue caracterizado después de su calcinación, la figura 3.3 representa el Patrón de Difracción de Rayos X de la MCM-48 (puro), después de calcinarlo a 540 °C; es un material mesoestructurado bien definido que presenta una estructura cúbica cuyos picos característicos se observan en el ángulo de 2.5 y 3 grados en la escala 2θ cuyas distancias interplanares son (110) y (200).

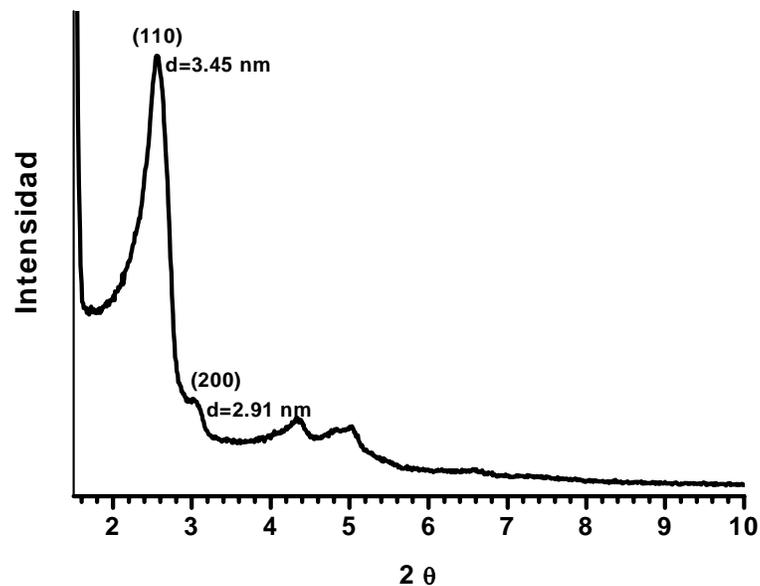


Figura 3.3 Patrón de difracción del soporte MCM-48 puro.

La figura 3.4 muestra el soporte MCM-48-PAN-P, los patrones de Difracción de Rayos X de los soportes MCM-48-PAN-P, no pierden su estructura original después de la pirólisis a 1000 °C, en la síntesis con poliacrilonitrilo ya que presentan la distancias interplanares de los planos (110) y (200) cuyos picos son característico del soporte MCM-48 y es observado en el ángulo de 2.5 y 3 grados en la escala 2θ

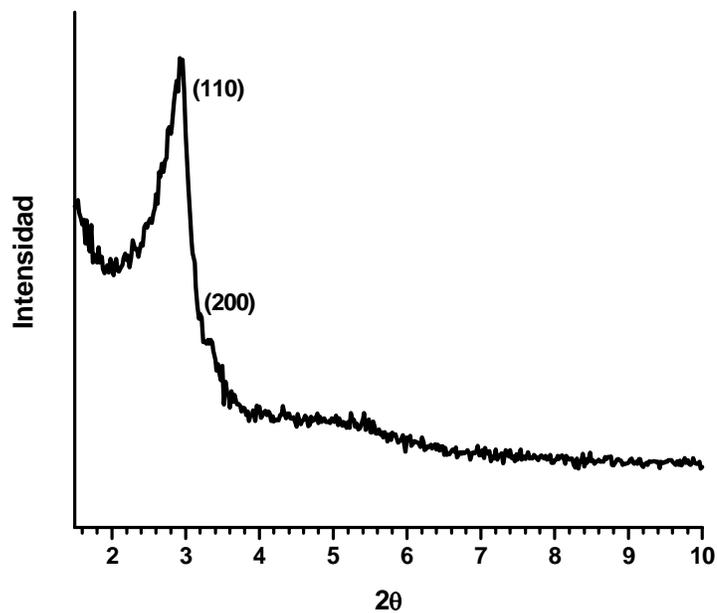


Figura 3.4 Patrón de difracción del soporte MCM-48-PAN-P, pirolizado a 1000 °C.

Soporte IMP-1

La figura 3.5 muestra el patrón del soporte IMP-1 puro, que presenta un pico característico en 2.1, en el ángulo 2θ con una distancia interplanar de 3.67 nm, este material fue calcinado a 540 °C.

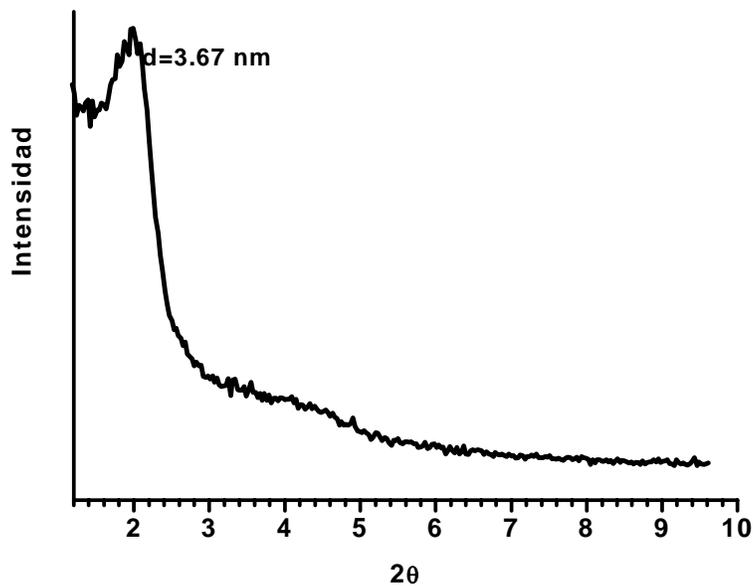


Figura 3.5 Patrón de difracción del soporte IMP-1, calcinado a 540 °C.

Soporte IMP-2

La figura 3.6 presenta los patrones de Difracción de Rayos X después de su calcinación a 540 °C para corroborar su preparación, podemos observar que presenta tres picos, el primero en 2.5 en el ángulo 2θ con una distancia interplanar de 3.67 nm, el segundo en 4.3 y un tercero en 5.1.

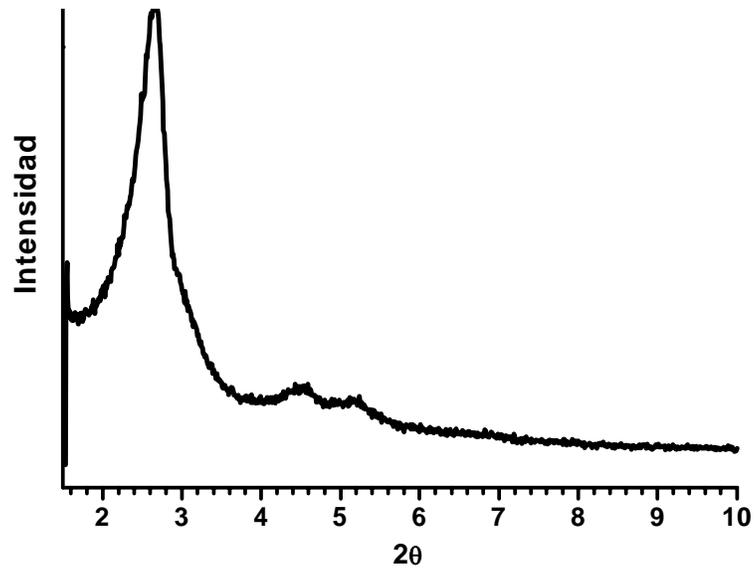


Figura 3.6 Patrón de difracción del soporte IMP-2, calcinado a 540 °C.

Soporte SBA-15.

La figura 3.7 muestra el patrón del material mesoporoso SBA-15, el cual presenta un pico característico en el ángulo 2θ con una distancia de 9.65 nm que representa el plano (100) con una estructura hexagonal a una distancia interplanar de 9.65 nm.

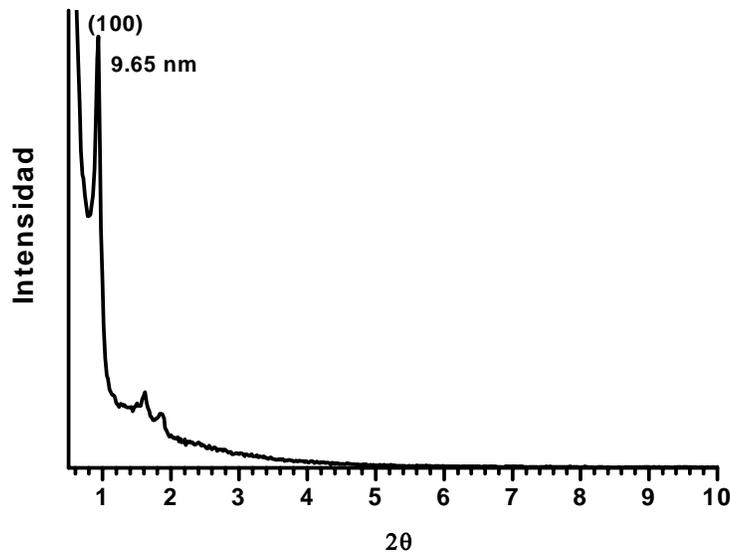


Figura 3.7 Patrón de difracción del soporte SBA-15, calcinado a 540 °C.

La tabla 3.2 muestra la nomenclatura de todos los catalizadores másicos, soportados en los diferentes materiales mesoporosos y en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 3.2 Nomenclatura de los los catalizadores preparados

Catalizador	Descripción
NiMoC-50 %	Carburo de níquel-molibdeno al 50 % peso de Ni
NiMoC-50 %, 2 % P	Carburo de níquel-molibdeno al 50 % peso de Mo, 2 % fósforo
NiWC-50 %	Carburo de níquel- tungsteno al 50 % peso de W
NiWC-50 %, 2 % P	Carburo de níquel-tungsteno al 50 % peso de W, 2 % fosforo
NiMoC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel. 0.3	Carburo de níquel-molibdeno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.3
NiMoC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel. 0.3, 2 % P	Carburo de níquel-molibdeno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.3 y 2 % fósforo
NiMoC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel. 0.5	Carburo de níquel-molibdeno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.5
NiMoC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel. 0.5, 2 % P	Carburo de níquel-molibdeno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.5 y 2 % fósforo
NiWC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel. 0.3	Carburo de níquel-tungsteno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.3
NiWC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel. 0.3, 2 % P	Carburo de níquel-tungsteno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.3 y 2 % fósforo
NiWC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel. 0.5	Carburo de níquel-tungsteno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.5
NiWC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel. 0.5, 2 % P	Carburo de níquel-tungsteno soportado en gamma alúmina, con una relación atómica de 0.5 y 2 % fósforo
NiWC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.3	Carburo de níquel-tungsteno soportado en MCM-41 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.3
NiWC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.3, 2 % P	Carburo de níquel-tungsteno soportado en MCM-41 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.3 y 2 % fósforo

NiWC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.5	Carburo de níquel-tungsteno soportado en MCM-41 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.5
NiWC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.5, 2 % P	Carburo de níquel-tungsteno soportado en MCM-41 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.5
NiMoC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.5, 2% P	Carburo de níquel-molibdeno soportado en MCM-41 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.5, 2 % P
NiMoC/MCM-48-PAN-P, Rel. 0.5, 2% P	Carburo de níquel-molibdeno soportado en MCM-48 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.5, 2 % P
NiMoC/IMP-1-PAN-P, Rel. 0.5, 2% P	Carburo de níquel-molibdeno soportado en IMP-1 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.5, 2 % P
NiMoC/IMP-2-PAN-P, Rel. 0.5, 2% P	Carburo de níquel-molibdeno soportado en IMP-2 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.5, 2 % P
NiMoC/SBA-15-PAN-P, Rel. 0.5, 2% P	Carburo de níquel-molibdeno soportado en SBA-15 pirolizado con poliacrilonitrilo con una relación atómica de 0.5, 2 % P

Catalizadores de Ni-Mo másicos y soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la figura 3.8 se muestran los patrones difracción de Rayos X, de los carburos másicos de la serie de Ni-Mo preparados al 50 % de Mo sin y con 2% de fósforo. Las fases de cada uno de los metales de níquel y molibdeno del carburo másico fueron segregados en la muestra final como se puede observar en la figura 3.8. En las muestras se encontró la presencia de la fase oxidada de NiMoO_4 la cual fue identificada con la tarjeta 18-0879 de la J. C. P. D. S (Joint Committee of Patterns Diffraction Standards) la fase del carburo del níquel presenta una estructura cúbica con la tarjeta 14-0020 correspondiente a los ángulos 44.5° , 51.9° y 75.5° en la escala 2θ . La fase del carburo de molibdeno presenta una estructura hexagonal identificada con la tarjeta 08-0384 cuyos picos característicos se localizan en el intervalo $35.5 \leq 2\theta \leq 75.3$.

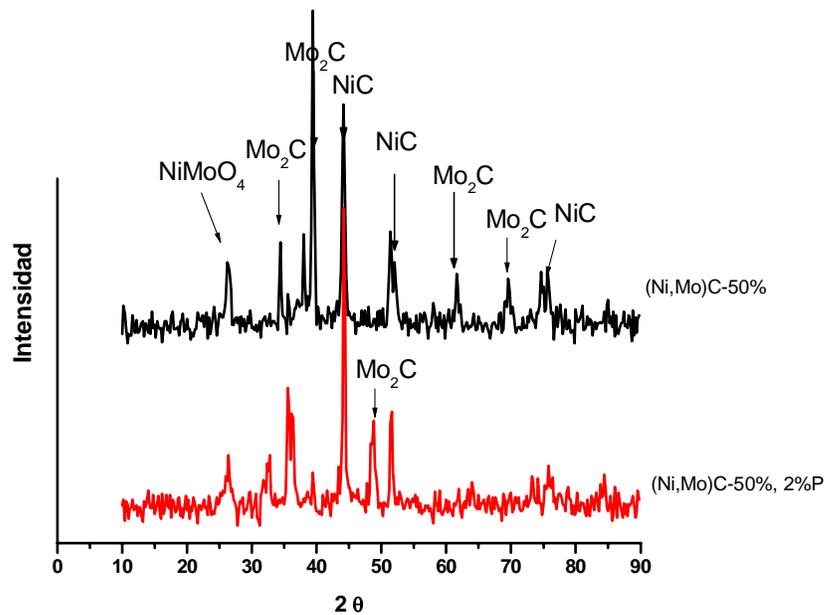


Figura 3.8 Patrones difracción de Rayos X de la serie de carburo de NiMo másico con y sin fósforo.

En las muestras se encontró la presencia de la fase oxidada de NiMoO_4 la cual fue identificada con la tarjeta 18-0879 de la J. C. P. D. S (Joint Committee of Patterns Diffraction Standards) la fase del carburo del níquel presenta una estructura cúbica con la tarjeta 14-0020 correspondiente a los ángulos 44.5° , 51.9° y 75.5 en la escala 2θ . La fase del carburo de molibdeno presenta una estructura hexagonal identificada con la tarjeta 08-0384 cuyos picos característicos se localizan en el intervalo $35.5 \leq 2\theta \leq 75.3$. En el patrón de difracción, la fase del soporte de la alúmina fue identificada con la tarjeta 04-0875. La fase encontrada de NiC and MoC presenta una estructura cúbica y hexagonal respectivamente (figura 3.9).

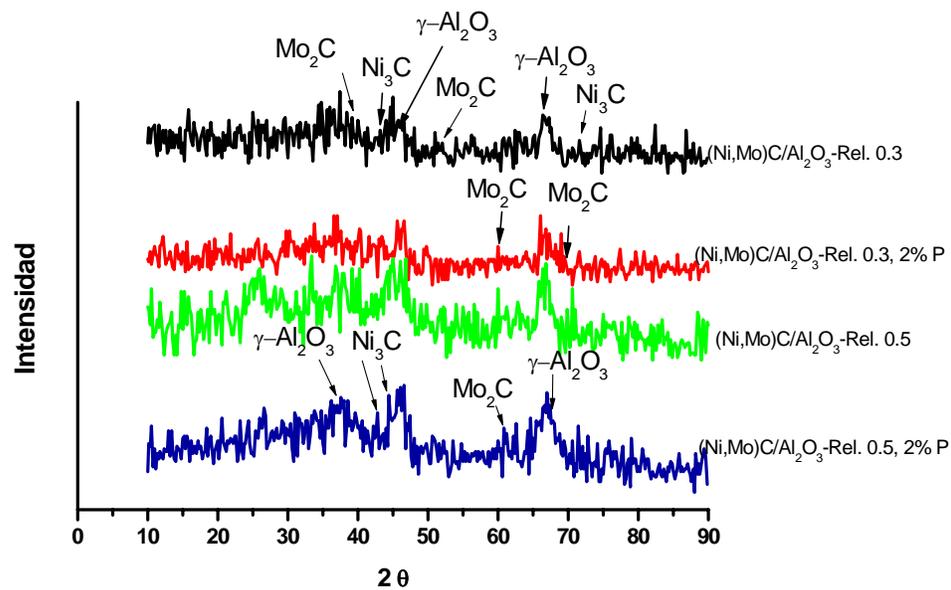


Figura 3.9 Patrones difracción de Rayos X de la serie de carburo de NiMo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en relación atómica 0.3 y 0.5, con y sin fósforo.

La figura 3.10 muestra los patrones de difracción de los catalizadores de carburos bimetalicos de la serie de Ni-W no soportados, con concentraciones 50 % en peso de tungsteno con y sin fósforo, como se puede observar en los difractogramas se obtuvieron las fases segregadas de los carburos de Ni y W.

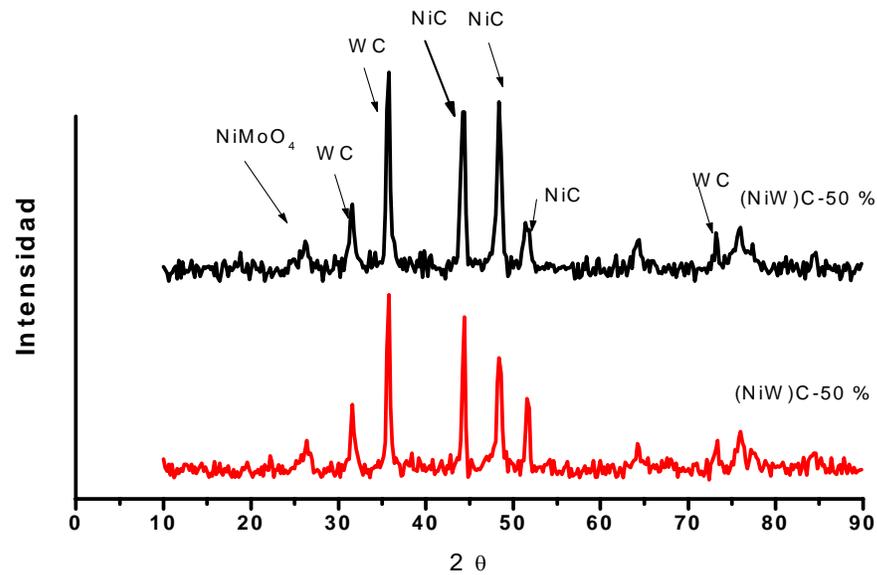


Figura 3.10 Patrones difracción de Rayos X de la serie de carburo de NiW másico con y sin fósforo.

La fase de carburo de níquel presenta una estructura cúbica de acuerdo con la tarjeta 14-0020 de la JCPDS. El patrón de difracción de la muestra que contiene fósforo exhibe una disminución de los picos característicos de la fase de níquel.

La fase de carburo de tungsteno presenta una estructura una hexagonal, la cual fue identificada de acuerdo con la de tarjetas 03-1096 de la JCPDS, cuyos picos característicos se encuentran en el intervalo a 31.5° , 35.7° , 48.5° , 2θ , respectivamente, también podemos apreciar el oxido bimetalico precursor en todas las muestras alrededor de los 27° en la escala 2θ .

La fase del soporte de alúmina fue identificada con la tarjeta 04-0872 de la J.C.P.D.S cuyos picos se localizan en 38 , 46 , y 67° en la escala 2θ , también se observa la presencia de oxido precursor alrededor de los de los $27^\circ 2\theta$ en las muestras de NiWC soportados con y sin fósforo (figura 3.11)

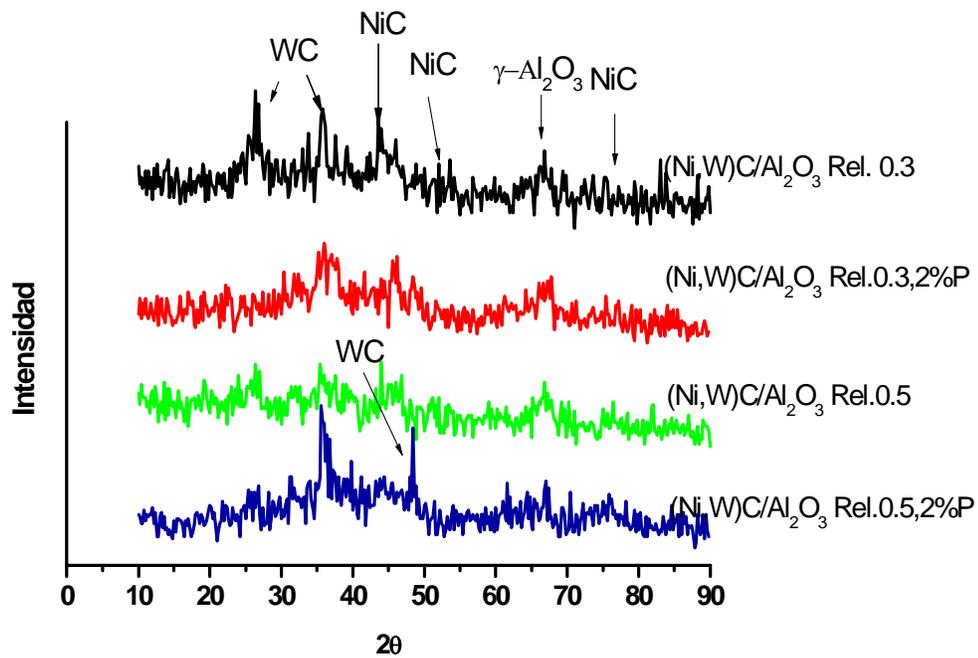


Figura 3.11 Patrones difracción de Rayos X de la serie de carburo de soportados en γ -Al₂O₃ en relación atómica 0.3 y 0.5, con y sin fósforo.

Catalizadores de Ni-Mo soportados en MCM-41.

En la figura 3.12 se muestra el patrón de difracción de los catalizadores bimetalícos de la serie Ni-Mo soportado en MCM-41-PAN-P. La fase del carburo de níquel presenta una estructura cúbica identificada con la tarjeta 14-0020. La fase del carburo de molibdeno presenta una estructura hexagonal identificada con al tarjeta 08-0384 cuyos picos se localizan en el intervalo $35.5 \leq 2\theta \leq 62.1$ podemos observar el pico característico de la MCM-41 a bajo ángulo 2.5 en 2θ .

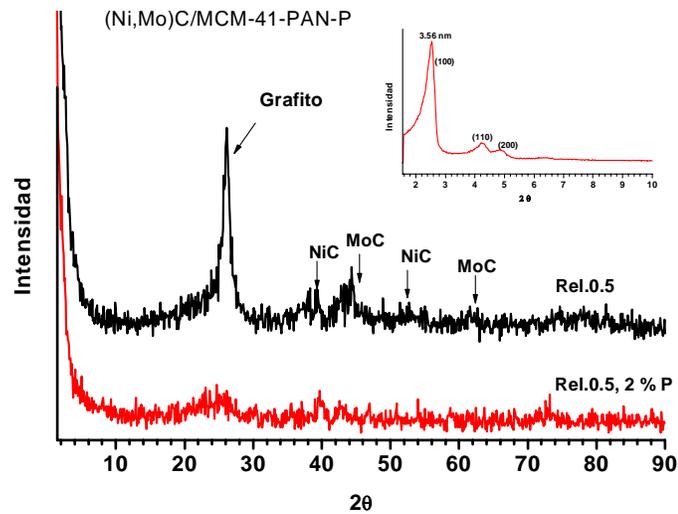


Figura 3.12 Patrones difracción de Rayos X de la serie de carburo de Ni-Mo soportado en MCM-41-PAN-P con y sin fósforo con una relación atómica de 0.5.

En la figura 3.13 se presenta los patrones catalizador NiW/MCM-41-PAN-P donde presenta la fase del carburo de níquel presenta una estructura cúbica identificada con la tarjeta 14-0020 de la J.C.P.D.S, la fase del carburo de tungsteno presenta una estructura una hexagonal, la cual fue identificada de acuerdo con la de tarjetas 03-1096 de la JCPDS, cuyos picos característicos se encuentran en el intervalo a $31.5 \geq 2\theta \geq 61^\circ$, podemos observar el pico característico de la MCM-41 a bajo ángulo 2.5 en 2θ .

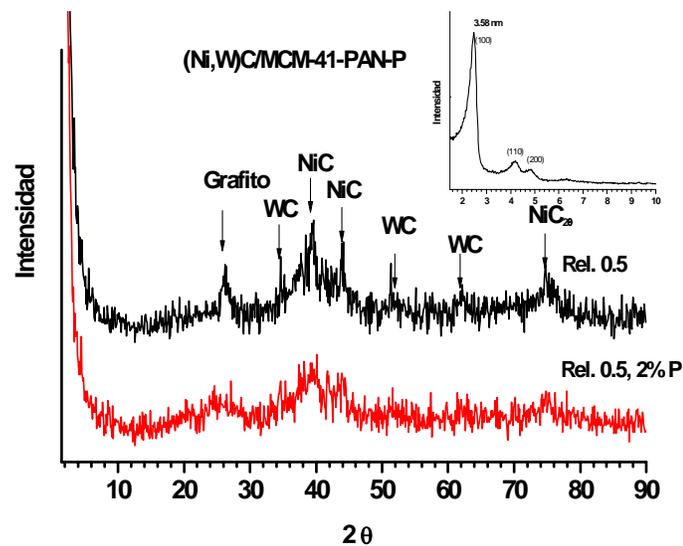


Figura 3.13 Patrones difracción de Rayos X de la serie de carburo de Ni-W soportado en MCM-41-PAN-P con y sin fósforo con una relación atómica de 0.5.

3.2 Propiedades Texturales

La Tabla 3.3 presenta los resultados obtenidos sobre las propiedades texturales del soporte MCM-41 (puro) y del MCM-41-PAN-P calcinado a diferentes temperaturas a 450, 750, (lento) y cambio súbito a 1000 °C. Las áreas específicas de los materiales varían desde 513 a 923 m²/g. Analizando los tamaños de poro promedio de los soportes MCM-41-PAN-P, se encuentra que estos disminuyeron con respecto al material puro MCM-41, (figura 3.14). El diámetro también disminuye debido a la deposición de la capa del carbón polimérico en la pared de la muestra, engrosamiento de la pared H_w. El tamaño de espesor de pared fueron determinados por el método de Fenelonov⁽¹⁰⁷⁾, para el soporte puro y los pirolizados (tabla 3.2).

Tabla 3.3 Propiedades texturales del soporte MCM-41 antes y después de la técnica de pirolisis (Apéndice A)

MUESTRA	D ₁₀₀ (DRX)	a ₀ (DRX)	A _t	A _{ext}	A _{me}	V _{me}	d _{me}	*H _w	D _p	V _t
MCM-41	35.8	41.33	923	40.4	883	0.752	34.0	7.30	34	0.80
MCM-41-PAN-P-450	35.6	41.10	393	11.7	382	0.217	22.7	18.40	29	0.30
MCM-41-PAN-P-750	36.0	41.56	533	63.7	469	0.357	30.45	11.11	45	0.60
MCM-41-PAN-P-1000 S	35.8	41.33	899	50.7	848.	0.618	29.13	12.20	30	0.65
MCM-41-PAN-P-1000 L	35.2	40.64	513	57.0	456	0.336	29.44	11.2	44	0.57

*Calculado por el método de Fenelonov

a₀ = Unidad celda hexagonal

d₁₀₀ = Distancia interespacial de periodicidad

A_t = Área Total (m²/g)

A_{ext} = Área externa (m²/g)

A_{me} = Área del mesoporoso (m²/g)

V_{me} = Volumen mesoporoso (cm³/g)

D_{me} = Diámetro mesoporoso (Å)

H_w = Espesor de pared (Å)

D_p = Diámetro promedio (nm)

V_t = Volumen total (cm³/g)

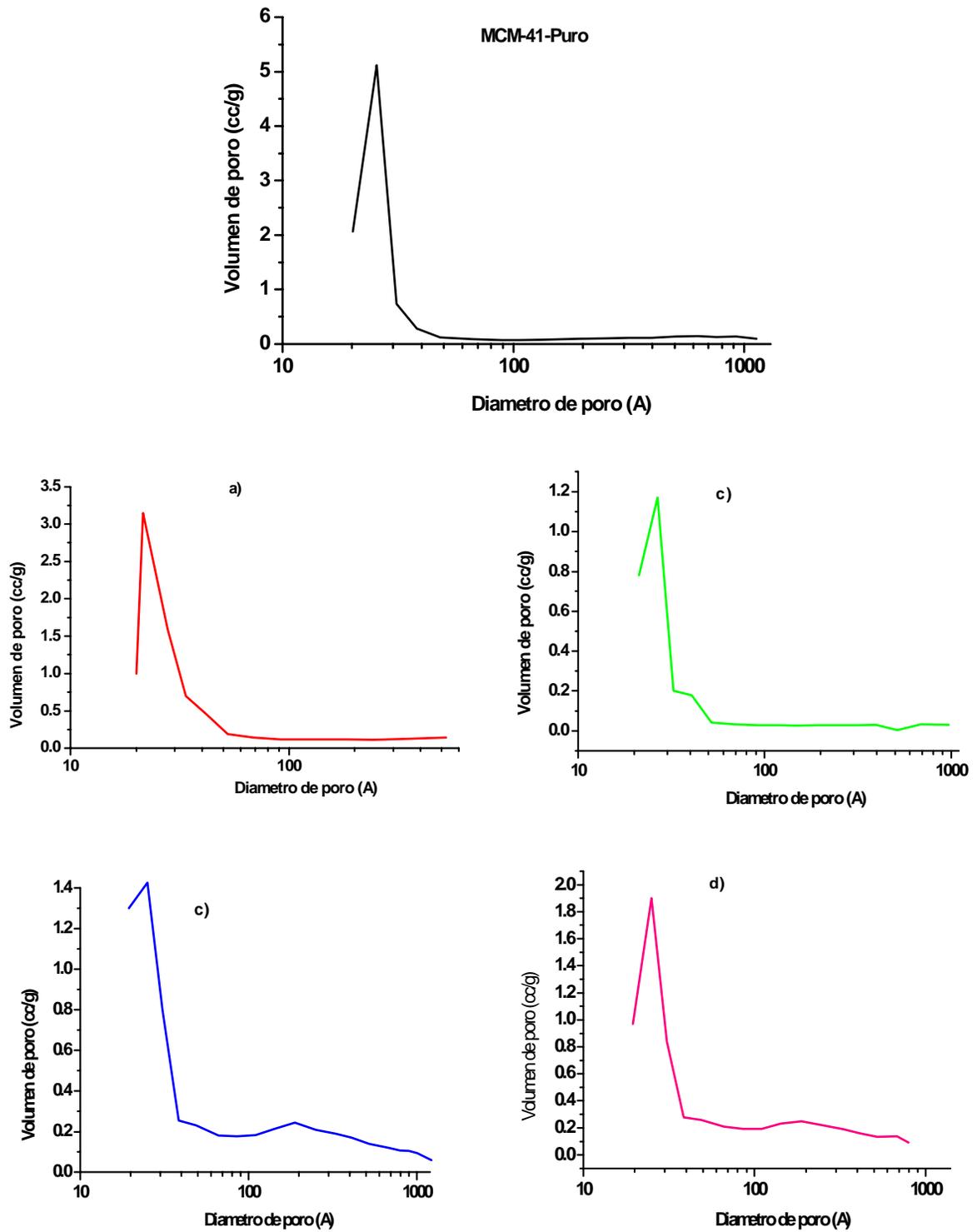


Figura 3.14 Diámetro de poro característico del soporte MCM41 puro y pirolizado a a) 450 °C, b) 750 °C, c) 1000S, d) 1000L.

Las isothermas de adsorción de las muestras se presentan en la figura 3.15, las cuales muestran un comportamiento del tipo IV, histéresis tipo I, constituido de partículas cruzadas por canales cilíndricos o aglomerados (sin fusionarse) con poros de forma de cuello de botella.

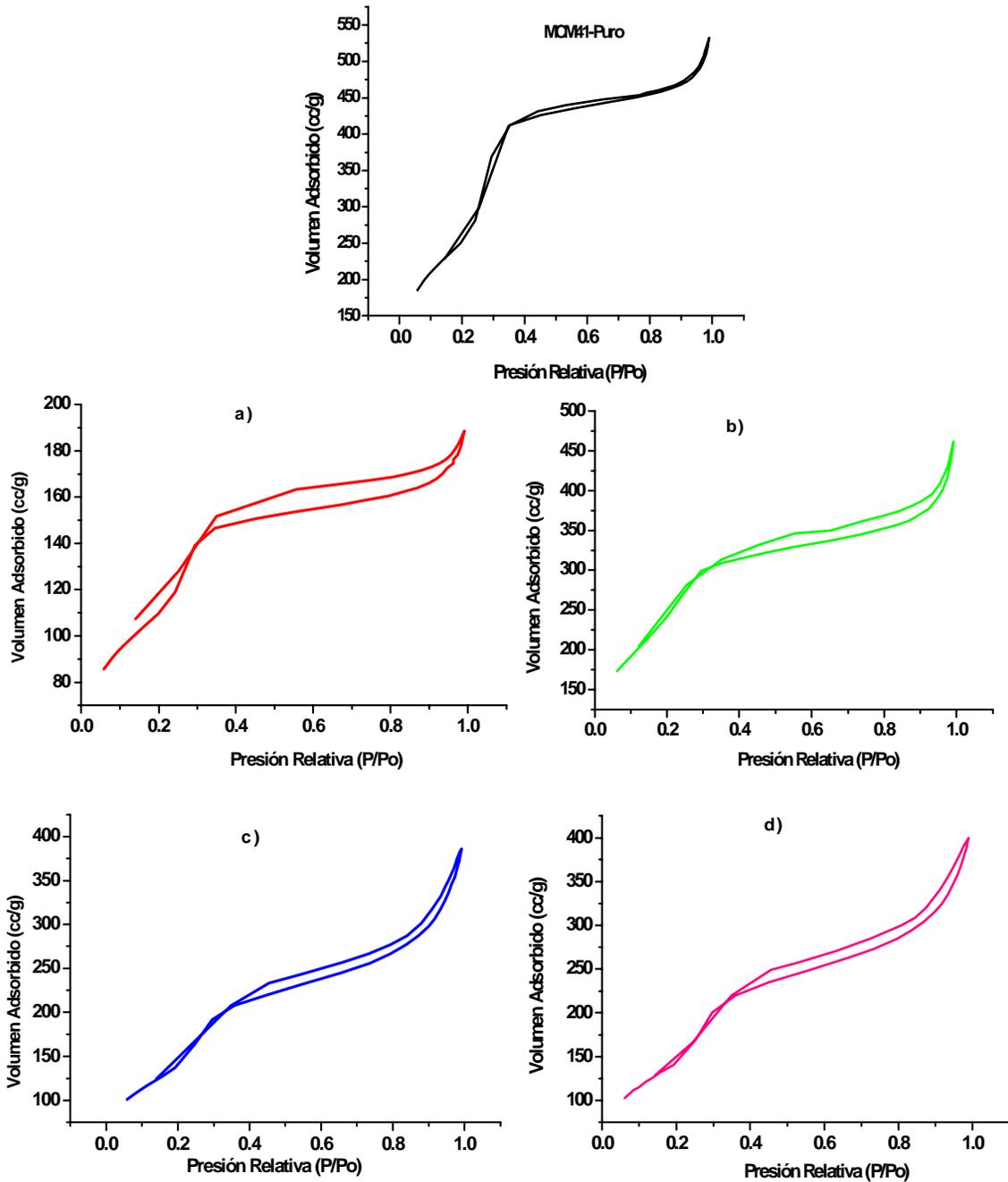


Figura 3.15 Isothermas de adsorción-desorción de los soportes de MCM-41-puro y pirolizado a a) 450 °C, b) 750 °C, c) 1000S, d) 1000L.

La Tabla 3.4 presenta los resultados obtenidos sobre las propiedades texturales del soporte MCM-48 (puro) y MCM-48-PAN-P-1000 S calcinados a 450, y súbita a 1000 °C. Las áreas superficiales de los materiales son de 939 y 411 m²/g respectivamente. Analizando los tamaños de poro promedio de los soportes MCM-48-PAN-P-1000-S, disminuyeron con respecto al material puro MCM-48, ver figura 3.16 y el diámetro del mesoporo también disminuyó debido a la deposición de la capa del carbón polimérico en la pared de la muestra, engrosamiento de la pared.

Tabla 3.4 Propiedades texturales del soporte MCM-48 antes y después de la técnica de pirolisis

MUESTRA	d ₁₁₀	d ₂₀₀	As	Dp	V _p
MCM-48	34.57	29.15	939	36	0.84
MCM-48-PAN-P-1000-S	30.0	-	411	25	0.25

D₁₁₀, d₂₀₀ = Distancias interesaciales de periodicidad

At = Área Total (m²/g)

Dp = Diámetro promedio (Å)

Vt = Volumen total (cm³/g)

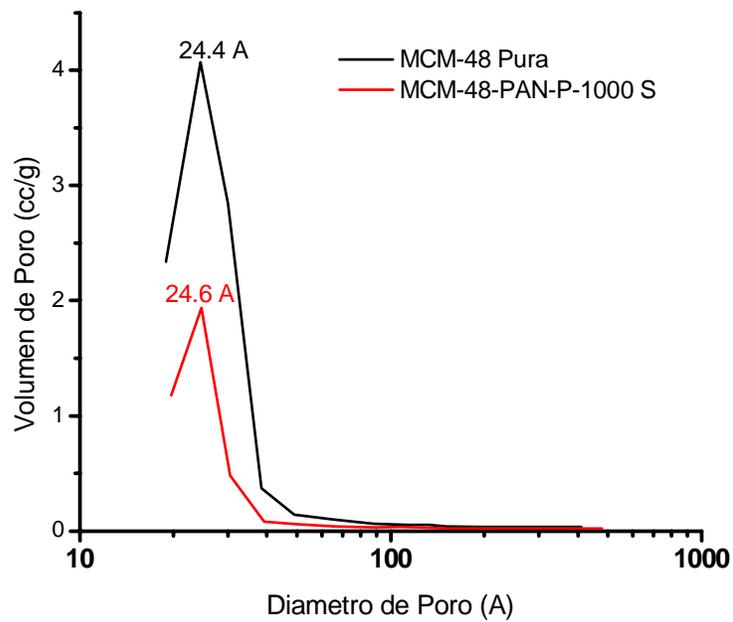


Figura 3.16 Diámetro de poro característico del soporte MCM48 puro y pirolizado.

La figura 3.17, muestra las isotermas de adsorción determinadas para las muestras MCM-48 puro y MCM-48-PAN-P en las cuales observamos que los material presentan isotermas del tipo IV similares a las isotermas del material MCM-41.

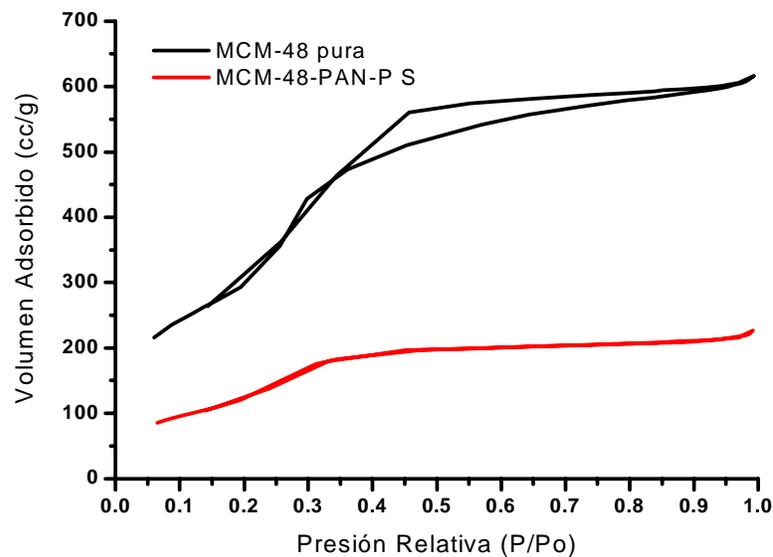


Figura 3.17 Isotermas de adsorción-desorción de los soportes de MCM- 48 puro y pirolizado

La Tabla 3.5 presenta los resultados obtenidos sobre las propiedades texturales de los soporte IMP-1, IMP-2, SBA-15 puros calcinado a 540 °C y con poliacrilonitrilo (PAN) pirolizados y estabilizados a 1000 °C podemos observar que disminuye las áreas y el volumen de poro esto es congruente debido a que se esta depositado el carbón polimérico dentro de los poros de los diferentes soportes mesoporosos también lo podemos verificar mas adelante en la micrografias que se van a ilustrar.

Tabla 3.5 Propiedades Texturales IMP-1, IMP-2, SBA-15 puros y con PAN.

MUESTRA	As (m ² /g)	Dp (Å)	V _p (cm ³ /g)
IMP-1	830	33	0.72
IMP-1-PAN-P	447	22	0.25
IMP-2	1130	25	0.71
IMP-2-PAN-P	388	33	0.32
SBA-15	924	39	0.90
SBA-15-PAN-P	156	67	0.26

En la tabla 3.6 podemos observar las propiedades texturales de los catalizadores másicos de los carburos de la serie de Ni-Mo y Ni-W sin y con fósforo podemos ver las áreas de estos materiales presenta áreas bajas del orden de 8 y 48 m²/ g y como fue reportado por Boudart y col⁽¹⁰⁸⁾. Ellos reportaron que estos materiales presentan además bajas porosidad como consecuencia de el tratamiento termico durante la sintesis; también podemos notar una disminución del área específica en los catalizadores cuando se le agrego el fósforo el catalizador que presento mayor área de estos fue NiMoC-50 %.

Tabla 3.6 Propiedades Texturales de los carburos másicos de la serie de NiMo y NiW.

Muestra	As (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
NiMoC-50%	48	0.062	51
NiMoC-50%, 2 % P	8	0.020	96
NiWC-50%	15	0.045	133
NiWC-50%, 2 % P	12	0.035	99

* 50 % de Ni o W.

La tabla 3.7 y 3.8 presenta los resultados de la serie de catalizadores de Ni-Mo y NiW respectivamente, de relaciones atómicas de 0.3 y 0.5, sin y con fósforo al 2 % soportados en γ -Al₂O₃ (comercial criterion 281), podemos observar que ambas series de catalizadores tanto de NiMo y NiW, cuando adicionamos el fósforo se observa una disminución del área específica en dichos materiales debido a la concentración de metales del soporte, lo cual es muy congruente, con el área específica que cubren los metales al ser depositados sobre la superficie e interior del soporte.

Tabla 3.8 Propiedades Texturales de los carburos de la serie de Ni-Mo soportados en γ -Al₂O₃ (comercial criterion 281).

Muestra	As (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
NiMoC/Al ₂ O ₃ , Rel.0.3	219	0.440	81
NiMoC/Al ₂ O ₃ , Rel.0.3, 2% P	184	0.490	106
NiMoC/Al ₂ O ₃ , Rel.0.5	211	0.377	82
NiMoC/Al ₂ O ₃ , Rel.0.5, 2% P	183	0.430	81

Tabla 3.8 Propiedades Texturales de los carburos de la serie de NiW soportados en γ -Al₂O₃ (comercial criterion 281).

Muestra	As (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
NiWC/Al ₂ O ₃ , Rel.0.3	209	0.230	43
NiWC/Al ₂ O ₃ , Rel.0.3, 2% P	184	0.470	102
NiWC/Al ₂ O ₃ , Rel.0.5	233	0.410	69
NiWC/Al ₂ O ₃ , Rel.0.5, 2% P	160	0.270	667

A continuación se presentan las propiedades texturales de los catalizadores de la serie de Ni-W soportados en MCM-41-PAN-P con relación atómica 0.3 y 0.5 sin y con fósforo al 2 % podemos observar que las áreas específicas van del orden de los 179 a 268 m²/g y tienen el mismo comportamiento que los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ disminuyen sus áreas específicas cuando se le adiciona fósforo.

Tabla 3.9 Propiedades Texturales de los carburos de la serie de NiW soportados en MCM-41-PAN-P.

Muestra	As (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
NiWC/MCM-41-PAN-P Rel.0.3	268	0.180	82
NiWC/ MCM-41-PAN-P Rel.0.3, 2% P	225	0.450	79
NiWC/ MCM-41-PAN-P Rel.0.5	282	0.580	77
NiWC/ MCM-41-PAN-P Rel.0.5, 2% P	179	0.130	21

La tabla 3.10 muestra las propiedades texturales de los catalizadores de la serie de NiMo soportados en los diferentes materiales mesoporosos MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2 y SBA-15 pirolizados con poliacrilonitrilo (PAN). Las áreas específicas van del orden de 110 a 215 m²/g, los volúmenes de poro de los diferentes soportes van de 0.217 a 0.340 (cm³/g) y los diámetros de poro de 48 a 98 Å

Tabla 3.10 Propiedades Texturales de los carburos de la serie de NiMo soportados en MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2, SBA-15 pirolizados con poliacrilonitrilo.

Muestra	As (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
NiMoC/MCM-41-PAN-P Rel.0.5, 2% P	180	0.217	48
NiMoC/ MCM-48-PAN-P Rel.0.3, 2% P	162	0.230	57
NiMoC/ IMP-1-PAN-P Rel.0.5	215	0.340	63
NiMoC/ IMP-2-PAN-P Rel.0.5, 2% P	110	0.270	98
NiMoC/ SBA-15-PAN-P Rel.0.5, 2% P	128	0.260	83

3.3 Propiedades Morfológicas

Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido.

Las muestras fueron analizadas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés), antes y después de la pirolisis, la figura 3.18 presenta la micrografía del soporte puro MCM-41 podemos observar un arreglo hexagonal de poros que coincide con lo determinado por difracción de rayos X (figura 3.1). La figura 3.19 presenta la micrografía de la muestra MCM41-PAN-P, pirolizada y estabilizada a 1000 °C, podemos ver que se mantiene el orden ya que se logra observar el arreglo hexagonal de poros los cuales se encuentran recubiertos con carbono polimérico como lo observamos en la micrografía.

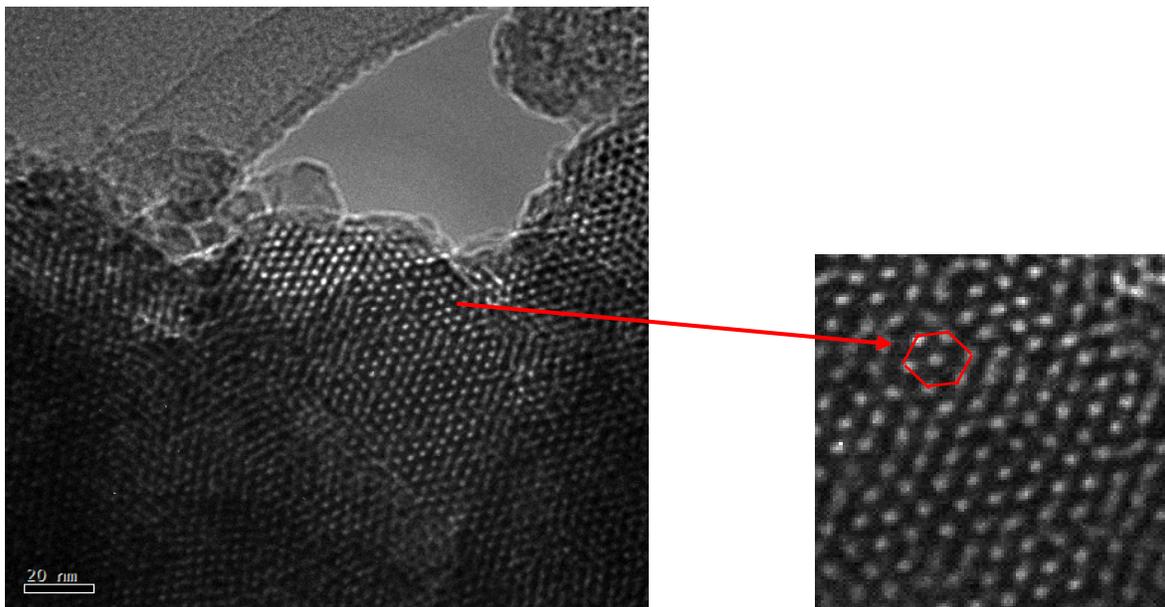


Figura 3.18 Imagen de microscopía de transmisión que muestra el orden hexagonal del silicato MCM-41 puro.

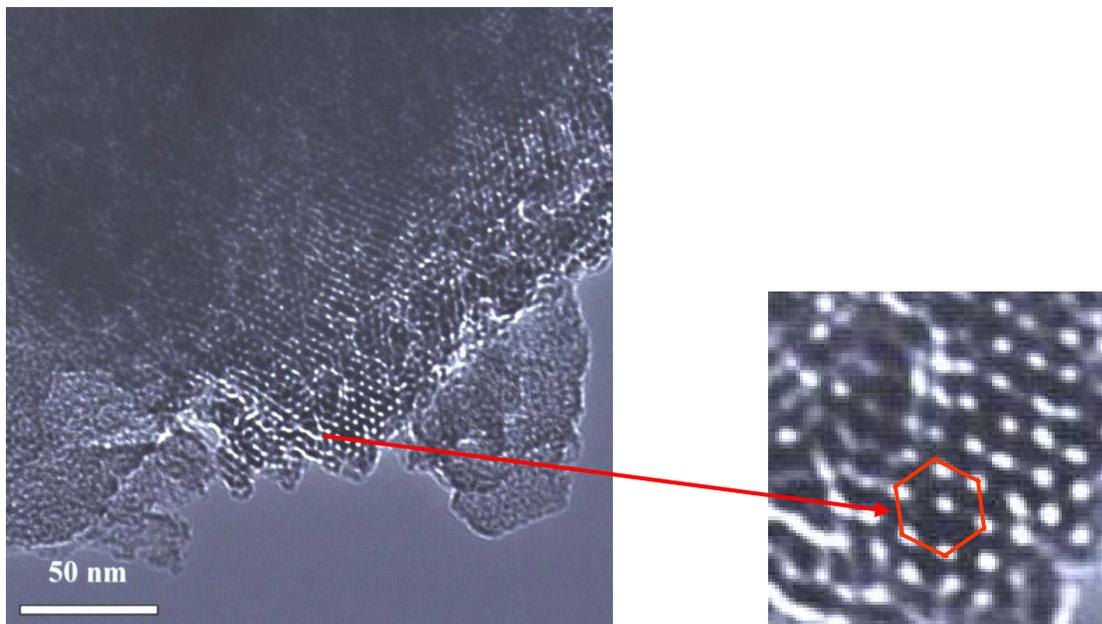


Figura 3.19 Imagen de microscopía de transmisión que muestra el orden hexagonal del silicato MCM-41 pirolizada a 1000 °C.

Las muestras fueron analizadas mediante Microscopía Electrónica Transmisión, antes de la pirolisis figura 3.20. La imagen muestra claramente un arreglo cúbico de los poros del silicato MCM-48, lo que confirma el resultado obtenido por difracción de rayos X (Figura 3.3), el diámetro de poro es de 3.5 nm lo que se confirma lo obtenido por los análisis texturales en el método BJH

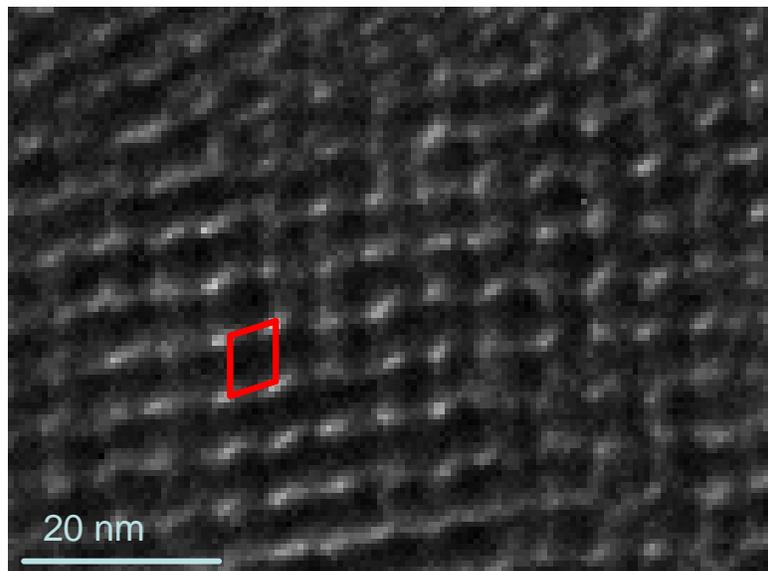


Figura 3.20 Imagen de microscopía de transmisión que muestra la estructura cúbica del silicato MCM-48 puro.

La figura 3.21 muestra la morfología en general del silicato mesoporoso MCM-48, donde se observan agregados o cúmulos de partículas esféricas de aproximadamente 0.5 μm (500 nm).

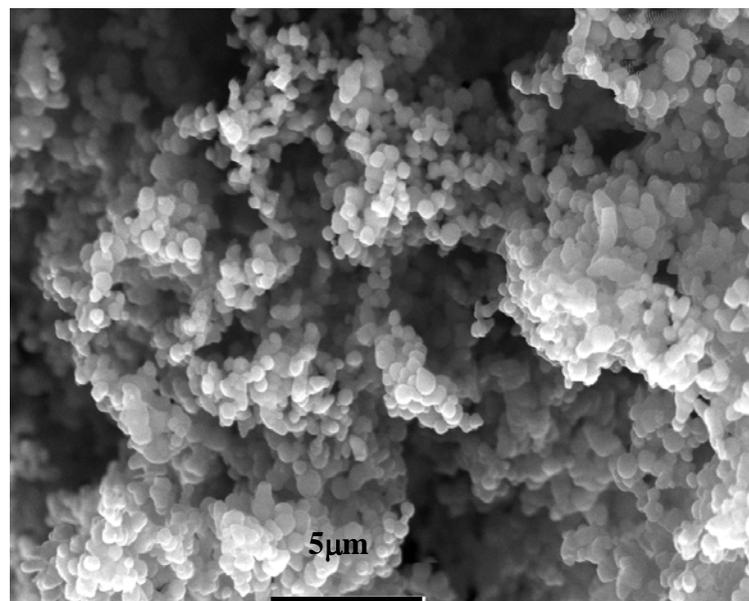


Figura 3.21 Imagen de silicato MCM-48 analizada por microscopia de barrido.

En la figura 3.22 se muestra una imagen radial de la partícula del material IMP-1, la imagen fue tomada desde el centro de la partícula.

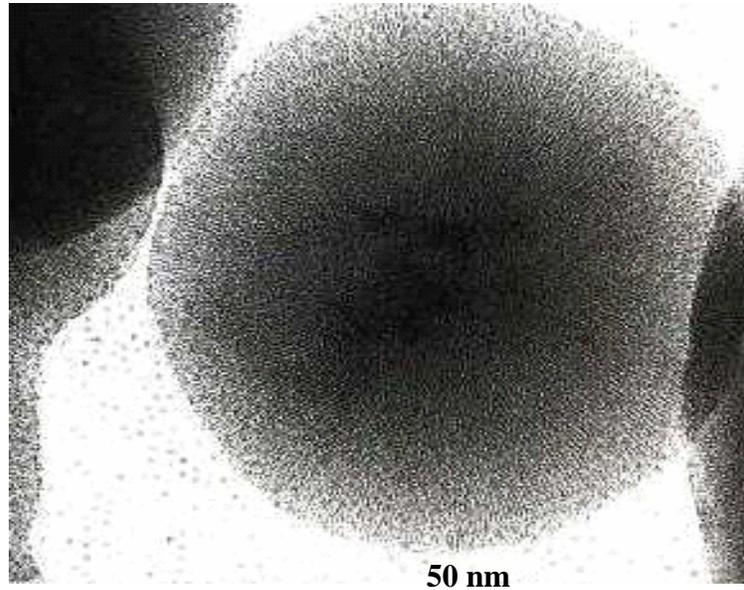


Figura 3.22 Imagen de TEM del centro de la esfera correspondiente al soporte IMP-1

El soporte IMP-2, muestra una imagen de partículas elípticas con una distribución radial que siguen la dirección paralela al eje mayor de la partícula.

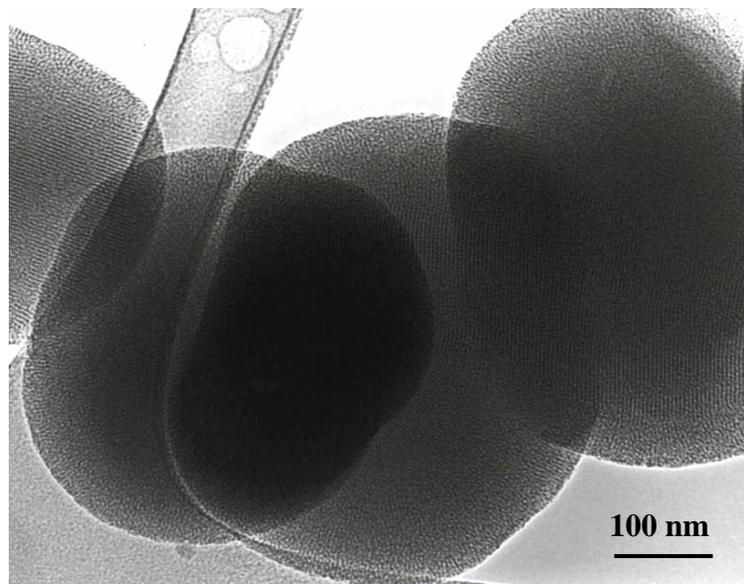


Figura 3.23 Imagen de TEM del soporte IMP-2, constituido morfológicamente por partículas esféricas.

Las imagen obtenida de material SBA-15, indica que presenta un arreglo de poros hexagonal bien ordenado lo que corrobora lo obtenido por difracción de rayos X (figura 3.7), la figura 3.25 presenta la micrografía del material pirolizado y estabilizado con PAN a 1000 °C, podemos observar que se mantiene el orden hexagonal y la distancia entre poro y poro es de 8.57 nm.

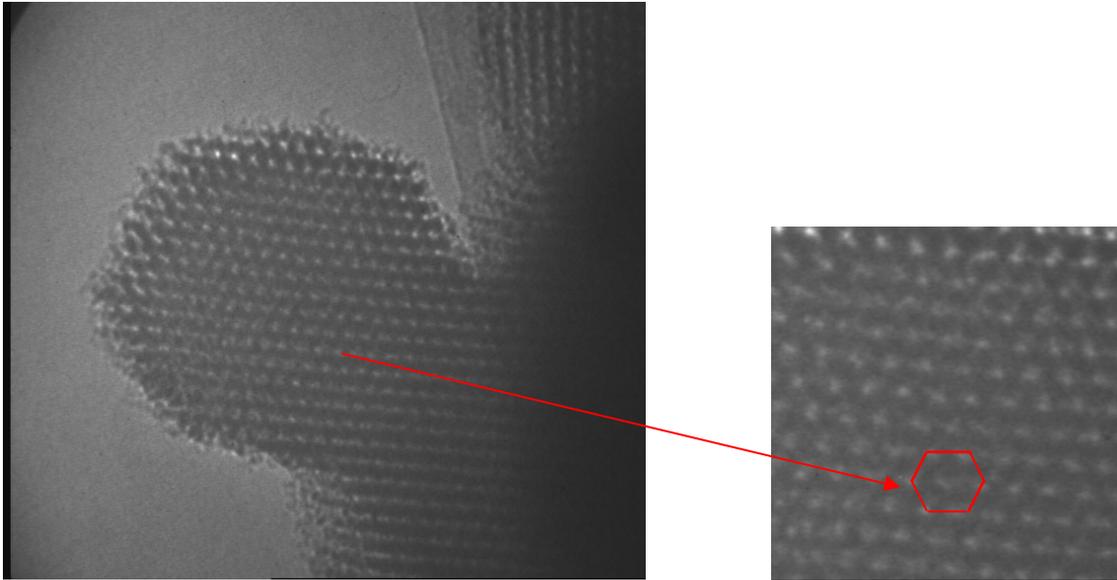


Figura 3.24 Imagen de TEM del soporte SBA-15, con morfología hexagonal.

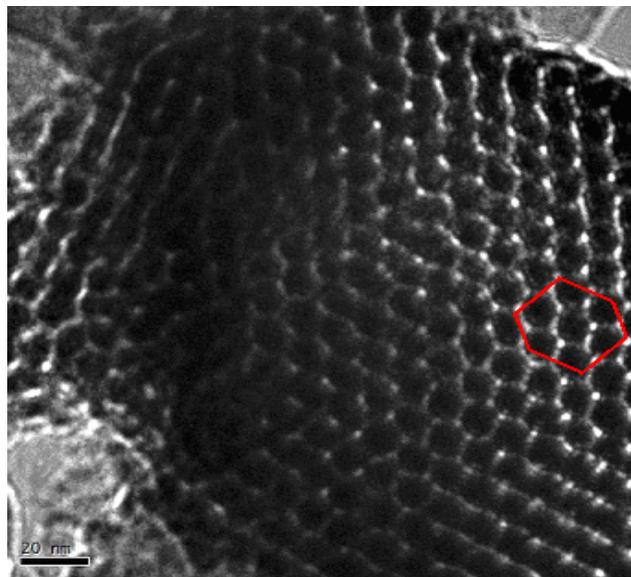


Figura 3.25 Imagen de TEM del soporte SBA-15-PAN-P.

A los catalizadores de la serie de Ni-Mo y Ni-W, másico, soportado en γ -Al₂O₃, y en MCM-41-PAN-P, se les analizó mediante microscopía electrónica de barrido

La figura 3.26 se muestra una imagen general de este catalizador másico donde podemos observar su morfología estructural, la cual presenta cúmulos de partículas de diferentes tamaños que van de los 10 hasta los 100 nm.

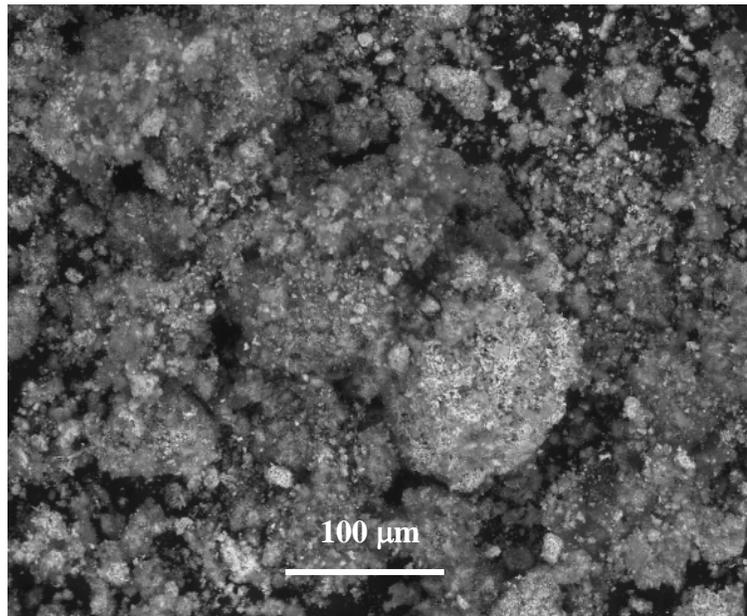


Figura 3.26 Imagen de SEM del catalizador de NiMoC-50 % de Mo a 300X.

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante el análisis elemental de SEM la muestra del carburo de NiMoC-50%, el 83.63 % peso corresponde al carbono, 8.88 % peso al oxígeno, 3 % peso al molibdeno, 1.13% peso al níquel, 1.25% al Si, debido posiblemente al desprendimiento del silicio del tubo de cuarzo, aunque dicha concentración fue muy baja, 0.13 % Fe, 1.98 % al Cu estos probablemente a contaminación de la muestra. Estos porcentajes de los diferentes elementos que constituyen al carburo corresponden a la zona de la muestra que fue tomada para analizar (figura 3.27).

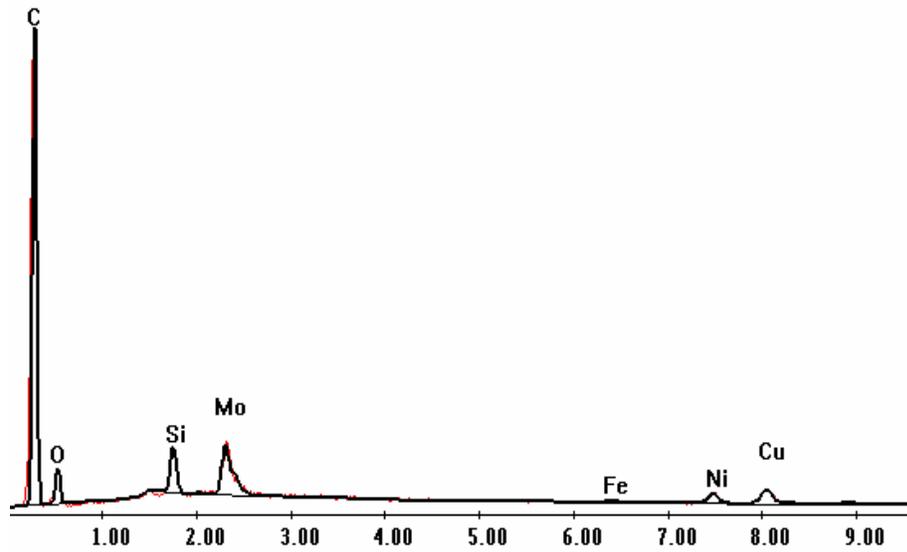


Figura 3.27 Análisis elemental EDS del Carburo de NiMo-50 %.

La figura 3.28 presenta una imagen en general del catalizador másico de NiW al 50 % de W podemos observar que la morfología general nos indica que es homogénea en toda la muestra, aunque de distinto tamaño la misma forma, se pueden observar partículas brillantes correspondientes al carburo de W (partículas señaladas con flechas).

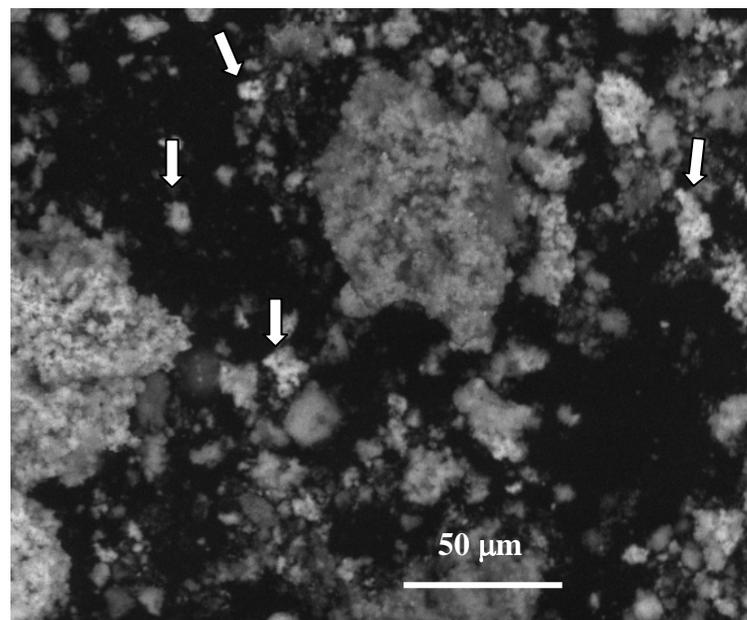


Figura 3.28 Imagen de SEM del catalizador de NiWC-50 % de Mo a 400X.

Los resultados obtenidos mediante el análisis elemental EDS de la muestra del carburo de NiW, el 71.27 % peso corresponde al carbono, 58.6 % peso al níquel, y 15.3 % de W solamente en la área analizada. Estos porcentajes de los diferentes elementos que constituyen al carburo corresponden a la zona de la muestra que fue tomada para analizar figura 3.29.

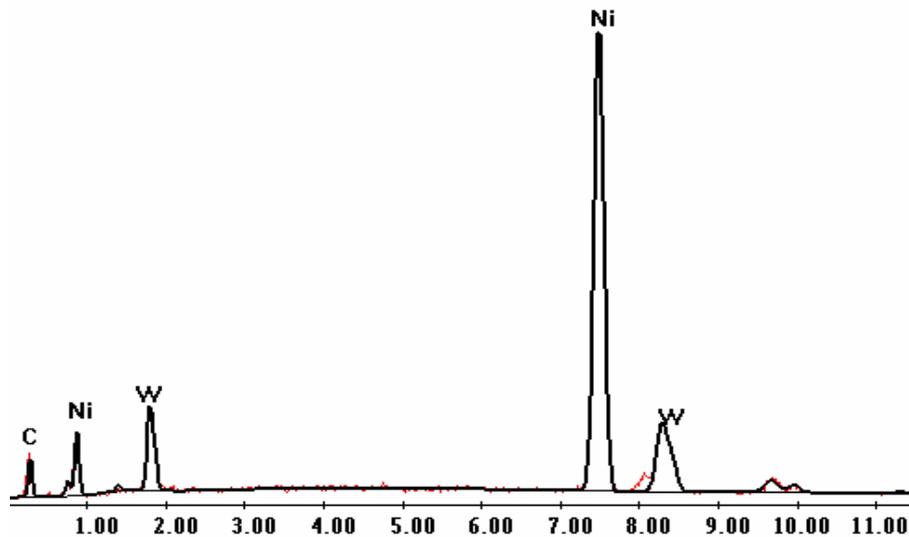


Figura 3.29 Análisis elemental EDS del Carburo de NiW-50 %.

En la figura 3.30 se presenta la imagen general de catalizador de NiMoC/ γ -Al₂O₃, el la cual podemos observar que presenta fibras de carbono y también presenta partículas brillantes asignadas al carburo de níquel y partículas del carburo de molibdeno de diferentes tamaños. Se observan fibras alargadas que están conformadas de carbon y molibdeno, también aparecen partículas que pertenecen al carburo de níquel segregadas en toda la muestra. Las partículas del soporte alcanzaron tamaños desde 10 hasta 40 μ m lo que se atribuye una buena dispersión del material de carburo de níquel, sin embargo las fibras de Mo₂C alcanzaron tamaños de longitud hasta 100 μ m y espesores de 40 μ m.

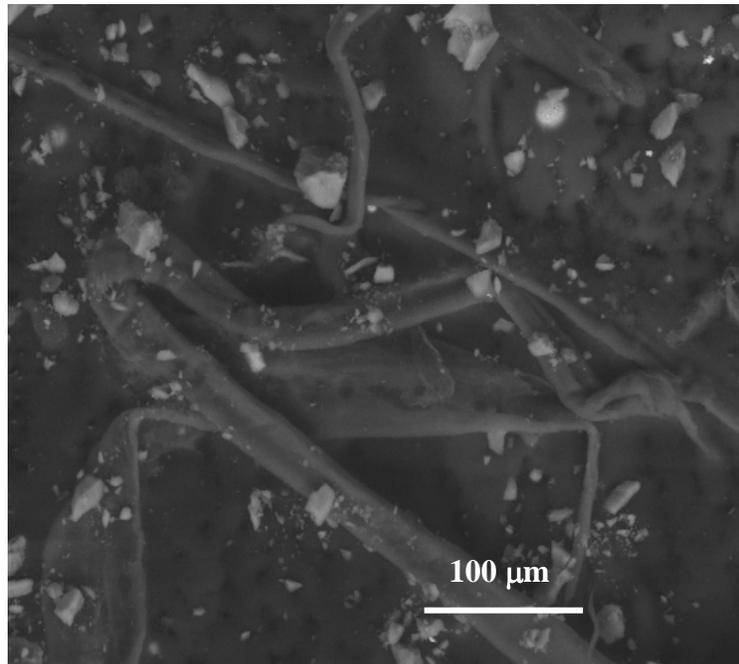


Figura 3.30 Imagen de SEM del catalizador de NiMoC/ γ -Al₂O₃ a 300 X.

Los resultados obtenidos mediante el análisis elemental EDS de la muestra del carburo de NiMoC/Al₂O₃, Rel. 0.5, 2 P, el 69.71% peso corresponde al carbono, el 22.52% al oxígeno, 4.15 al aluminio, 0.43 % peso al níquel, 0.16 % al fósforo y 15.3 % de W, 0.33 % al Si, 0.65 % al azufre, 2.04 % al cobre, la presencia de Si es debido al desprendimiento del tubo de cuarzo donde se lleva a cabo la síntesis, el S y Cu de desconoce la presencia de estos pero puede atribuirse a contaminación de la muestra.

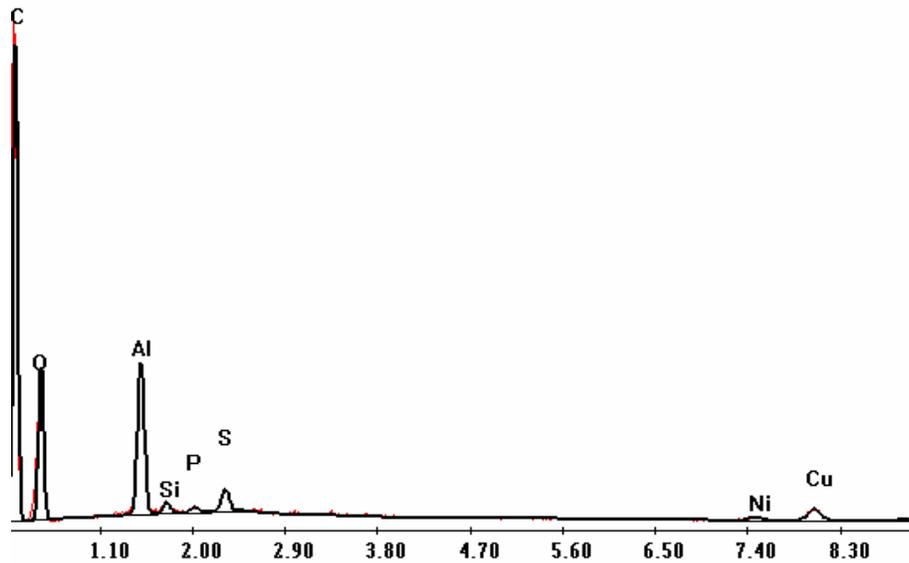


Figura 3.31 Análisis elemental EDS del Carburo de NiMoC/Al₂O₃, Rel. 0.5 al 2% P.

En la figura 3.32 se presenta la imagen general de catalizador de NiWC/ γ -Al₂O₃, el cual podemos observar presenta partículas brillantes asignadas al carburo de níquel y partículas del soporte de diferentes tamaños también aparecen partículas que pertenecen al carburo de tungsteno segregadas en toda la muestra (partículas señaladas con flechas). Las partículas del soporte alcanzaron tamaños desde 50 hasta 100 μ m lo que se atribuye una buena dispersión del material de carburo de níquel.

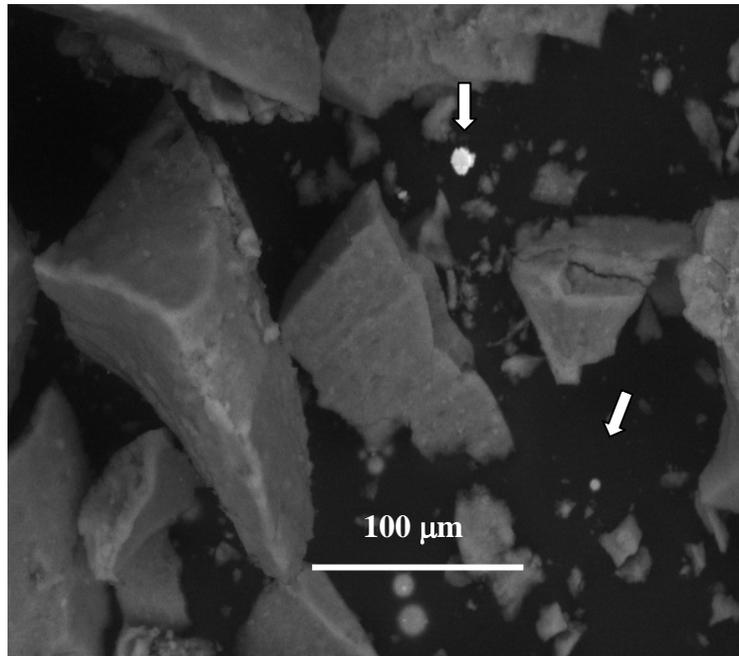


Figura 3.32 Imagen de SEM del catalizador de NiMoC/ γ -Al₂O₃, Rel. 0.5 a 300 X.

Los resultados obtenidos mediante el análisis elemental EDS de la muestra del carburo de NiWC/Al₂O₃, Rel. 0.5, el 17.9% peso corresponde al carbono, el 30.8 % al oxígeno, 39.48 al aluminio, 1.99 % peso al níquel, y 9.83 % de W. Estos porcentajes de los diferentes elementos que constituyen al carburo corresponden a la zona de la muestra que fue tomada para analizar (Figura 3.33).

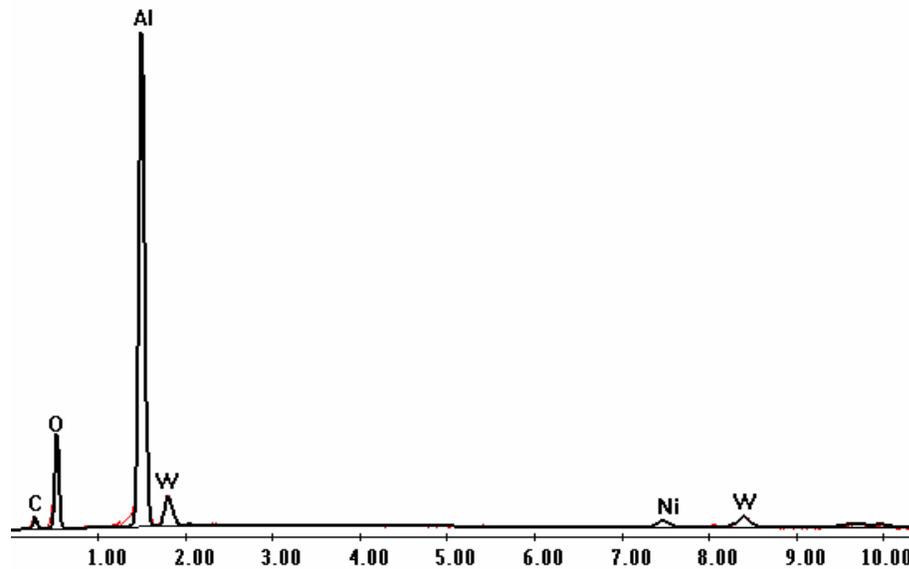


Figura 3.33 Análisis elemental EDS del Carburo de NiMoC/Al₂O₃, Rel. 0.5.

En la figura 3.34 se presenta la imagen general de catalizador de NiMoC/ MCM-41-PAN-P, el la cual podemos observar que presenta fibras de carbono y también presenta partículas brillantes asignadas al carburo de níquel y partículas del carburo de molibdeno de diferentes tamaños. Se observa una fibra alargada que están conformada de carbón y molibdeno, también aparecen partículas que pertenecen al carburo de níquel segregadas en toda la muestra. Las partículas del soporte alcanzaron tamaños desde 20 hasta 80 μm lo que se atribuye una buena dispersión del material de carburo de níquel, sin embargo las fibras de MoC alcanzaron tamaños de longitud hasta 100 μm y espesores de 35 μm .

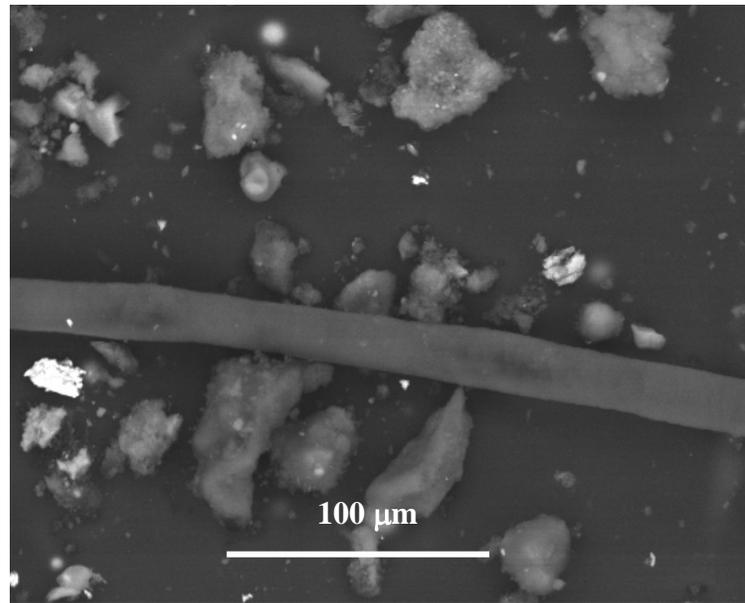


Figura 3.34 Imagen de SEM del catalizador de NiMoC/ MCM-41-PAN-P a 300 X.

Los resultados obtenidos mediante el análisis elemental EDS de la muestra del carburo de NiMoC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.5, 2 P, el 80.64 % peso corresponde al carbono, el 9.71 % al oxígeno, 1.42 % peso al níquel, 3.55 % de Mo, 2.69 % al Si, 1.99 % (Figura 3.35)

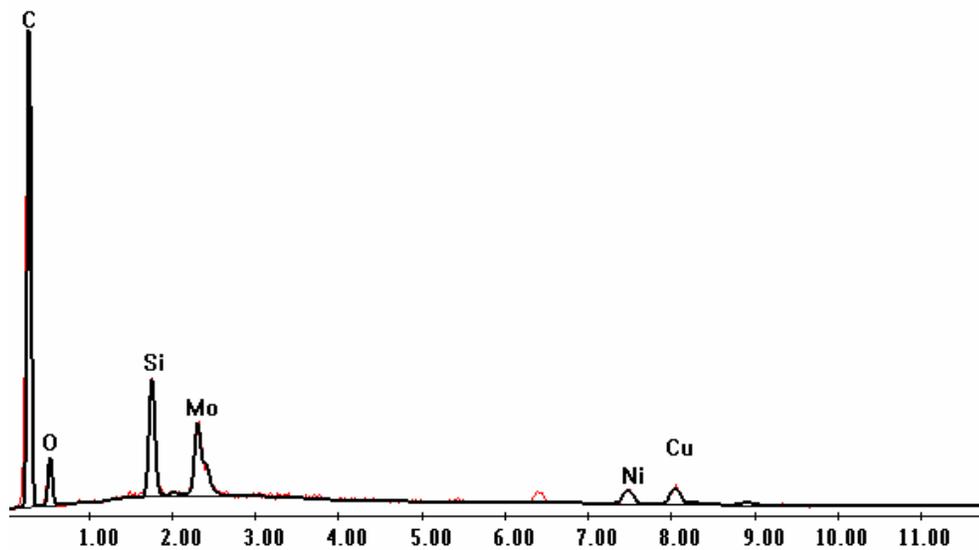


Figura 3.35 Análisis elemental EDS del Carburo de NiMoC/Al₂O₃, Rel. 0.5.

En la figura 3.36 presenta la imagen general de catalizador de NiWC/ MCM-41-PAN-P, el la cual podemos observar agregados de partículas de diferentes tamaños, la presencia de hojuelas correspondientes al poliacrionitrilo, también presenta partículas brillantes asignadas al carburo de níquel y partículas del carburo de tungsteno de diferentes formas y tamaños que van desde 5 hasta 20 μm , lo que se atribuye una buena dispersión del material de carburo de níquel y tungsteno.

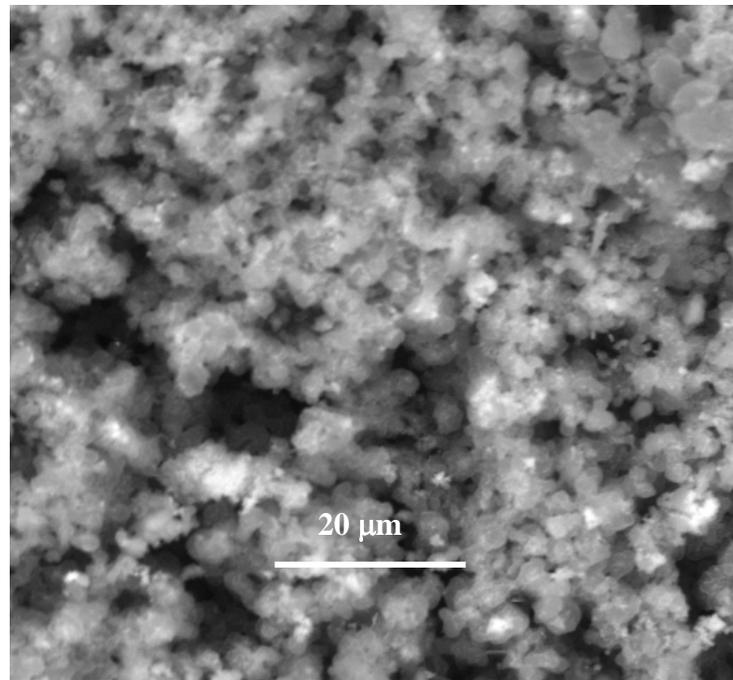


Figura 3.36 Imagen de SEM del catalizador de NiWC/ MCM-41-PAN-P a 1000 X.

Los resultados obtenidos mediante el análisis elemental EDS de la muestra del carburo de NiWC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.5, el 50.39 % peso corresponde al carbono, el 15.16 % al oxígeno, el 12.83 % peso al Si, el 4.73 % de Ni, y 16.89 % W, (Figura 3.37)

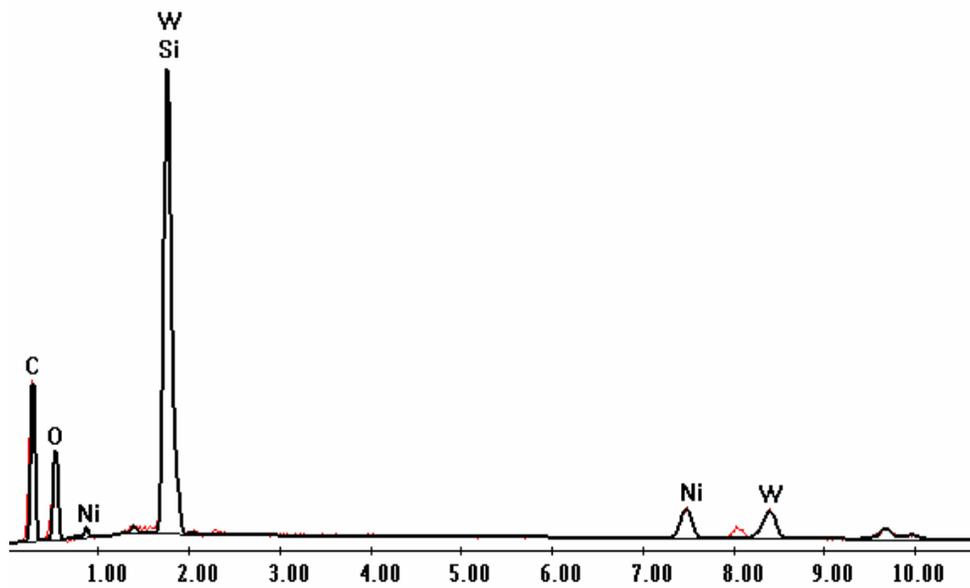


Figura 3.37 Análisis elemental EDS del Carburo de NiWC/MCM-41-PAN-P.

3.4 Propiedades de Superficie

La figura 3.38 muestra los espectros de infrarrojos típicos, como podemos observar existen bandas a 520 y 1110 cm^{-1} correspondientes a grupos Si-O, en todos los soportes pirolizados a 450, 750, 1000 $^{\circ}\text{C}$ y estas disminuyen conformen aumenta la temperatura, bandas a 720, 2349 cm^{-1} pertenecen a grupos O=C=O, pero en el soporte de MCM-41 con PAN se observa una banda a 2245 cm^{-1} característica del poliacrilonitrilo (PAN), también se observa en la muestra de PAN pirolizado a 450 $^{\circ}\text{C}$ y es notable la desaparición de esta señal. Apoyándose en la teoría de ciclización aromática, propuesta por diversos autores para el poliacrilonitrilo, cuando este es sometido a tratamientos pirolíticos a alta temperatura. Nuevas bandas aparecen en la región de 1400-1600 cm^{-1} las cuales han sido asignadas a los dobles enlaces C=C y C=N en el PAN-P⁽¹⁰⁸⁾. En los soportes MCM-41, MCM-41-PAN, MCM-41-PAN-P-450, se observa una banda ancha correspondiente a grupos hidroxilos (OH), los cuales pueden atribuirse a agua de coordinación (3380 cm^{-1}), lo cual se confirma por que desaparecen al aumentar la temperatura de pirolisis.

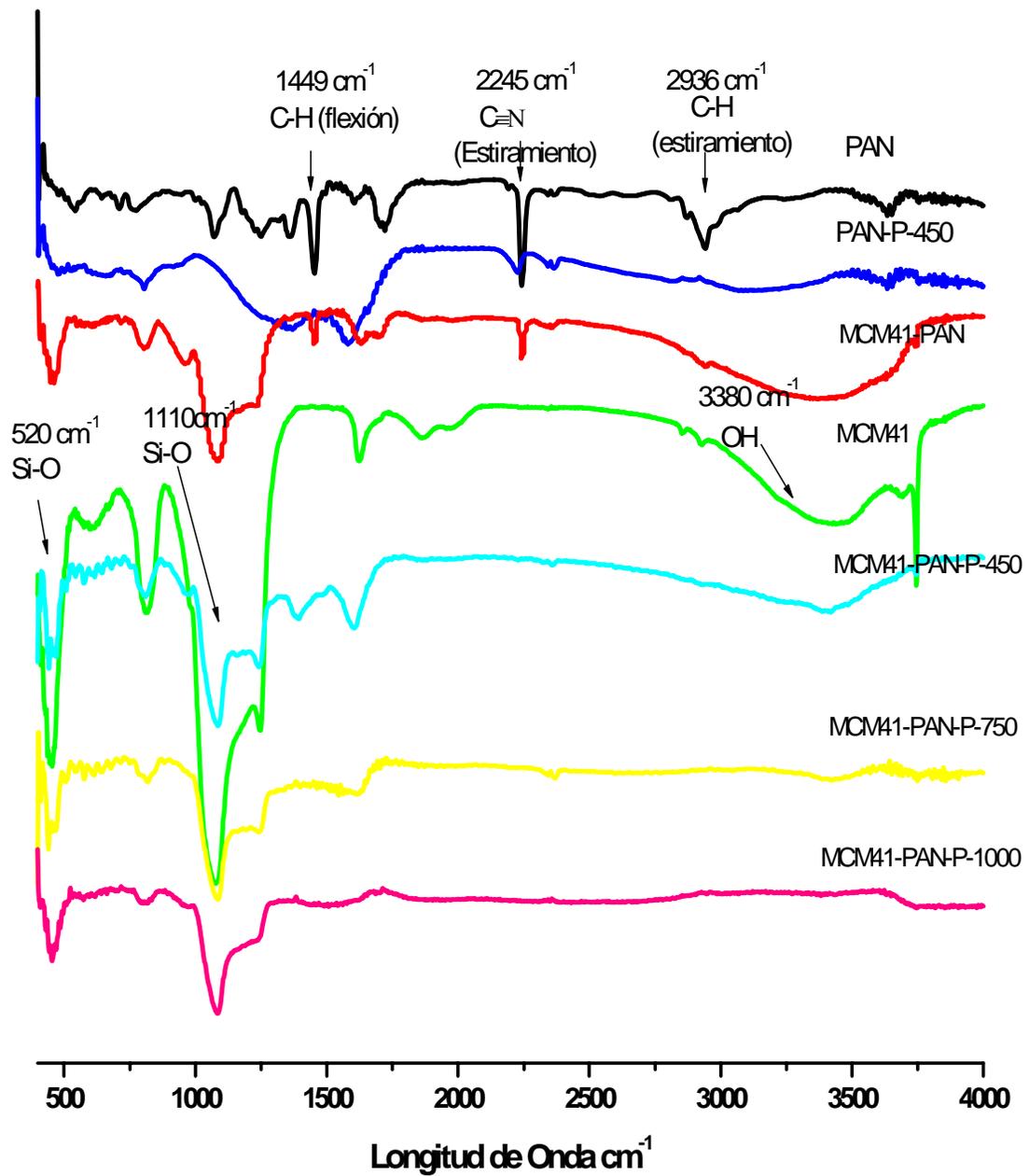


Figura 3.38 Espectrograma infrarrojo del PAN, PAN-P y de las muestra de MCM-41 pirolizados a diferentes temperaturas.

La figura 3.39 muestra los espectros de infrarrojos típicos de la MCM-48 y de MCM-48-PAN-P, pirolizados a diferentes temperaturas, como podemos observar que también presentan las bandas a 520 y 1110 cm^{-1} correspondientes a grupos Si-O, en todos los soportes pirolizados a 450, 1000 $^{\circ}\text{C}$ y estas disminuyen conformen aumenta la temperatura, bandas a 720, 2349 cm^{-1} pertenecen a grupos O=C=O, pero en el soporte de MCM-41 con PAN se observa una banda a 2245 cm^{-1} característica del poliacrilonitrilo (PAN), también se observa en la muestra de PAN pirolizado a 450 $^{\circ}\text{C}$ y es notable la desaparición de esta señal. Apoyándose en la teoría de ciclización aromática, propuesta por diversos autores para el poliacrilonitrilo, cuando este es sometido a tratamientos pirolíticos a alta temperatura⁽¹⁰⁹⁾.

Nuevas bandas aparecen en la región de 1400-1600 cm^{-1} las cuales han sido asignadas a los dobles enlaces C=C y C=N en el PAN-P. En los soportes MCM-41, MCM-41-PAN, MCM-41-PAN-P-450, se observa una banda ancha correspondiente a grupos hidroxilos (OH), los cuales pueden deberse a agua de coordinación (3380 cm^{-1}), lo cual se confirma por que desaparecen al aumentar la temperatura de pirolisis.

Tabla 3.11 Grupos Funcionales

Wawenumber (cm^{-1})	Banda Característica
580	Si-O
1110	Si-O
1449	C-H (Flexión)
2245	C \equiv N
2349	O=C=O
2936	C-H (Estiramiento)
1400	C=C
1600	C=N
3380	OH

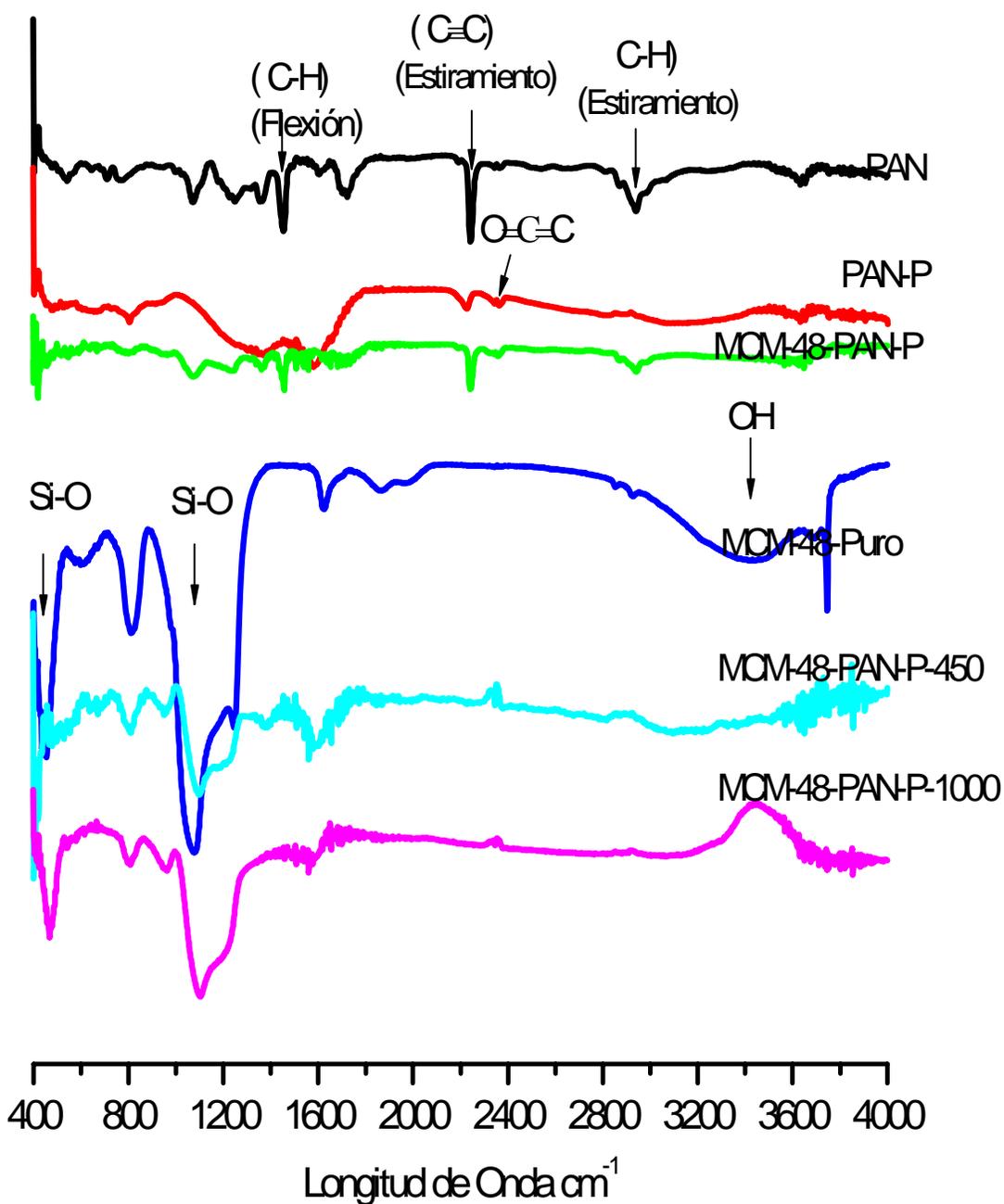


Figura 3.39 Espectrograma infrarrojo del PAN, PAN-P y de las muestra de MCM-48 pirolizados a diferentes temperaturas.

La figura 3.40, 3.41, 3.42 muestran los espectros de infrarrojos típicos de la series de soportes mesoporosos MP-1, IMP-2 y SBA-15 puros y pirolizados a diferentes temperaturas,

como podemos observar que también presentan las bandas a 520 y 1110 cm^{-1} correspondientes a grupos Si-O, en todos los soportes pirolizados a 450, 1000 $^{\circ}\text{C}$ y estas disminuyen conformen aumenta la temperatura, bandas a 720, 2349 cm^{-1} pertenecen a grupos O=C=O debido a la humedad del medio ambiente estos se ven muy reflejados en ambas series de soporte de IMP-1, IMP-2 y SBA-15, en el soporte IMP-2 y SBA-15 pirolizados con PAN cm^{-1} característica del poliacrilonitrilo (PAN), también se observa en la muestra de PAN pirolizado a 450 $^{\circ}\text{C}$ y es notable la desaparición de esta señal. Apoyándose en la teoría de ciclización aromática, propuesta por diversos autores para el poliacrilonitrilo, cuando este es sometido a tratamientos pirolíticos a alta temperatura.

Aparecen nuevas bandas en la región de 1400-1600 cm^{-1} las cuales han sido asignadas a los dobles enlaces tipo C=C y C=N en el material PAN-P. En los soportes IMP-1-PAN, IMP2-PAN y SBA-15-PAN, IMP-2-PAN-P-450 y SBA-15-2-PAN-P-450, se observa una banda ancha correspondiente a grupos hidroxilos (OH), los cuales pueden atribuirse a agua de coordinación (3380 cm^{-1}).

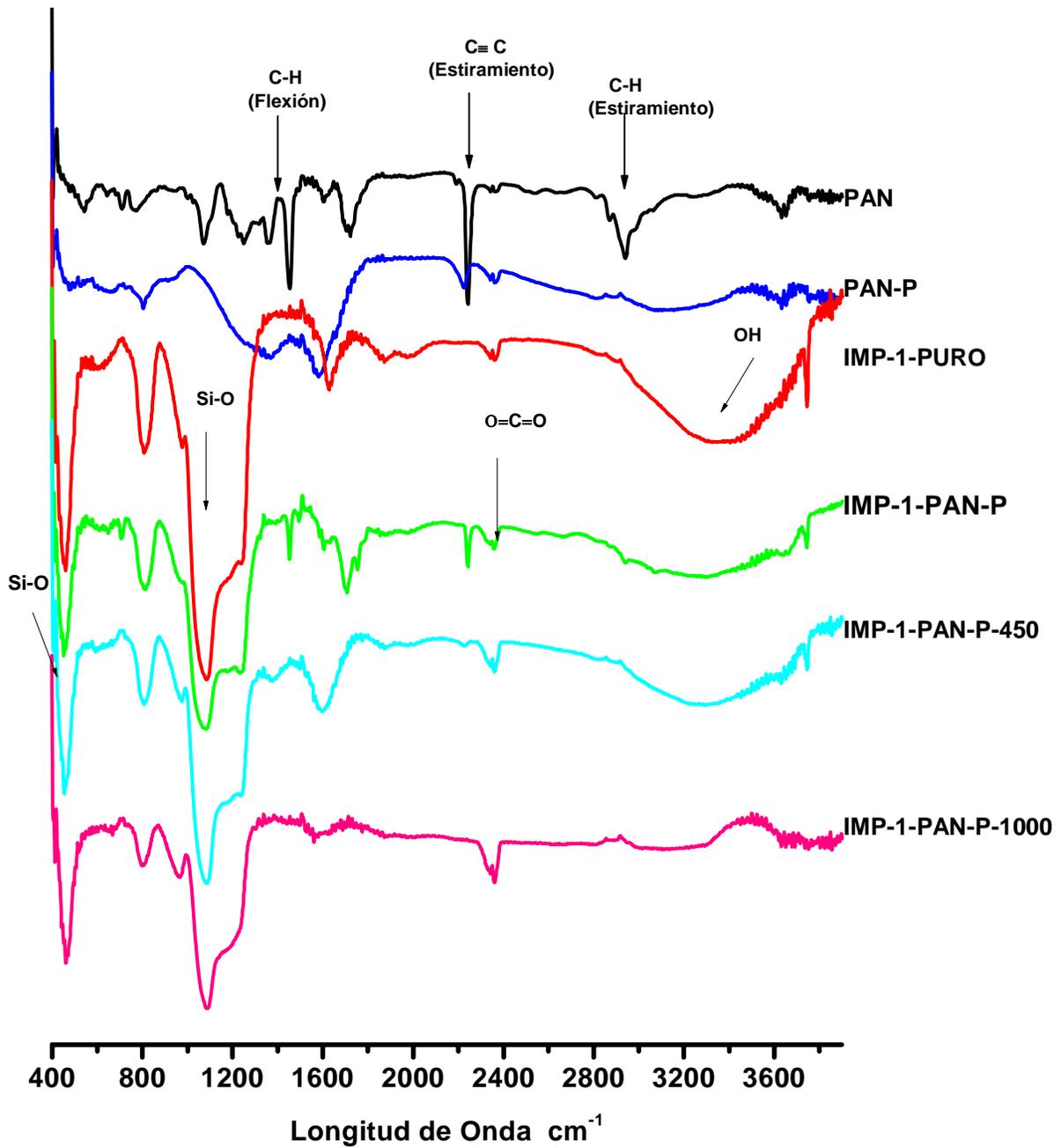


Figura 3.40 Espectrograma infrarrojo del PAN, PAN-P y de las muestra de IMP-1 pirolizados a 450, 1000 °C.

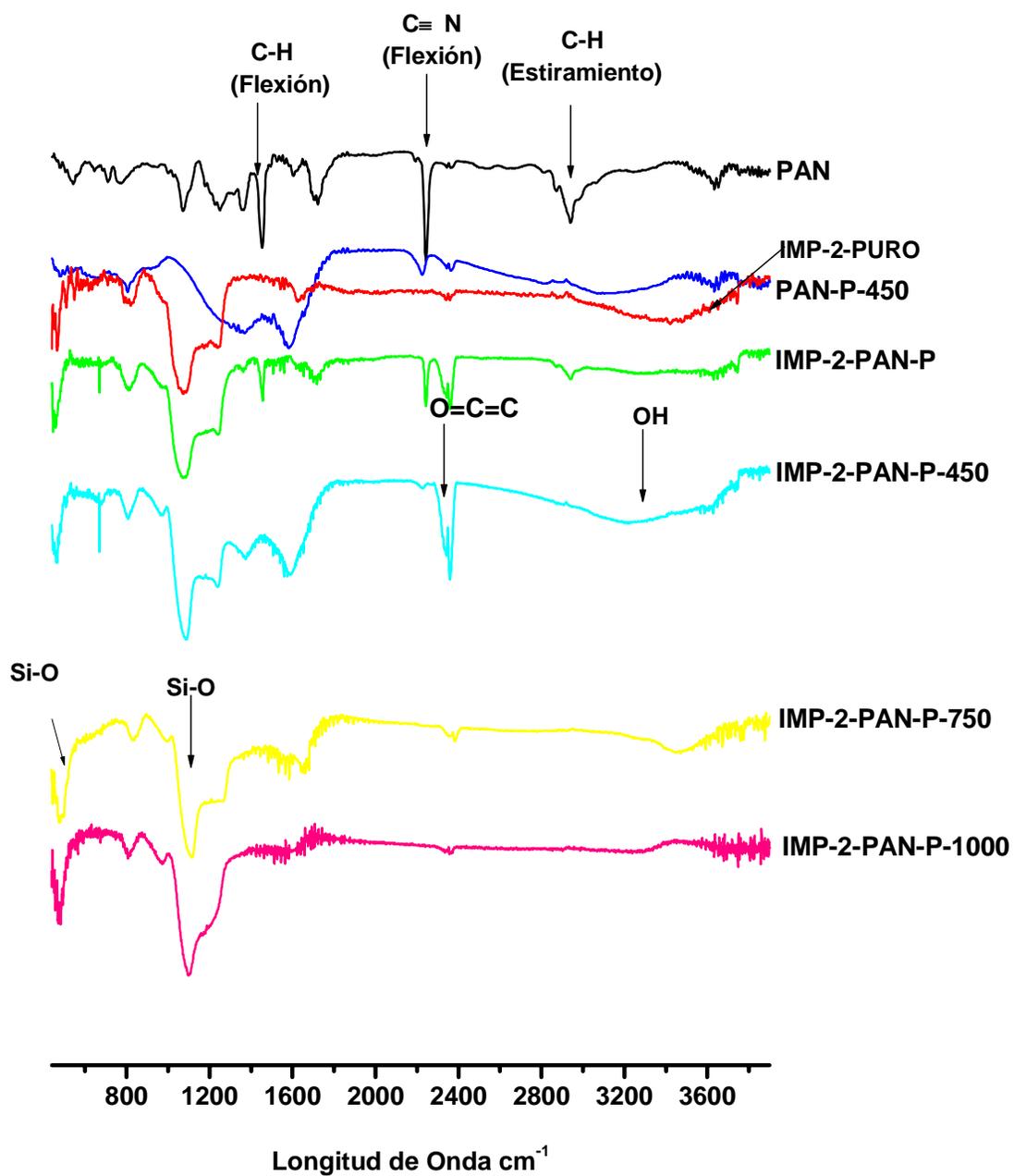


Figura 3.41 Espectrograma infrarrojo del PAN, PAN-P y de las muestra de IMP-2 pirolizados a 450, 1000 °C.

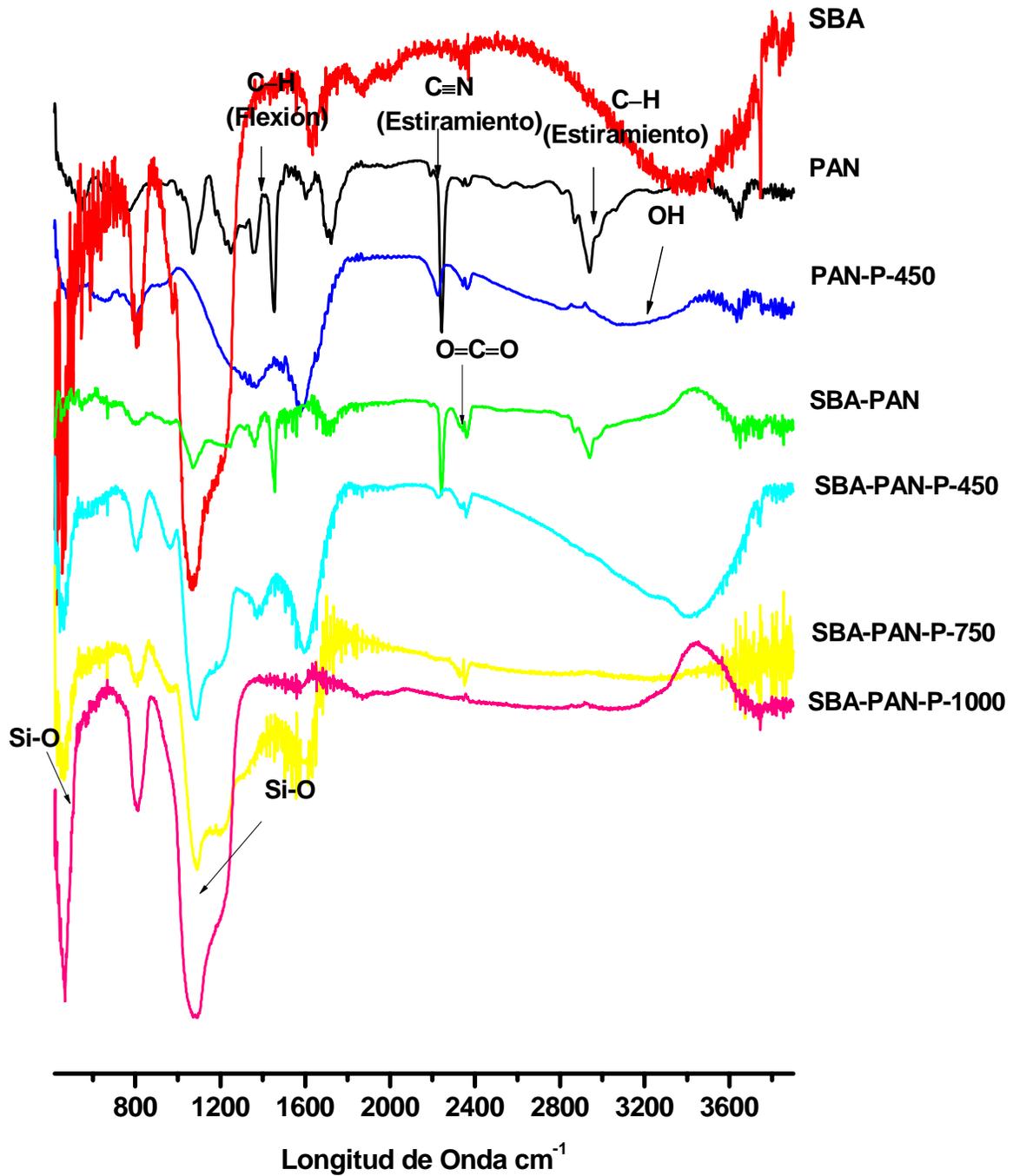


Figura 3.42 Espectrograma infrarrojo del PAN, PAN-P y de las muestra de SBA-15 pirolizados a 450, 1000 °C.

3.5 Temperatura Programada de amoniaco (TPD de NH₃)

No existe estudio alguno sobre la caracterización de estos sólidos mediante TPD-NH₃, pero se necesita evaluar la intensidad de la acidez presente en los materiales, por lo que se tomaron muestras representativas de cada una de las series preparadas y en la tabla 3.12 presentan los valores obtenidos de acidez total de los catalizadores de carburos monometálicos de Ni, Mo y W soportados en γ -Al₂O₃.

Tabla 3.12 Acidez de los carburos monometálicos de Ni, Mo y W soportados en γ -Al₂O₃

Muestra	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
NiC/ γ -Al ₂ O ₃	127	0.47
MoC/ γ -Al ₂ O ₃	119	0.51
WC/ γ -Al ₂ O ₃	133	0.51

La tabla 3.13 y la figura 3.43, muestran la distribución de sitios ácidos de los carburos de las tres series de Ni, Mo W soportados en γ -Al₂O₃ (Criterion comercial 281). Estos materiales exhiben termogramas de desorción con intensidades de picos muy similares, y presentan mayor porcentaje distribución de sitios fuertes como se puede observar tanto en la tabla como en termograma.

Tabla 3.13 % Distribución de sitios ácidos de los carburos de Ni, Mo y WC soportados γ -Al₂O₃ (Criterion comercial 281).

Muestra	% Sitios Débiles	% Sitios Medios	% Sitios Fuertes
NiC/ γ -Al ₂ O ₃	13	29	58
MoC/ γ -Al ₂ O ₃	21	31	48
WC/ γ -Al ₂ O ₃	19	33	48

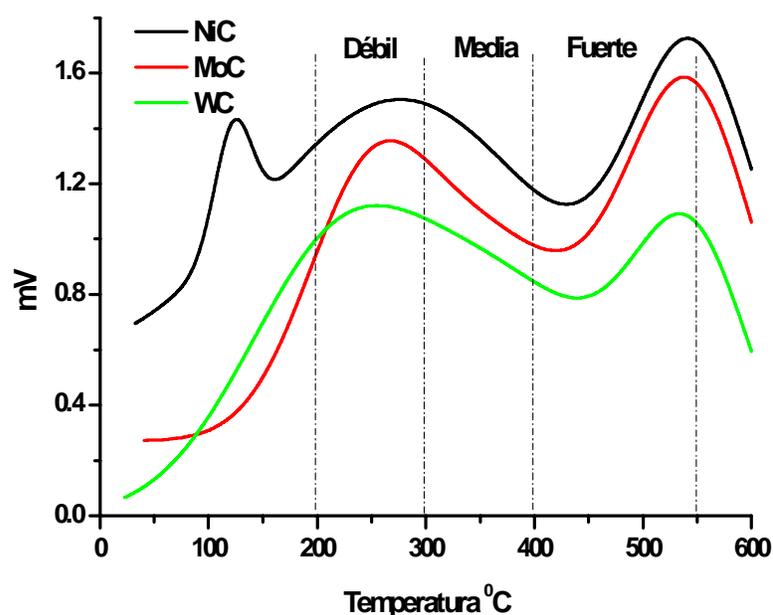


Figura 3.43 Termograma de desorción de NH₃ de los catalizadores de Ni, Mo y W soportados en γ -Al₂O₃ (Criterion comercial 281).

Los catalizadores de carburo de NiMo y NiW másicos no presentaron acidez por lo que no se reportaron por esta técnica. La tabla 3.14 presentan los valores obtenidos de acidez total en ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) y en ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$) de los catalizadores de carburos bimetálicos de NiMo.

Tabla 3.14 Acidez total de los carburos bimetálicos de NiMo soportados en γ -Al₂O₃

Muestra	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
NiMoC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel 0.3	166	0.76
NiMoC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel 0.3, 2% P	176	0.95
NiMoC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel 0.5	106	0.50
NiMoC/ γ -Al ₂ O ₃ , Rel 0.5, 2% P	184	1.00

La tabla 3.15 y la figura 3.44, muestran la distribución de sitios ácidos de los carburos bimetalicos de NiMo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Criterion comercial 281). Podemos ver que esta serie de materiales exhiben termogramas de desorción con intensidades de picos muy similares, y presentan mayor porcentaje distribución de sitios fuertes como se puede observar tanto en la tabla como en termograma.

Tabla 3.15 % Distribución de sitios ácidos de los carburos de NiMo soportados $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Muestra	% Sitios Débiles	% Sitios Medios	% Sitios Fuertes
NiMoC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel 0.3	23	26	51
NiMoC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel 0.3, 2% P	20	33	47
NiMoC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel 0.5	20	30	50
NiMoC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel 0.5, 2% P	21	32	47

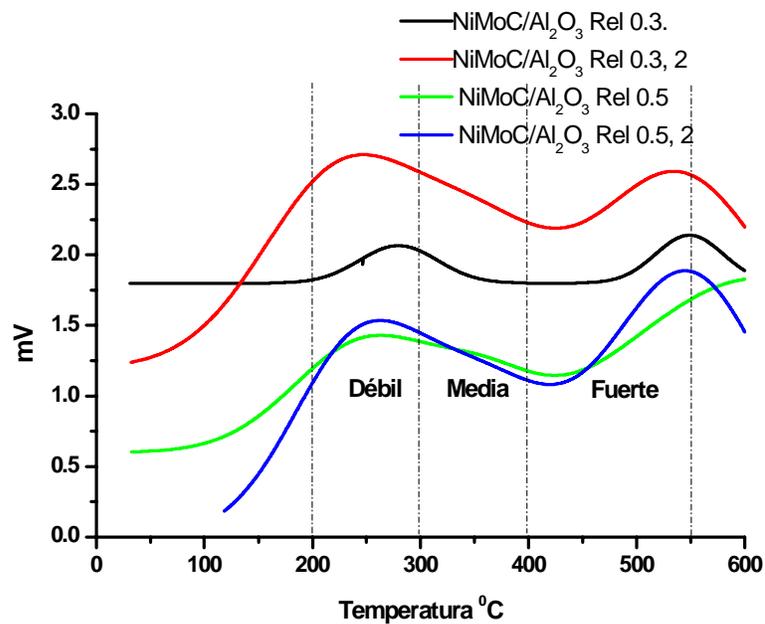


Figura 3.44 Termograma de desorción de los catalizadores bimetalicos de la serie de NiMo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Criterion comercial 281).

La tabla 3.16 presentan los valores obtenidos de acidez total en ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) y en ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$) de los catalizadores de carburos bimetálicos de NiW soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Criterion comercial 281).

Tabla 3.16 Acidez total de los carburos bimetálicos de NiW soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Criterion comercial 281)

Muestra	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
NiWC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel 0.3	62	0.30
NiWC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel 0.3, 2% P	85	0.46
NiWC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel 0.5	139	0.60
NiWC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel 0.5, 2% P	81	0.51

La tabla 3.17 muestra el porcentaje de distribución de sitios ácidos de los carburos bimetálicos de NiW soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Criterion comercial 281). Estos materiales exhiben termogramas de desorción con intensidades de picos muy similares entre ellos mismos, y la distribución con mayor porcentaje es hacia distribución de sitios fuertes y se ve claramente en la figura 3.45.

Tabla 3.17 % Distribución de sitios ácidos de los carburos de NiW soportados $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Criterion comercial 281).

Muestra	% Sitios Débiles	% Sitios Medios	% Sitios Fuertes
NiWC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel 0.3	20	31	49
NiWC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel 0.3, 2% P	21	33	46
NiWC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel 0.5	13	27	60
NiWC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rel 0.5, 2% P	20	32	48

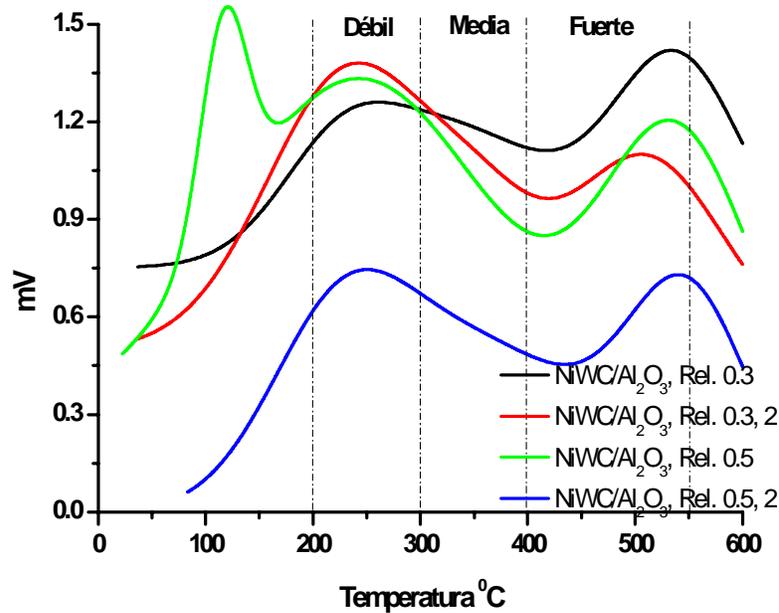


Figura 3.45 Termograma de desorción de los catalizadores bimetalicos de la serie de NiW soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Criterion comercial 281).

La tabla 3.18 presenta los valores obtenidos de acidez total en ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) y en ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$) de los catalizadores de carburos bimetalicos de NiW soportados $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ podemos observar que cuando se le adiciona fósforo a los catalizadores el efecto de estos en un aumento de acidez.

Tabla 3.18 Acidez total de los carburos bimetalicos de NiW soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Criterion comercial 281)

Muestra	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
NiWC/MCM41-PAN, Rel 0.3	283	1.05
NiWC/MCM41-PAN, Rel 0.3,2% P	316	1.40
NiWC/MCM41-PAN, Rel 0.5	211	0.74
NiWC/MCM41-PAN, Rel 0.5,2% P	265	1.48

La tabla 3.19 y la figura 3.46, muestran la distribución de sitios ácidos de los carburos bimetalicos de NiW soportados en MCM41-PAN-P. Podemos ver que los catalizadores NiWC/MCM41-PAN, Rel 0.3 y NiWC/MCM41-PAN, Rel 0.3, 2% P exhiben termogramas de desorción con intensidades de picos muy similares entre ellos, y los otros catalizadores NiWC/MCM41-PAN, Rel 0.5 y NiWC/MCM41-PAN, Rel 0.5, 2% P se ve menos intensos que los dos catalizadores anteriores.

Tabla 3.19 % Distribución de sitios ácidos de los carburos de NiW soportados en MCM-41-PAN-P.

Muestra	% Sitios Débiles	% Sitios Medios	% Sitios Fuertes
NiWC/MCM41-PAN, Rel 0.3	31	11	58
NiWC/MCM41-PAN, Rel 0.3,2% P	24	29	47
NiWC/MCM41-PAN, Rel 0.5	16	38	46
NiWC/MCM41-PAN, Rel 0.5,2% P	17	36	47

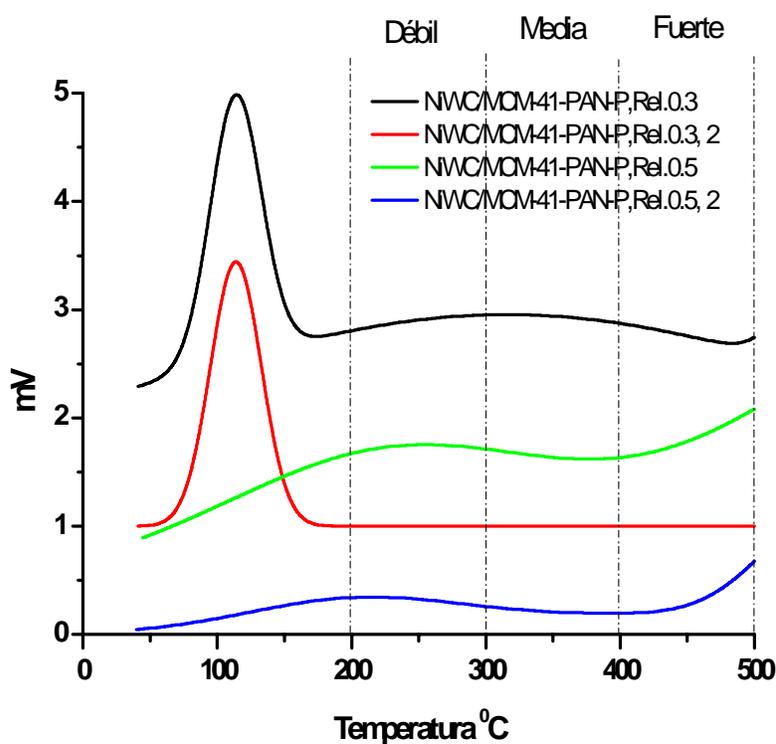


Figura 3.46 Termograma de desorción de los catalizadores bimetalicos de la serie de NiW soportados en MCM-41-PAN-P.

La tabla 3.20 presenta los valores obtenidos de acidez total en ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) y en ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$) de los catalizadores de carburos bimetalicos de NiMo soportados en los diferentes materiales mesoporosos: MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2, SBA-15 podemos ver que la acidez va del orden de 35 a 130 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$

Tabla 3.20 Acidez total de los carburos bimetalicos de NiW soportados en los diferentes materiales mesoporosos MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2 y SBA-15

Muestra	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
NiMoC/MCM-41-PAN, Rel 0.5,2% P	130	0.72
NiMoC/MCM-48-PAN, Rel 0.5,2% P	77	0.47
NiMoC/IMP-1-PAN, Rel 0.5,2% P	35	0.16
NiMoC/IMP-2-PAN, Rel 0.5,2% P	65	0.59
NiMoC/SBA-15-PAN, Rel 0.5,2% P	117	0.92

La tabla 3.21 y la figura 3.47, muestran la distribución de sitios ácidos de los carburos bimetalicos de NiMo soportados en MCM41-PAN-P. Los catalizadores NiMoC/MCM-41-PAN, Rel 0.5,2% P y el NiMoC/MCM-48-PAN, Rel 0.5,2% P exhiben termogramas de desorción con intensidades de picos muy similares entre ellos, y presentan porcentaje distribución de sitios fuertes 57 al 52 % respectivamente como se puede observar tanto en la tabla como en termograma.

Tabla 3.21 % Distribución de sitios ácidos de los carburos de NiMo soportados en los diferentes materiales mesoporosos MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2, SBA-15 pirolizados con PAN.

Muestra	% Sitios Débiles	% Sitios Medios	% Sitios Fuertes
NiMoC/MCM-41-PAN, Rel 0.5,2% P	21	22	57
NiMoC/MCM-48-PAN, Rel 0.5,2% P	12	36	52
NiMoC/IMP-1-PAN, Rel 0.5,2% P	19	26	55
NiMoC/IMP-2-PAN, Rel 0.5,2% P	17	27	56
NiMoC/SBA-15-PAN, Rel 0.5,2% P	13	28	59

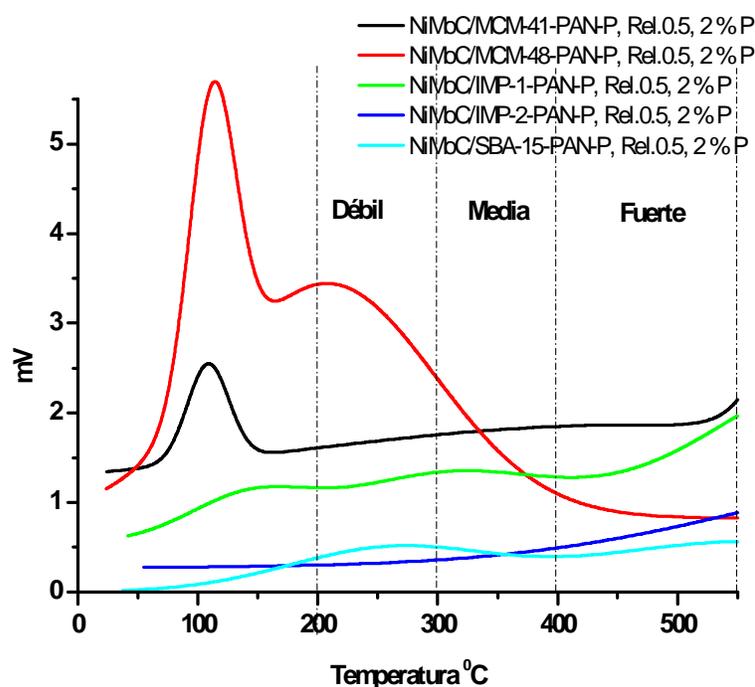


Figura 3.47 Termograma de desorción de los catalizadores bimetalicos de la serie de NiMo soportados en MCM-41, MCM-48, IMP1, IMP-2, SBA-15 pirolizados con poliacrilonitrilo.

3.6 Propiedades de Estabilidad Estructural

Las curvas obtenidas a partir del termoanálisis proporcionan información muy importante acerca de las pérdidas de peso en el material, los cambios estructurales, químicos y de descomposición de los materiales en función de la temperatura.

En la figura 3.48 se presenta el termograma del catalizador de NiMoC/MCM-41-PAN-P, podemos ver claramente que existe una pérdida de peso del 18 % debido principalmente a la eliminación de humedad superficial por ser el material altamente higroscópico entre 50 y 90 °C, se exhibe también una pequeña endoterma de deshidratación a ese mismo intervalo de temperatura. Posteriormente pierde un 5 % en forma progresiva hasta 500 °C, en seguida se tiene una pérdida de 45% en el intervalo entre 510-900 °C resultando entonces en una pérdida en peso total del 65 %.

Esto se debe principalmente a la desorción del agua superficial contenido en la estructura del material. Se observa principalmente una exoterma ancha en el intervalo de 490-600°C ocasionada por el desprendimiento de materia orgánica así como un pequeño pico exotérmico a 790-850 °C provocado por un arreglo u ordenamiento del material amorfo y desprendimiento de material orgánico en menor grado.

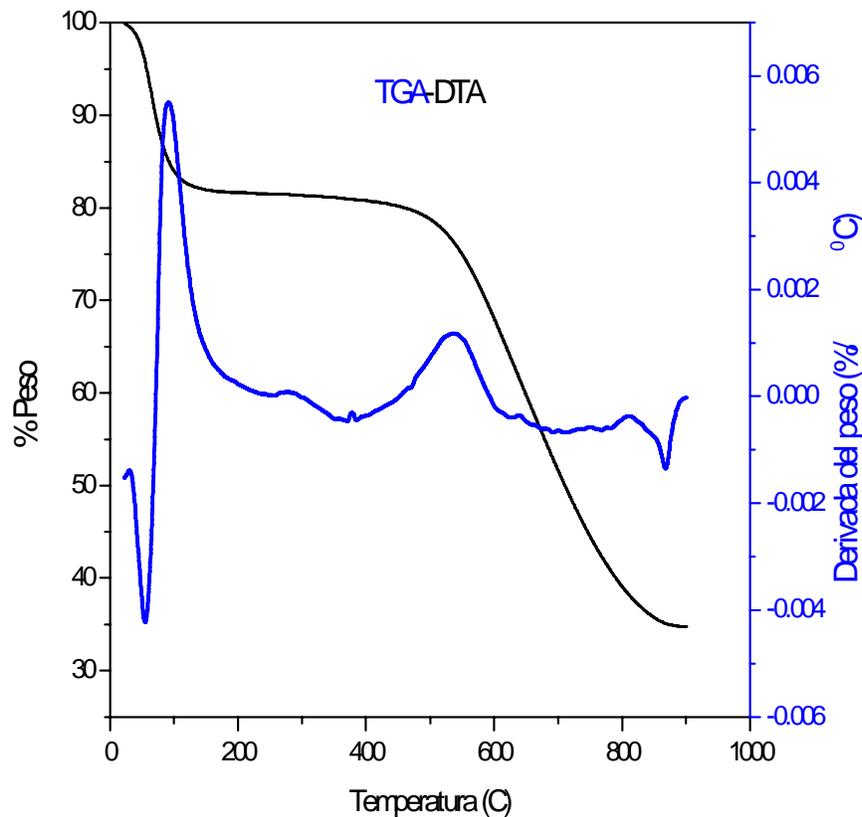


Figura 3.48 Termograma del catalizador de NiMoC/ MCM-41-PAN-P

El termograma del catalizador de NiMoC/MCM-48-PAN-P se muestra en la figura 3.49, existe una pérdida de peso del 5 % debido principalmente a la eliminación de humedad superficial del material entre 50 y 90 °C, se exhibe también una exoterma entre 30 y 150 °C, la señal exotérmica como consecuencia del reacondicionamiento u ordenamiento de los carburos de Ni y Mo por la eliminación de moléculas de agua, enseguida pierde un 33 % en forma progresiva de 150 hasta 500 °C, resultando entonces en una pérdida en peso total del 40 %. Esto se debe principalmente a la desorción del agua superficial contenido en la estructura del material. Se observa principalmente una exoterma en el intervalo de 490-600 °C ocasionada por el desprendimiento de materia orgánica así como otro pico ancho exotérmico a 610-800 °C provocado por un arreglo u ordenamiento del material amorfo y desprendimiento de material orgánico en menor grado.

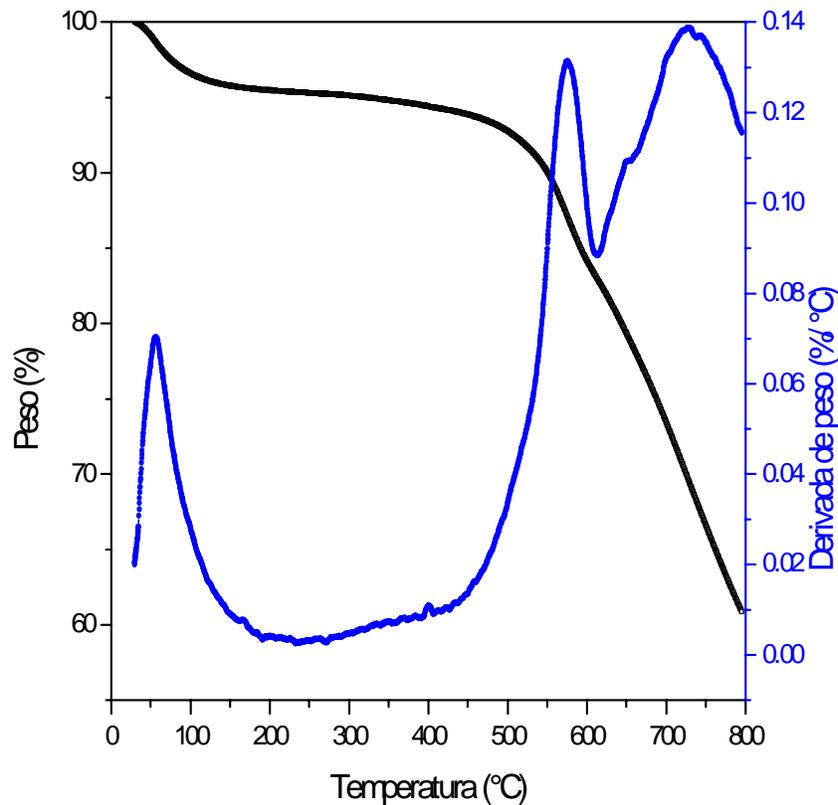


Figura 3.49 Termograma del catalizador de NiMoC/ MCM-48-PAN-P

En la figura 3.50 se muestra el termograma del catalizador de NiMoC/IMP-1-PAN-P se ve claramente, que existe una pérdida de peso del 3 % debido principalmente a la eliminación de humedad superficial del material entre 50 y 70 °C, se exhibe también una pequeña endoterma de deshidratación a esa mismo intervalo de temperatura, enseguida pierde un 2 % en forma progresiva de 150 hasta 500 °C, Además se puede observar una gran y estrecha flexión endotérmica en el intervalo de 260-270 °C debido al cambio físico propablemente a la eliminación de agua contenida molecularmente.

Enseguida se presenta un pico exotérmico bien definido entre 280 y 310 °C como resultado de una cristalización y reordenamiento estructural en la molécula por la remoción de agua enseguida se tiene una pérdida de 15% en el intervalo entre 500-645 °C resultando

entonces en una pérdida en peso total del 20 %. Esto se debe principalmente a la desorción del agua superficial contenido en la estructura del material.

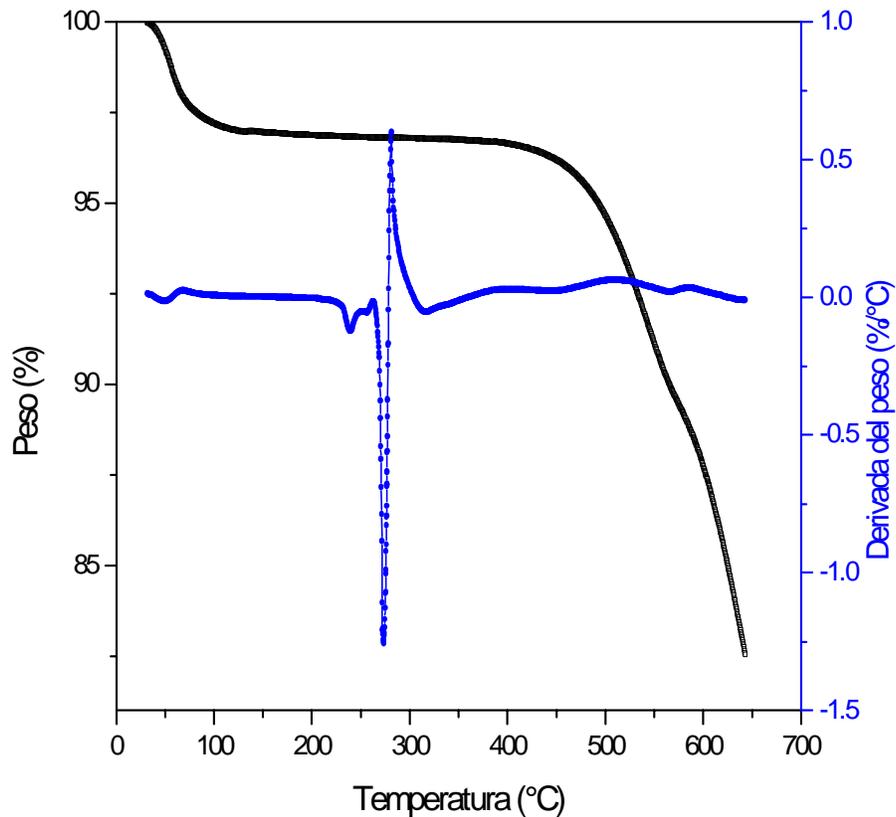


Figura 3.50 Termograma del catalizador de NiMoC/ IMP-1-PAN-P

La figura 3.51 muestra el termograma del catalizador NiMoC/IMP-2-PAN-P se muestra en, existe una pérdida de peso del 5 % debido principalmente a la eliminación de humedad superficial en el material entre 50 y 90 °C, enseguida se observa un pico exotérmico bien definido en el rango de temperatura de 30 a 100°C como resultado de una cristalización y reordenamiento estructural en la molécula por la remoción de agua, posteriormente pierde un 2 % en forma progresiva hasta 490 °C, enseguida se tiene una pérdida de 27% en el intervalo entre 500-800 °C resultando entonces en una pérdida en peso total del 32 %. Esto se debe principalmente a la desorción del agua superficial contenido en la estructura del material. Se

observa principalmente una exoterma ancha en el intervalo de 460-550 °C ocasionada por el desprendimiento de materia orgánica enseguida se tiene otro pico exotérmico extremadamente ancho a 560-800 °C provocado por un arreglo u ordenamiento del material amorfo.

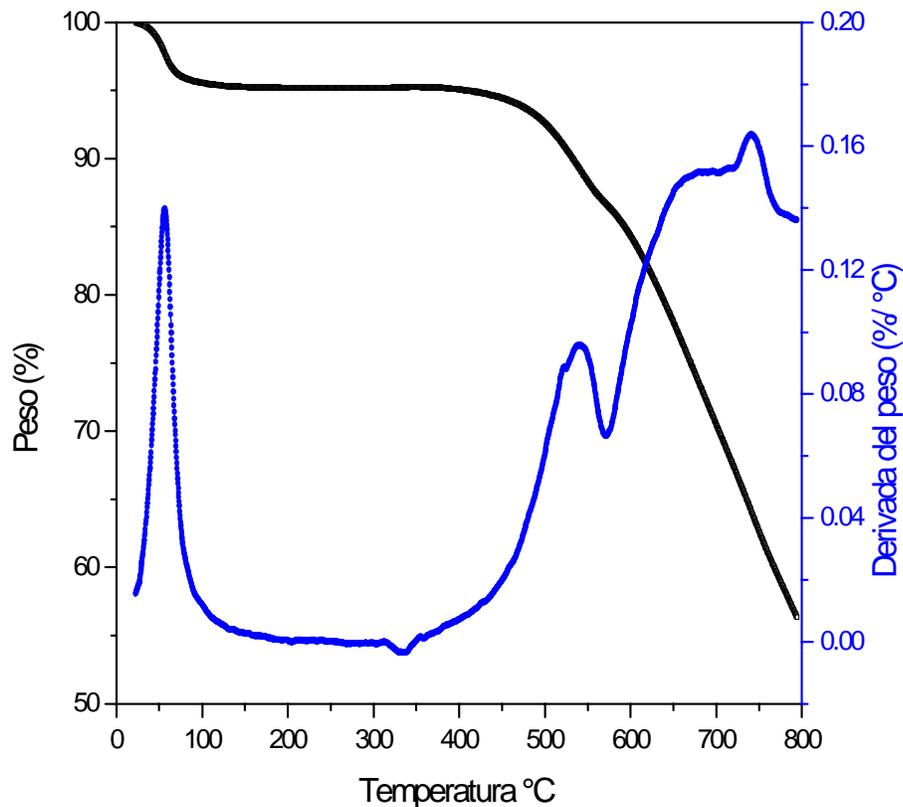


Figura 3.51 Termograma del catalizador de NiMoC/IMP-2-PAN-P

El termograma del catalizador de NiMoC/SBA-15-PAN-P presenta un comportamiento similar al catalizador NiMoC/IMP-1-PAN-P, existe una pérdida de peso del 5 % debido principalmente a la eliminación de humedad superficial del material entre 40 y 780 °C, se exhibe también una pequeña endoterma de deshidratación a esa mismo intervalo de temperatura, enseguida pierde un 2 % en forma progresiva de 120 hasta 490 °C, presenta una pequeña endoterma entre 220 y 240 también se puede observar una gran y estrecha flexión endotérmica en el intervalo de 260-270°C debido al cambio físico. Enseguida se presenta un pico exotérmico bien definido entre 280 y 310°C como resultado de una cristalización y

reordenamiento estructural en la molécula por la remoción de agua enseguida se tiene una pérdida de 35% en el intervalo entre 500-550 °C resultando entonces en una pérdida en peso total del 42%.

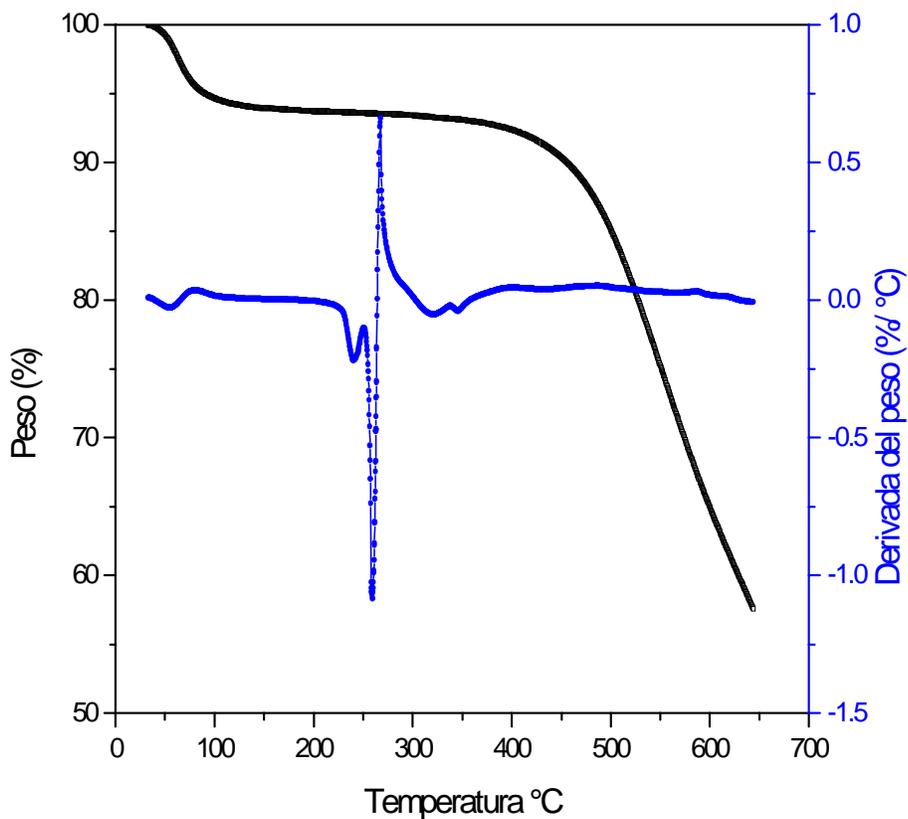


Figura 3.52 Termograma del catalizador de NiMoC/ SBA-15-PAN-P

3.7 Evaluación Catalítica de la hidrogenación de n-octano.

Los soportes y catalizadores fueron evaluados en una reacción modelo de n-octano y tetradecano para comprobar sus actividades.

Las pruebas de reacción mostraron una alta actividad en la hidrogenación del n-octano para todas las muestras superando todos al el soporte MCM41 puro (Figure 3.53). El catalizador de carburo másico fue el material más activo como consecuencia de una alta concentración metálica. El soporte mesoporoso puro fue el material menos activo, de 2-3% conversión; esta actividad es atribuida a las condiciones de temperatura en el sistema de reacción. La muestra MCM-41-PAN-P, fue ligeramente mas activo que el material puro. En todos los casos, la desactivación aparece a la media hora de reacción, pero después las muestras alcanzaron un estado pseudoestable hasta el final de la reacción.

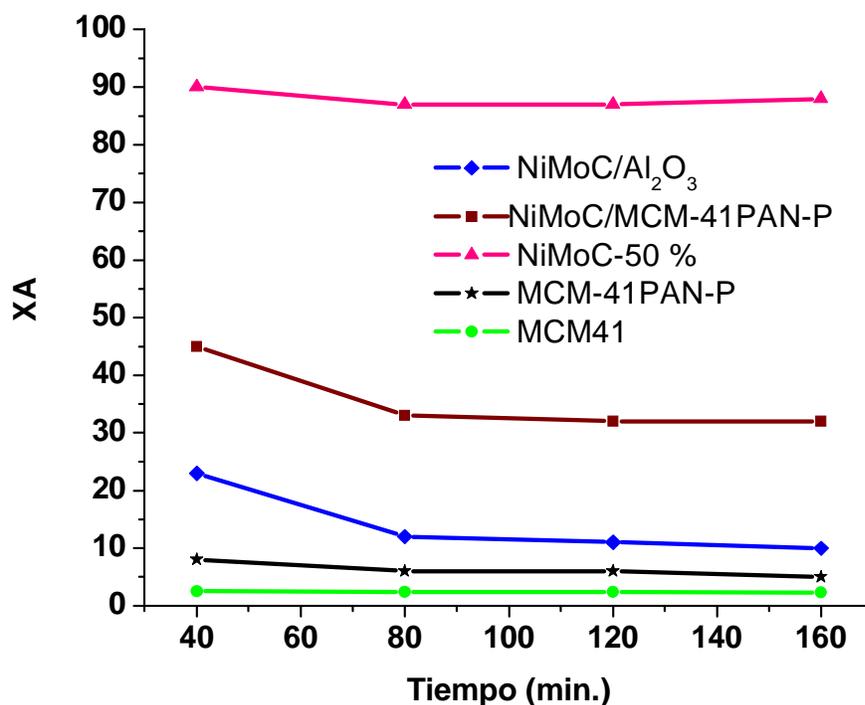


Figura 3.53 Actividad catalítica de carburos de Ni-Mo en reacción de hidrogenación de octano

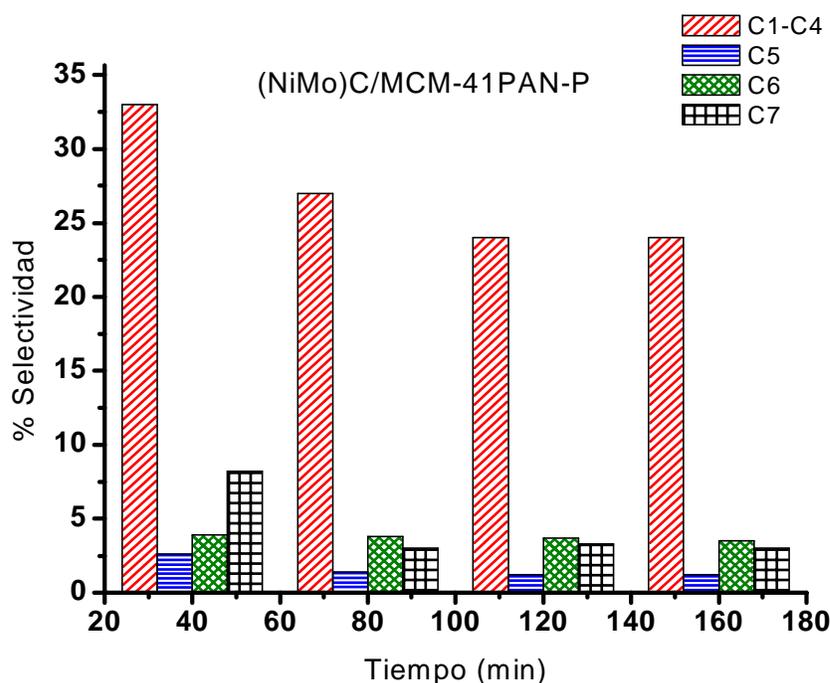


Figura 3.54 Selectividad de carburos de NiMo/MCM-41-PAN-P en reacción de n-octano en estado pseudoestable.

La figura 3.54 muestra la selectividad del catalizador NiMoC/MCM-41-PAN-P a altos porcentajes de ligeros obtenidos antes de tres horas de reacción. El principal producto de reacción de este material fue la fracción de C₁-C₄, esto es atribuido al carácter metálico del carburo Ni-Mo reportado anteriormente 12. El efecto de temperatura fue probado antes de la reacción y esta mostró una baja conversión y alta selectividad a fracciones ligeras cercana al 5 %. El catalizador de NiMoC/Al₂O₃ mostró el mismo comportamiento que el material pirolizado, sin el embargo la producción de ligeros fue más pequeñas que en otros casos 8 % en promedio, pero estos catalizadores fue más selectivo a la fracción C₅-C₆ (Figura 3.55). De otra manera la desactivación fue mas pronunciada en el carburo NiMo soportado en alúmina que el material pirolizada. En ambos casos, la relación metálica fue la misma (0.5). La

selectividad del NiMoC-50% másico y MCM-41 no fue reportada debido a que fue orientada a fracciones ligera en su totalidad

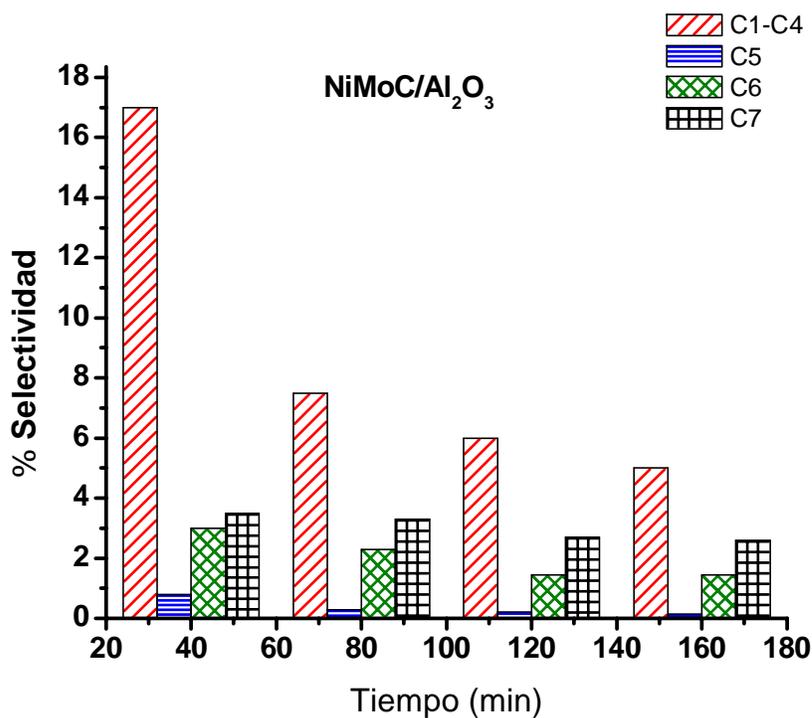


Figura 3.55 Selectividad de carburos de la serie NiMoC/ γ - Al₂O₃ en reacción de n-octano en estado pseudoestable

El catalizador con la mejor actividad para la reacción del n-octano fue probada en una reacción más compleja utilizando tetradecano a las mismas condiciones de reacciones. La figura 3.56 muestra la conversión catalítica. Los catalizadores más activo con relación a esta reacción fue en el siguiente orden: (NiMo)C/Al₂O₃> (NiMo)C /MCM41-P> (NiMo)C-50% >Industrial NiMoP / Al₂O₃.

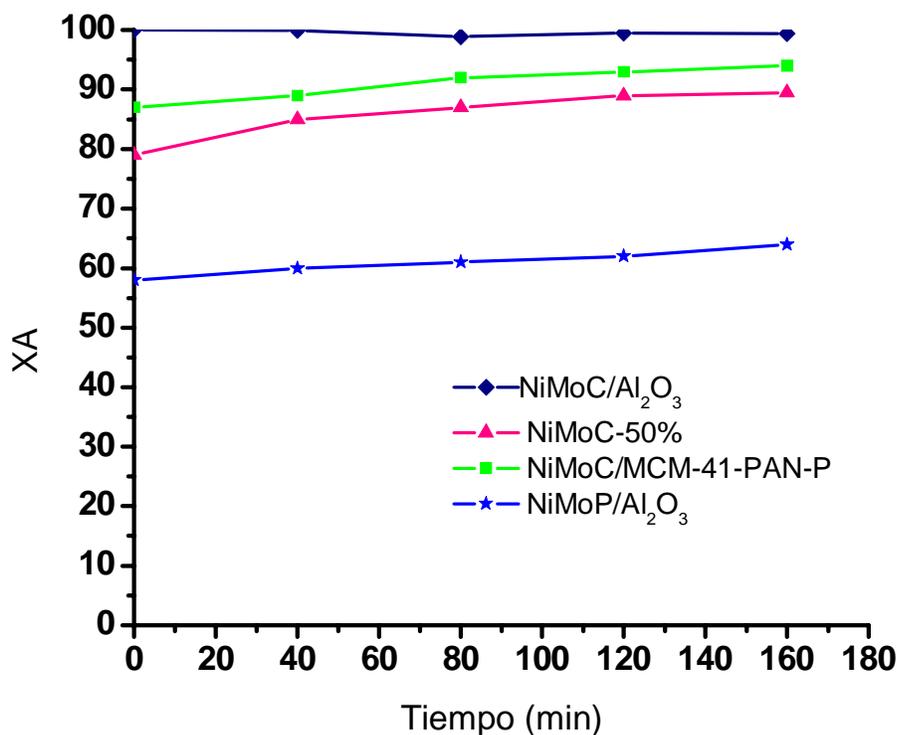


Figura 3.56 Actividad catalítica de carburos de NiMo en la hidrodeseintegración de tetradecano.

Los resultados anteriores de actividad solo son pruebas preliminares, un estudio completo se les realiza a los materiales donde se variaron diferentes parámetros para encontrar las condiciones óptimas de reacción para el resto de los catalizadores

3.7.1 Estudio de la variación del Flujo de alimentación de H₂/hidrocarburo (n-C₈)

A continuación se presentan los resultados de un estudio cinético del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P que se realizó, para encontrar las mejores condiciones a las cuales se van a probar el resto de los catalizadores. En este primer análisis se varió en flujo de alimentación de H₂/hidrocarburo (C₈) de 5, 10, 15, 20 ml/min. Figura 3.57

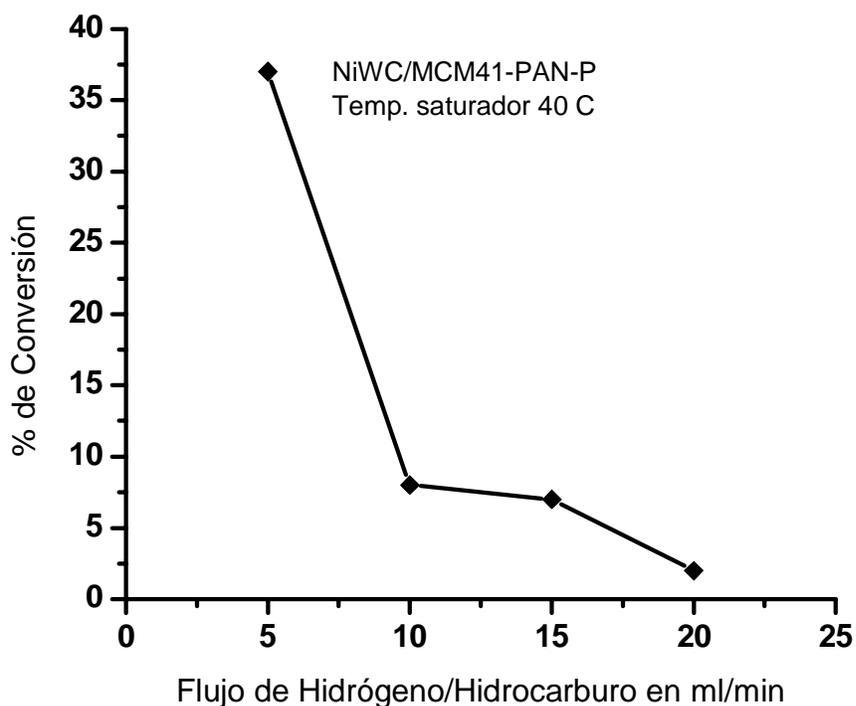


Figura 3.57 Flujo de alimentación de H₂/hidrocarburo vs Conversión.

Se mantuvo constante la temperatura de saturación que en este caso es de 40 °C, para ver como varia la conversión. Con lo que se llego a la conclusión que a flujos pequeños mayor es la conversión.

A continuación se muestra las graficas de Selectividad para cada flujo:

La figura 3.58 presenta la distribución de productos cuando se trabajo con un flujo de 5 ml/min H₂/hidrocarburo (C₈). El producto que esta en mayor proporción es el 2-metilpropano con un 68 % y el n-butano con un 9.7 % el resto de los productos de la reacción presentan una % de selectividad que va del 2 al 6 %.

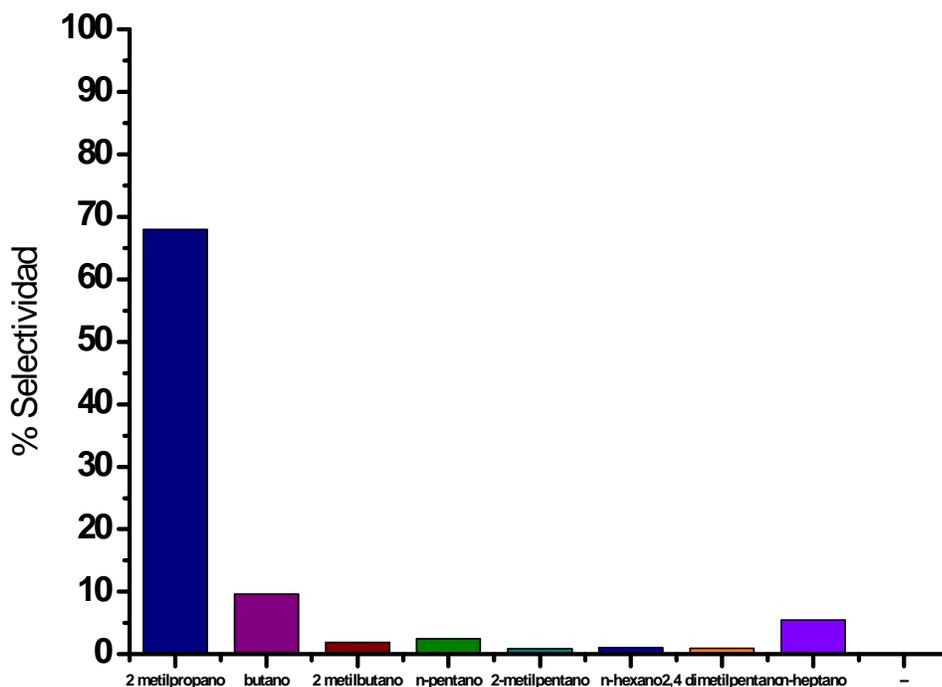


Figura 3.58 Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un flujo de 5 ml/min.

La figura 3.59 muestra la distribución de productos cuando se trabajó con un flujo de 10 ml/min H_2 /hidrocarburo (C_8). Pudimos ver como existe una disminución del 20 % de producto del 2-metilpropano en comparación cuando se utiliza un flujo mayor, vemos también un aumento del producto de n-heptano del 15 % en comparación con la figura anterior donde se utilizó un flujo de 5 ml/min, vemos que la distribución de la selectividad en el resto de los productos de reacción como el n-butano, el 2 metilbutano, n-pentano y el n-hexano andan del orden del 3 al 14 %.

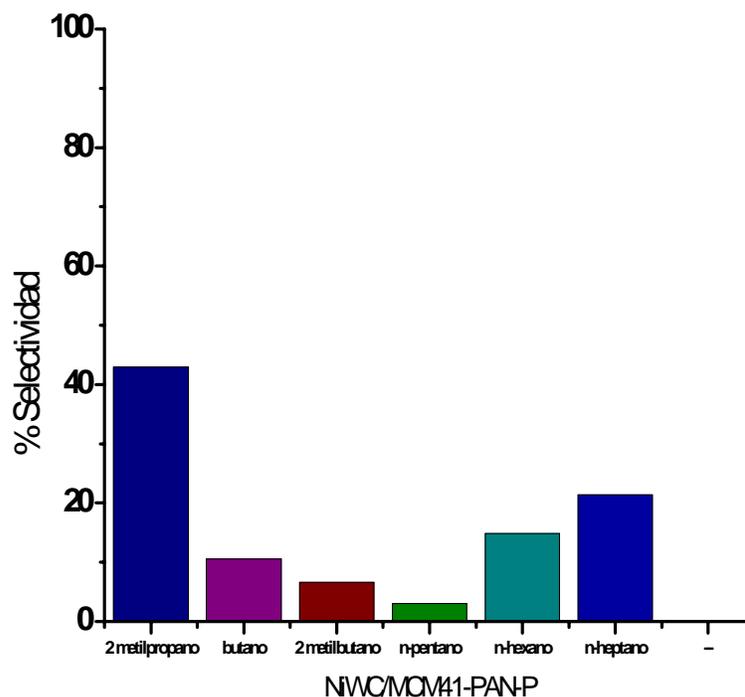


Figura 3.59 Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un flujo de 10 ml/min.

La distribución de productos se presenta en la figura 3.60 cuando se trabajo con un flujo de 15 ml/min H_2 /hidrocarburo (C_8). Pudimos observar que la distribución de productos cambia al aumentar el flujo aumenta el producto 2 metilpropano en un 8 % comparado con el anterior donde se manejo un flujo de 10 ml/min, aumenta el porcentaje de n-butano en un 6 %, disminuye el porcentaje del 2-metilbutano en un 4 %, el porcentaje del n-pentano se mantiene casi igual que en el anterior en un 6 %, la selectividad del n-hexano disminuyo un 10% y la selectividad del n-heptano se mantuvo constante en un 21 % que igual que el flujo anterior.

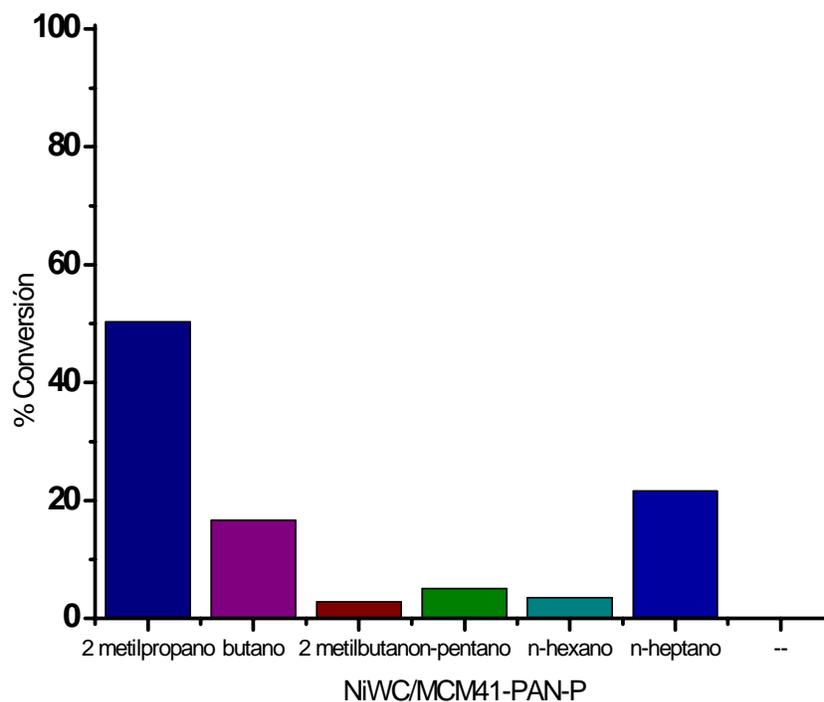


Figura 3.60 Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un flujo de 15 ml/min.

La figura 3.61 presenta la distribución de productos cuando se trabajo con un flujo de 20 ml/min H₂/hidrocarburo (C₈). Pudimos observar que la distribución de productos cambia al aumentar el flujo a 20 ml/min hay un disminución del producto 2 metilpropano en un 23 % comparado con el anterior donde se manejo un flujo de 15 ml/min, también disminuye el porcentaje de n-butano en un 6 %, no aparece el producto 2-metilbutano, el porcentaje del n-pentano aumenta en un 5 % la selectividad del n-heptano aumento en 16% .

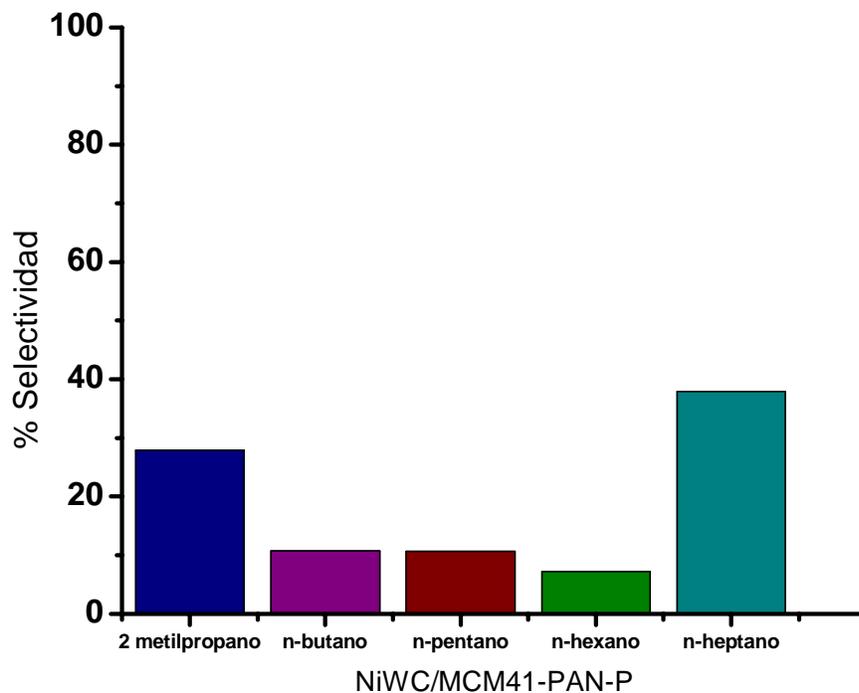


Figura 3.61 Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un flujo de 20 ml/min.

Como se puede observar en las figuras anteriores de selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P cuando se varían los flujos de la alimentación de H₂/hidrocarburo (C8), la distribución de productos es diferente.

3.7.2 Estudio de la variación de la temperatura de saturación

Al catalizador de NiWC/MCM41-PAN-P, también se varió la temperatura de saturación: 15, 20, 25, 30, 35, 40 °C dejando las mismas condiciones anteriores y tomando el flujo de 15 ml/min. Figura 3.62

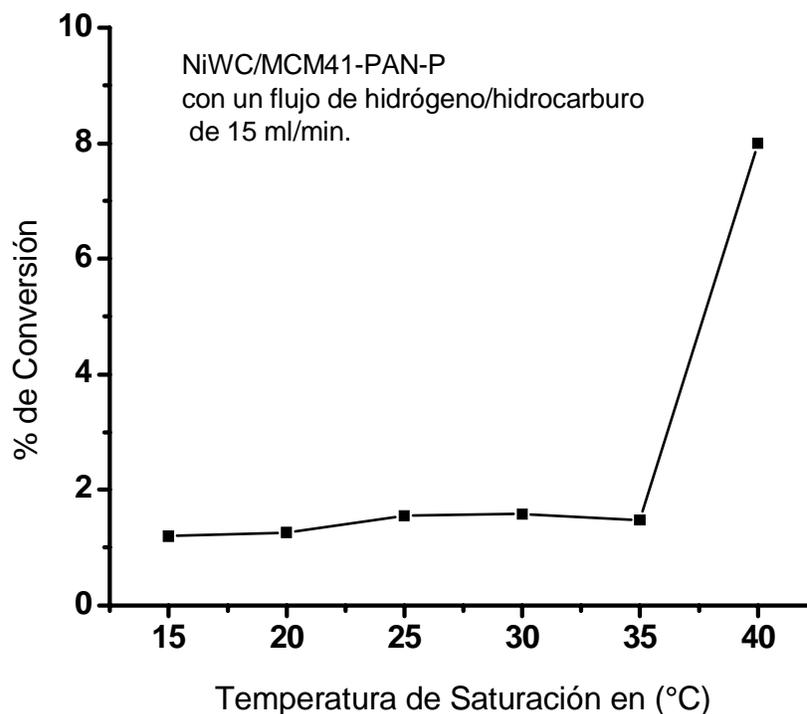


Figura 3.62 Variación de la temperatura de saturación vs % de conversión del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P.

En este análisis se varió la temperatura de saturación de 15 a 40 °C con incrementos de 5 °C, pero se mantuvo constante el flujo de hidrógeno/hidrocarburo de 15 ml/min. Este estudio se realizó con la finalidad de ver cómo influye la temperatura de saturación en el catalizador; pudimos observar que a temperaturas mayores de saturación se obtienen altas conversiones. Figura 3.62.

3.7.3 Estudio de la variación de la temperatura de reacción.

En este análisis se varió la temperatura de reacción de 300 a 450 °C con incrementos de 50 °C, pero se mantuvo constante el flujo de hidrógeno/hidrocarburo de 15 ml/min y la temperatura de saturación de 40 °C. Figura 3.63

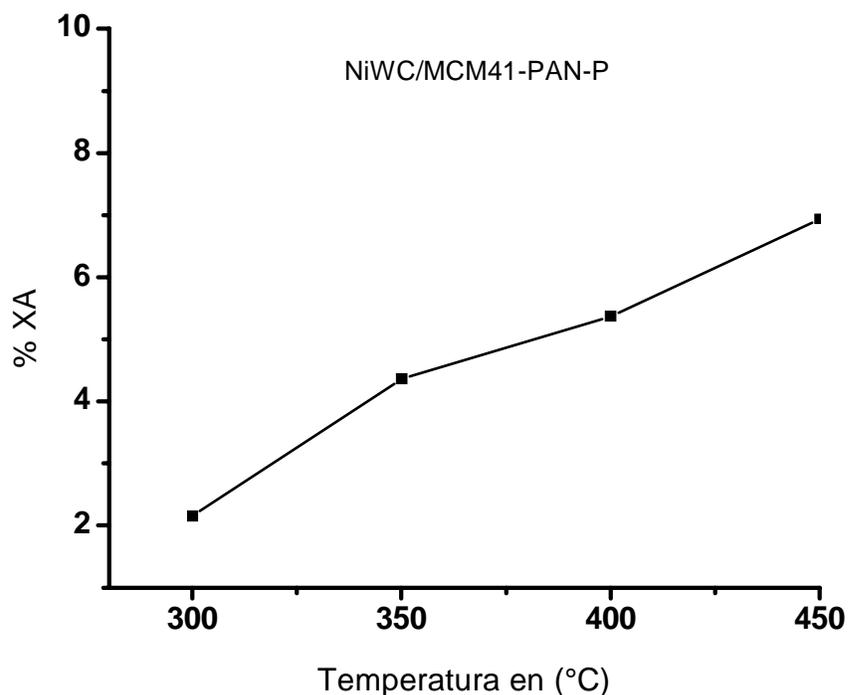


Figura 3.63 Variación de la temperatura de reacción vs % de conversión del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P.

La figura anterior nos mostró que conforme aumenta la temperatura de reacción, aumenta la conversión del catalizador. Se pudo observar como varía la conversión. Con lo que se llegó a la conclusión que conforme aumenta la temperatura de reacción aumenta la conversión.

La figura 3.64 muestra la selectividad del catalizador de NiWC/MCM41-PAN-P, cuando se evaluó a 300 °C, se encuentra en mayor proporción el producto de n-butano en un 75.18 %, seguido del n-heptano que encuentra en un 24.82 %.

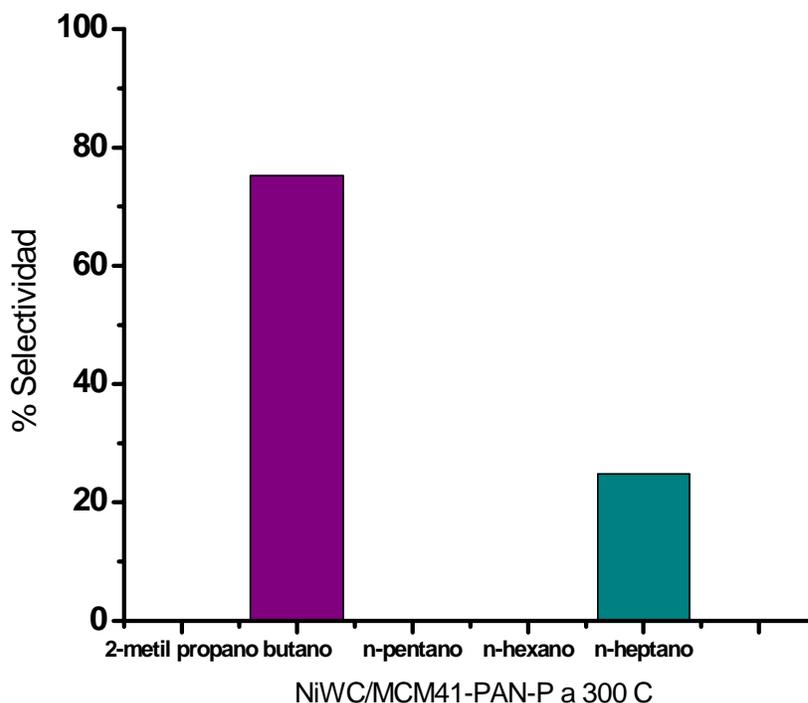


Figura 3.64 Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un temperatura de reacción de 300 °C.

La distribución de productos cuando se trabajo con una temperatura de 350 °C se muestra en la figura 3.65, como podemos observar como cambio la distribución de productos con respecto a la temperatura de 300 °C, ya que ahora se encuentra en mayor proporción el 2-metilpropano en un 75.69 %, el n-heptano en un 10.08 %, y aparecen nuevos productos de reacción como el el n-butano en una proporción del 6.38%, el n-pentano en un 3.63 % y el n-hexano en un 4.22 %.

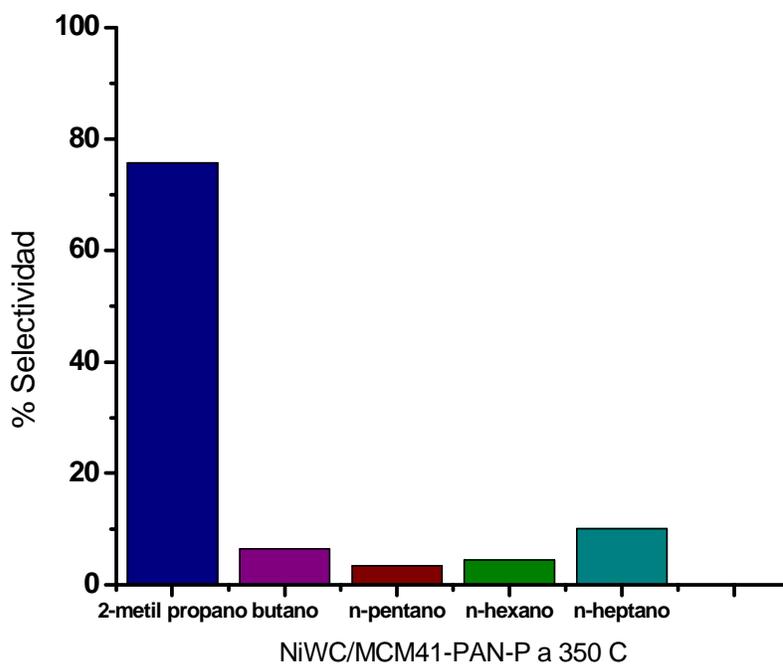


Figura 3.65 Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un temperatura de reacción de 350 °C.

La figura 3.66 presenta la selectividad del catalizador a NiWC/MCM-41-PAN-P a una temperatura de 400 °C, pudimos observar que a esta temperatura el catalizador es selectivo a la formación del 2-metilpropano (100 %) como producto principal de la reacción de la hidrodeseintegración de n-octano

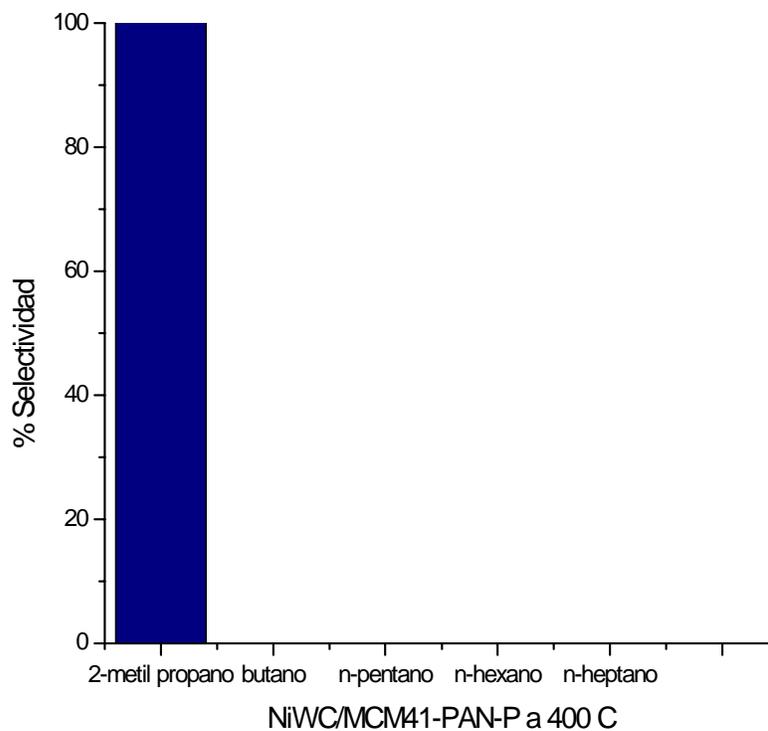


Figura 3.66 Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un temperatura de reacción de 400 °C.

En la figura 3.59 se observa la distribución de productos cuando se trabajo con una temperatura de 450 °C, pudimos observar como cambio la distribución de productos con respecto a la temperatura de 400 °C, ya que disminuyo el 2- metilpropano y su porcentaje es del 84%, el butano un 5.67 %, el n-hexano en un 3.96 % y el n-heptano en un 6.29 %.

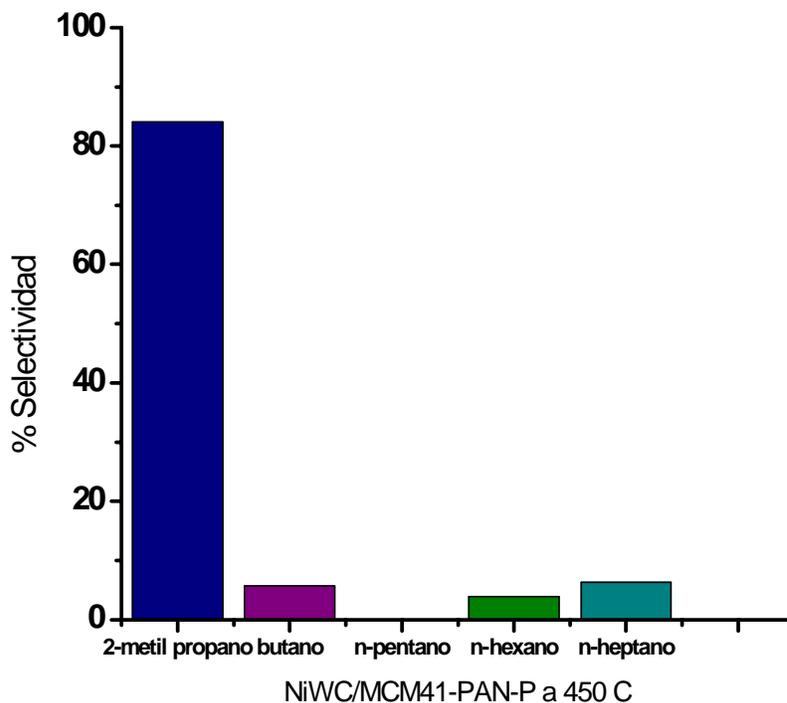


Figura 3.67 Selectividad del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, a un temperatura de reacción de 450 °C.

3.7.4 Estudio de la variación del tiempo y la temperatura del catalizador de NiMoC/MCM41-PAN-P, con 2% de fósforo (P)

En la figura 3.68 muestra los resultados obtenidos de la actividad catalítica de la reacción hidrodésintegración de n-octano del catalizador de NiMoC/MCM41-PAN-P, con 2% de fósforo (P), a diferentes tiempos y temperaturas de reacción que van de 300 a 450 °C, se observo que el catalizador evaluado a 300 °C presento una conversión del 1.85 %, el catalizador con una temperatura de 350 °C un 2.5 % de actividad, el catalizador evaluado a 400 °C presento una conversión del 21 %, por el último el catalizador evaluado a 450 presento una conversión del 18 %, las bajas temperaturas no favorecen las reacciones de hidrodésintegración ya que presentan bajas conversiones.

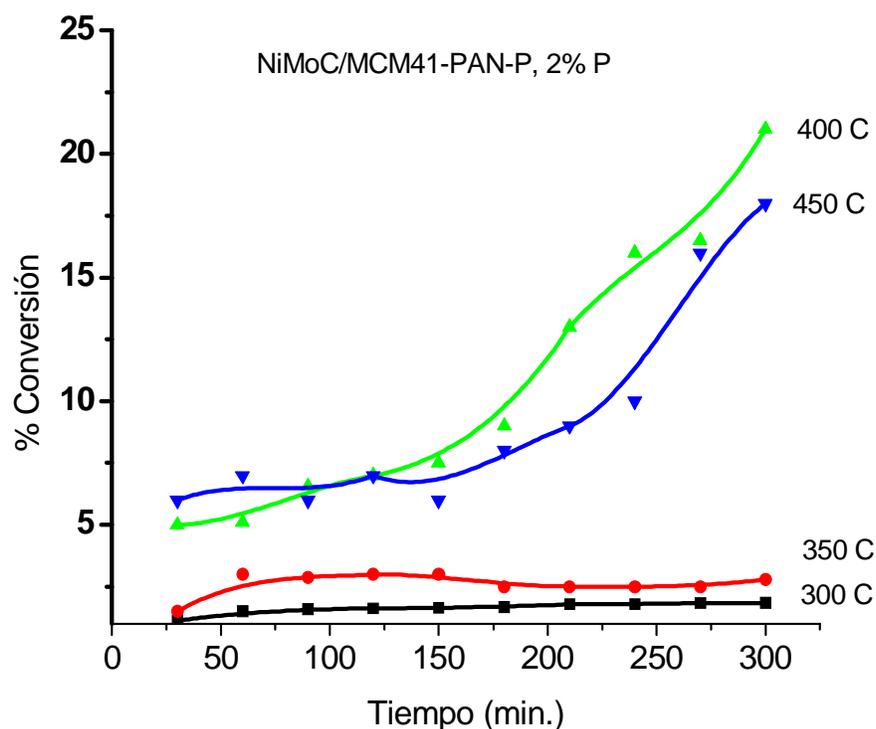


Figura 3.68 Actividad catalítica del NiWC/MCM-41-PAN-P I en función del tiempo, a diferentes temperaturas de reacción.

Como podemos observar en la figura 3.68 todos los catalizadores se van activando conforme pasa el tiempo, y el catalizador que fue evaluado a 400 °C es el que presentó mejor actividad que el resto de su misma serie, este catalizador se dejó por espacio de 21 horas para monitorear su actividad catalítica llegando alcanzar hasta un 48 % de conversión.

La figura 3.69 presenta la selectividad del catalizador después de 21 horas de reacción.

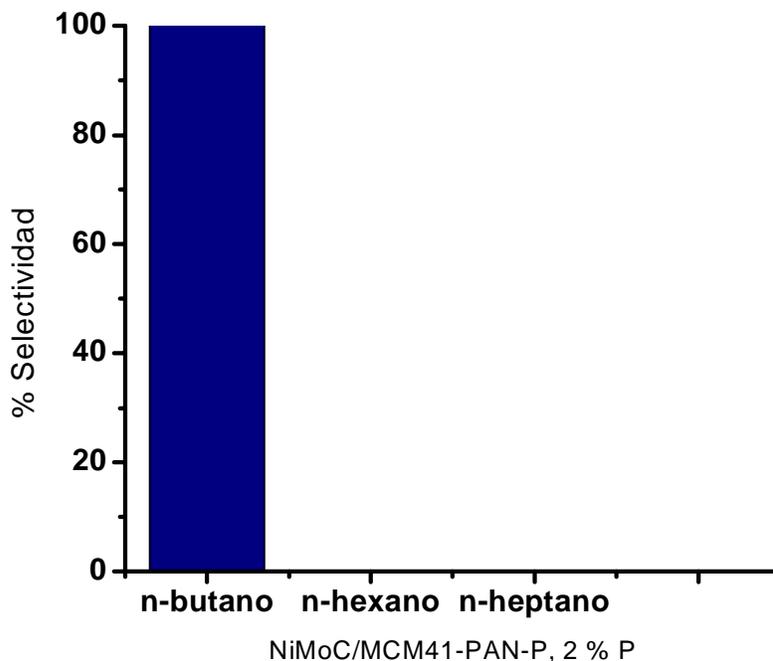


Figura 3.69 Selectividad del catalizador NiMoC/MCM-41-PAN-P, a un temperatura de reacción de 400 °C.

Como se puede observar el catalizador después de 21 horas de reacción es selectivo a la formación de n-butano (Figura 3.69) como producto principal de la reacción de hidrodeseintegración de n-octano a 400 °C. Esto es de gran importancia ya que el n-butano es utilizado como materia prima para otros procesos en la industria petroquímica.

La figura 3.70 podemos observar los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores de carburos máxicos de la serie NiMo y NiW con y sin fósforo, evaluados todos a las mismas condiciones, podemos ver que los catalizadores NiMoC-50 % y NiMoC-50 %, 2% P, al inicio de la reacción no presentaron actividad hasta después de la segunda hora de reacción se logra observar actividad en estos materiales siguen aumentando su actividad conforme pasa el tiempo, alcanzado conversiones alrededor del 6 y 13 % respectivamente cabe

mencionar que el catalizador de NiMoC-50 %, 2 % P, contiene fósforo lo que le da una mayor estabilidad al material, en cuanto a los catalizadores de la serie de NiW presentan el mismo comportamiento que la serie anterior aumentan la conversión conforme pasa el tiempo y el catalizador que contiene fósforo de esta misma serie da mayor conversión.

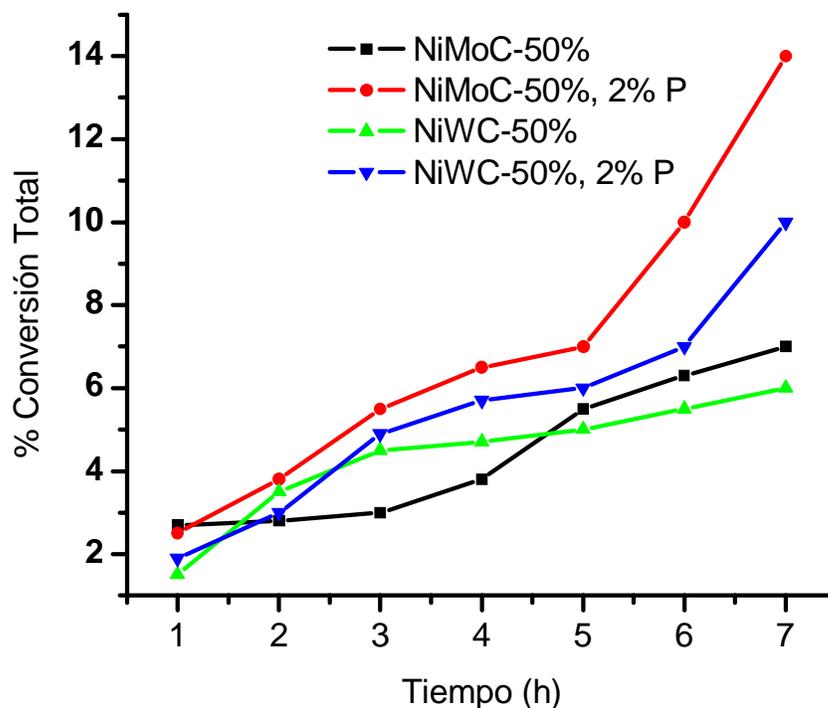


Figura 3.70 Actividad catalítica de las series de catalizadores másicos de NiMo y NiW a T = 400 °C y P= atm

La tabla 3.22 presenta los resultados de selectividad de los 4 catalizadores másicos de la serie de NiMo y NiW podemos ver que el catalizador de NiMoC-50 % es selectivo a propano y n-butano, a las siete horas de reacción podemos ver que el catalizador es selectivo únicamente a n-propano en un 100 %, el catalizador de NiWC-50 % es selectivo a n-propano, n-hexano, y n-heptano podemos ver claramente que la selectividad del n-propano aumenta conforme pasa el tiempo de reacción al igual que el n-hexano, mientras que el n-heptano disminuye su selectividad esto debido a la competencia entre ellos, el catalizador de NiMoC-50 %, 2 % P es electivo a la formación de n-butano, n-pentano, y n-heptano, podemos ver que presenta el mismo comportamiento que el catalizador de NiWC-50 %, la selectividad del n-

butano y n-pentano conforme pasa el tiempo de ración aumenta, por otro lado la selectividad de n-heptano disminuye, el catalizador de NiWC-50 %, 2 % P, es selectivo a la formación de 2-metilpropano, n-butano, n-pentano, la selectividad del 2-metilpropano disminuye conforme pasa el tiempo mientras que el n-butano y n-pentano tiene una competencia fuerte entre ellos.

Tabla 3.22 % de Selectividad de las series de catalizadores másicos de NiMo y NiW a tiempo t_0 : 1h, t_m : 4 h y t_f : 7 h de reacción.

Catalizadores	Distribución de productos		
	t_0 : 1h	t_m : 4 h	t_f : 7 h
*NiMoC-50 %	n(C ₃) 60 % n(C ₄) 40 %	n(C ₃) 72 % n(C ₄) 28 %	n(C ₃) 100 %
*NiWC-50 %	n(C ₃) 15 % n(C ₆) 20 % n(C ₇) 65 %	n(C ₃) 25 % n(C ₆) 39 % n(C ₇) 49 %	n(C ₃) 45 % n(C ₆) (52 %) n(C ₇) (3 %)
*NiMoC-50%, 2 % P	n(C ₄) 8 % n(C ₅) 13 % n(C ₇) 79 %	n(C ₄) 25 % n(C ₅) 24 % n(C ₇) 51 %	n(C ₄) 50 % n(C ₅) 38 % n(C ₇) 12 %
*NiMoC-50% , 2% P	2-metil- n(C ₃) 60 % n(C ₄) 25 % n(C ₅) 15 %	2-metil- n(C ₃) 45 % n(C ₄) 30 % n(C ₅) 25 %	2-metil- n(C ₃) 20 % n(C ₄) 40 % n(C ₅) 40 %

n(C₃): n-propano, n(C₄): n-butano, n(C₅): n-pentano, n(C₆): n-hexano, n(C₇): n-heptano, 2-metil- n(C₃): 2metil-propano.

En la figura 3.71 presenta la actividad catalítica de los catalizadores de carburos monometálicos de NiC, MoC y WC soportados en γ -Al₂O₃ al inicio de la reacción no presentaron actividad hasta después de la segunda hora de reacción se logra observar actividad en estos materiales siguen aumentando su actividad conforme pasa el tiempo, alcanzado conversiones alrededor del 2 y 18 % cabe mencionar que los tuvieron mayor conversiones fueron los catalizadores de MoC y NiC soportados en γ -Al₂O₃ podemos ver también que la actividad sigue aumentando es probable que se necesite mas tiempo de reacción para que todos los catalizadores se estabilicen y alcancen el estado pseudoestable podemos ver que al

inicio se esta presentando un periodo de inducción en los cuales los catalizadores se están activando con la atmósfera de hidrogeno durante la reacción.

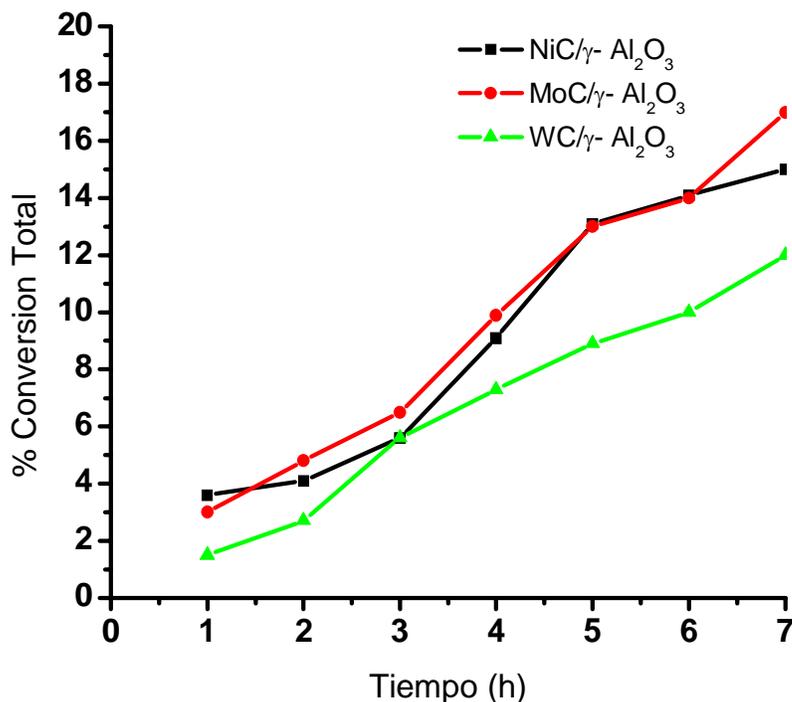


Figura 3.71 Actividad catalítica de las series de catalizadores de carburos monometálicos de NiC, MoC y WC soportados en γ -Al₂O₃ a T = 400 °C y P= atm

La tabla 3.23 presenta los resultados de selectividad de los 3 catalizadores de carburos de monometálicos NiC, MoC y WC podemos ver que el catalizador de NiC/ γ -Al₂O₃ es selectivo en la 1 hora de reacción a la formación de n- propano en un 48 %, n-butano 20 % y n-heptano en un 32 %, a las 4 horas de reacción podemos que los productos de reacción son los mismos pero en diferente cantidades para n-propano 70 %, n-butano 5 % y n-heptano 25 % al finalizar la reacción la selectividad del n-propano es de un 80 %, n-butano de un 7 % y el n-heptano de un 1 %, el catalizador de MoC/ γ -Al₂O₃ es selectivo a n-butano (13 %), n-hexano (6 %) y n-heptano (81 %) en la 1 hora de reacción a las 4 horas de reacción es selectivo a n-butano (20 %) y n-heptano (80 %) al final de la reacción (7 horas) es solo selectivo a la formación de n-heptano (100

%) como producto principal de la reacción, el catalizador WC/ γ -Al₂O₃ es selectivo a las formación de n-butano (14 %), n-pentano (45 %) n-heptano (41 %) durante la 1 hora de reacción a la 4 hora y 7 hora de reacción es selectivo principalmente a la formación de n-heptano.

Tabla 3.23 % de Selectividad de las series de catalizadores máxicos de NiMo y NiW a tiempo t₀: 1h, t_m: 4 h y t_f: 7 h de reacción.

Catalizadores	Distribución de productos		
	t ₀ : 1h	t _m : 4 h	t _f : 7 h
NiC/ γ -Al ₂ O ₃	n(C ₃) 48 % n(C ₄) 20 % n(C ₇) 32 %	n(C ₃) 70 % n(C ₄) 5 % n(C ₇) 25 %	n(C ₃) 80 % n(C ₄) 20 % n(C ₇) 13 %
MoC/ γ -Al ₂ O ₃	n(C ₃) 13 % n(C ₆) 6 % n(C ₇) 81 %	n(C ₄) 20 % n(C ₇) 80 %	n(C ₇) 100 %
WC/ γ -Al ₂ O ₃	n(C ₄) 14 % n(C ₅) 45 % n(C ₇) 41 %	n(C ₇) 41 %	n(C ₇) 100 %

En la figura 3.72 presenta los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores de carburos bimetálicos de la serie NiMo con y sin fósforo con relaciones atómicas de 0.3 y 0.5, soportados γ -Al₂O₃ en podemos ver que todos los catalizadores NiMoC soportados en alúmina al inicio de la reacción no presentaron actividad hasta después de la tercera hora de reacción se logra observar actividad en estos materiales podemos ver que aumentan su actividad conforme pasa el tiempo, alcanzado conversiones alrededor del 10 al 33 % cabe mencionar que el catalizador de NiMoC/ γ -Al₂O₃, Rel 0.5, 2 % P, el catalizador que contiene fósforo de esta misma serie da mayor conversión.

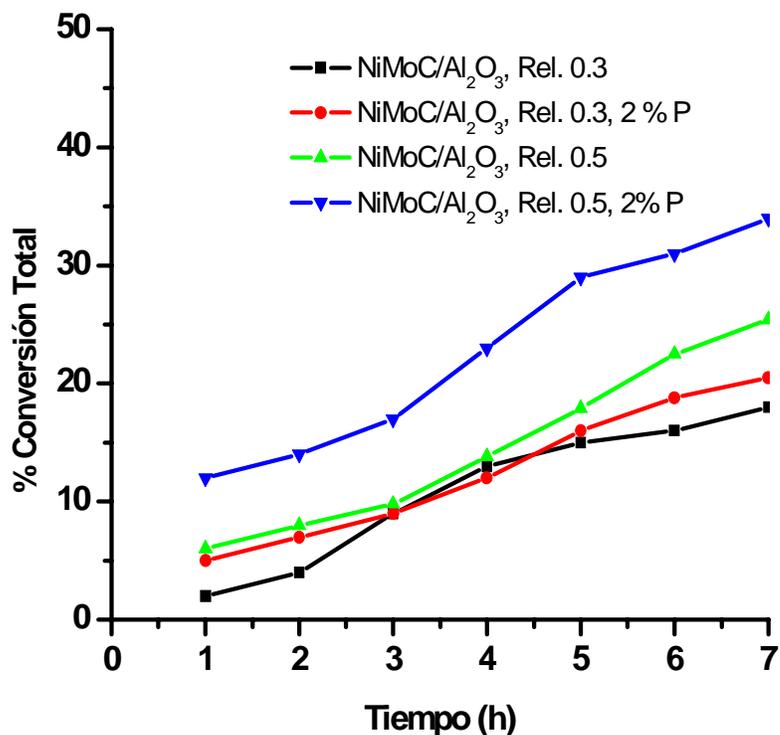


Figura 3.72 Actividad catalítica de las series de catalizadores de NiMo soportados en γ -Al₂O₃ a T = 400 °C y P= atm

La tabla 3.24 podemos observar los resultados de selectividad de los 4 catalizadores de carburos bimetálicos NiMo podemos ver que el catalizador de NiMoC/ γ -Al₂O₃, Rel 0.3 es selectivo en la 1 hora de reacción a la formación de 2-metilpropano, (12 %) n-butano (5 %), n-pentano (6 %) n-hexano (33 %), n-heptano (44 %) a las 4 horas de reacción se tiene 2-metilpropano (24 %) n-butano (10%), n-heptano (66 %) podemos observar que ya no aparecieron el n-butano y n-heptano, al final de la reacción se sigue manteniendo estos mismos productos pero con diferentes porcentajes: 2-metilpropano (34 %), n-butano (15 %), n-heptano (51 %), el catalizador de NiMoC/ γ -Al₂O₃, Rel 0.3, 2 % P, es selectivo a la formación de los siguientes productos: 2-metilpropano (17 %) n-butano (20 %) n-pentano (23 %) y n-hexano (40 %) durante la primera hora de reacción, mientras que en la tercera y última hora de reacción es selectivo n-pentano y n-hexano, el catalizador de NiMoC/ γ -Al₂O₃, Rel 0.5 es selectivo a los siguientes productos de reacción: n-butano (18 %), n-pentano (42 %), n-hexano (30 %) y n-heptano (10 %) en la 4 y última se sigue manteniendo el n-pentano y el hexano los porcentajes de estos aumentan conforme pasa el tiempo, por último el

catalizador NiMoC / γ -Al₂O₃ Rel 0.5, 2% P es selectivo a n-butano (5 %), n-pentano (6 %), n-hexano (33 %) y n-heptano (44 %) durante la primera hora de reacción, y siendo selectivo solo a n-heptano al final de la reacción.

Tabla 3.24 % de Selectividad de los catalizadores de carburos bimetálicos de NiMoC soportados en γ -Al₂O₃.

Catalizadores	Distribución de productos					
	t ₀ : 1h		t _m : 4 h		t _f : 7 h	
NiMoC / γ -Al ₂ O ₃ Rel 0.3	2-metil- n(C ₃)	12 %	2-metil- n(C ₃)	24 %	2-metil- n(C ₃)	34 %
	n(C ₄)	5 %	n(C ₄)	10 %	n(C ₄)	15 %
	n(C ₅)	6 %	n(C ₅)	66 %	n(C ₅)	51 %
	n(C ₆)	33 %				
NiMoC/ γ -Al ₂ O ₃ Rel 0.3, 2% P	n(C ₇)	44 %				
	2-metil- n(C ₃)	17 %	n(C ₅)	40 %	n(C ₅)	53 %
	n(C ₄)	20 %	n(C ₆)	60 %	n(C ₆)	47 %
	n(C ₅)	23 %				
NiMoC / γ -Al ₂ O ₃ Rel 0.5	n(C ₆)	33 %				
	n(C ₄)	18 %	n(C ₅)	30 %	n(C ₅)	20 %
	n(C ₅)	42 %	n(C ₆)	70 %	n(C ₆)	80 %
	n(C ₆)	30 %				
NiMoC / γ -Al ₂ O ₃ Rel 0.5, 2% P	n(C ₇)	10 %				
	n(C ₄)	5 %	n(C ₇)	100 %	n(C ₇)	100%
	n(C ₅)	6 %				
	n(C ₆)	33 %				
	n(C ₇)	44 %				

En la figura 3.73 presenta los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores de carburos bimetálicos de la serie NiW con y sin fósforo soportados γ -Al₂O₃ con relaciones atómicas de 0.3 y 0.5, podemos ver que todos los catalizadores NiWC soportados en alúmina al inicio de la reacción no presentaron actividad hasta después de la segunda hora de reacción se logra observar actividad en estos catalizadores podemos ver que aumentan su actividad conforme pasa el tiempo, son mas activos los catalizadores que contienen fósforo podemos ver también que alcanzan conversiones alrededor del 17 % cabe mencionar que el catalizador de NiWC/ γ -Al₂O₃, Rel 0.5, 2 % P, de esta misma serie es el que presenta una mayor conversión

en la hidrodesintegración catalítica de n-octano podemos ver también que los catalizadores aún no son estables y necesitan de mas tiempo para alcanzar el estado pseudoestable.

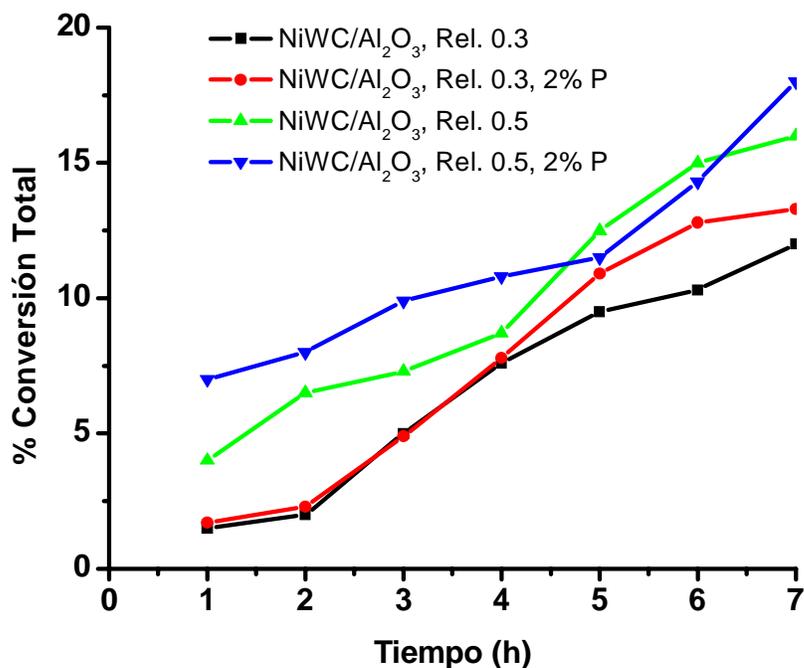


Figura 3.73 Actividad catalítica de las series de catalizadores de NiW soportados en γ -Al₂O₃ a T = 400 °C y P= atm

La tabla 3.24 podemos observar los resultados de selectividad de los 4 catalizadores de carburos bimetálicos NiMo podemos ver que el catalizador de NiWC/ γ -Al₂O₃, Rel 0.3 es selectivo en la 1 hora de reacción a la formación de n-pentano (6 %), n-hexano (33 %), n-heptano (61 %) a las 4 horas de reacción se tiene que solo se mantiene el n-hexano y el n-heptano al igual que en la última hora de reacción se siguen manteniendo y compitiendo entre ellos, podemos observar que el n-pentano desapareció desde la segunda hora de reacción, el catalizador de NiWC/ γ -Al₂O₃, Rel 0.3, 2 % P, es selectivo a la formación de los siguientes productos: 2-metilpropano (45 %), n-pentano (28 %) y n-hexano (27%) durante la primera hora de reacción, mientras que en la tercera y ultima hora de reacción es selectivo n-hexano, el catalizador de NiWC/ γ -Al₂O₃, Rel 0.5 es selectivo a los siguientes productos de reacción: n-butano aumenta la selectividad con el tiempo y el

n-hexano disminuye hay una competencia entre ellos, por último el catalizador NiWC / γ -Al₂O₃ Rel 0.5, 2% P es selectivo a n-pentano (39 %), n-hexano (61) durante la primera hora de reacción.

Tabla 3.25 % de Selectividad de los catalizadores de carburos bimetálicos de NiWC soportados en γ -Al₂O₃.

Catalizadores	Distribución de productos					
	t ₀ : 1h		t _m : 4 h		t _f : 7 h	
NiWC / γ -Al ₂ O ₃ Rel 0.3	n(C ₅)	6 %	n(C ₆)	43 %	n(C ₆)	63 %
	n(C ₆)	33 %	n(C ₇)	57 %	n(C ₇)	37 %
	n(C ₇)	61 %				
NiWC/ γ -Al ₂ O ₃ Rel 0.3, 2% P	2-metil- n(C ₃)	45 %	n(C ₆)	100 %	n(C ₆)	100 %
	n(C ₆)	28 %				
	n(C ₇)	27 %				
NiWC / γ -Al ₂ O ₃ Rel 0.5	n(C ₄)	20 %	n(C ₄)	45 %	n(C ₄)	65 %
	n(C ₆)	80 %	n(C ₆)	55 %	n(C ₆)	35 %
NiWC / γ -Al ₂ O ₃ Rel 0.5, 2% P	n(C ₅)	39 %	n(C ₅)	49 %	n(C ₅)	66 %
	n(C ₆)	61 %	n(C ₆)	51 %	n(C ₆)	34 %

En la figura 3.65 presenta los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores de carburos bimetálicos de la serie NiW con y sin fósforo soportados MCM-41-PAN-P con relaciones atómicas de 0.3 y 0.5, podemos ver que todos los catalizadores de la misma relación de 0.3 presentan actividad inicial del 2% y conforme pasa el tiempo de reacción aumenta, las conversiones al final de la reacción es del orden del 10 % podemos ver también que el catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.3, 2 % P, por otra parte los catalizadores de NiWC/MCM-41-PAN-P con relaciones atómicas de 0.5 con y sin fósforo presentan mayor conversión que los mencionados anteriormente, cabe mencionar que estos catalizadores presentan el mismo comportamiento donde la actividad aumenta con el tiempo de reacción podemos ver que la actividad aumenta hasta la cuarta hora de reacción y notamos también que el catalizador de NiWC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.5, 2 % P es el que presenta una conversión del 37 %.

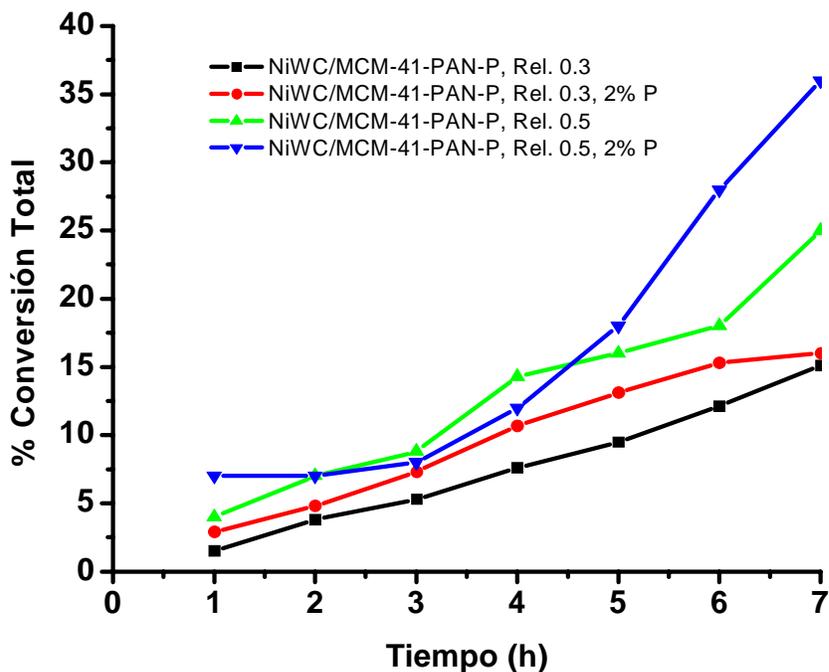


Figura 3.74 Actividad catalítica de las series de catalizadores de NiW soportados en MCM-41-PAN-P, T = 400 °C y P= atm

La tabla 3.26 podemos observar los resultados de selectividad de los 4 catalizadores de carburos bimetalicos NiMo podemos ver que el catalizador de NiWC/MCM-4-PAN, Rel 0.3 es selectivo a la formación de n-octano, el catalizador de NiWC/MCM-41-PAN-P, Rel 0.3, 2 % P, es selectivo a la formación de los siguientes productos: n-propano y n-butano durante toda la reacción, el catalizador de NiWC/ MCM-4-PAN, Rel 0.5 es selectivo a los siguientes productos de reacción: n-propano (37%) n-butano (10 %), n-pentano (12 %) y n-heptano (41 %) durante la primera hora de reacción ala cuarta reacción la distribución de productos es n-propano (66 %), n-butano (17 %),n-pentano (10 %) y n-heptano (7 %), al final de la reacción n-propano (90 %) y n-butano (10 %), el catalizador NiWC /MCM-41-PAN-P, Rel 0.5, 2% P es selectivo a la formación de 2-metilpropano como producto principal de la reacción.

Tabla 3.26 % de Selectividad de los catalizadores de carburos bimetalicos de NiWC soportados en MCM-41-PAN-P

Catalizadores	Distribución de productos		
	t ₀ : 1h	t _m : 4 h	t _f : 7 h
NiWC /MCM-41-PAN-P Rel 0.3	n(C ₇) 100 %	n(C ₇) 100 %	n(C ₇) 100 %
NiWC /MCM-41-PAN-P Rel 0.3, 2 % P	n(C ₃) 16 % n(C ₄) 84 %	n(C ₃) 41 % n(C ₄) 59 %	n(C ₃) 73 % n(C ₄) 27 %
NiWC /MCM-41-PAN-P Rel 0.5	n(C ₃) 37 % n(C ₄) 10 % n(C ₅) 12 % n(C ₇) 41 %	n(C ₃) 66 % n(C ₄) 17 % n(C ₅) 10 % n(C ₇) 7 %	n(C ₃) 90 % n(C ₄) 10 %
NiWC /MCM-41-PAN-P Rel 0.5, 2 % P	2-metil- n(C ₃) 100 %	2-metil- n(C ₃) 100 %	2-metil- n(C ₃) 100 %

En la figura 3.75 presenta los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores de carburos bimetalicos de la serie NiMo con fósforo (2%) con relación atómica 0.5, soportados en los diferentes soportes mesoporosos MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2, SBA-15 pirolizados con poliacrilonitrilo (PAN), el catalizador de NiMoC/IMP-1-PAN-P, Rel. 0.5, 2 % P presento una conversión del 18 % seguido del catalizador de NiMoC/MCM-48-PAN-P, Rel. 0.5, 2 % P (19 %) >, NiMoC/IMP-2-PAN-P, Rel. 0.5, 2 % P (28%), > NiMoC/SBA-15-PAN-P, Rel. 0.5, 2 % P (35%), > NiMoC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.5, 2 % P (56%). Pudimos observar que todos los catalizadores casi no presentan actividad catalítica y hasta la 4 hora de reacción podemos ver un incremento en la actividad de los materiales, también se puede observar que los catalizadores aún no alcanzan el estado pseudoestable

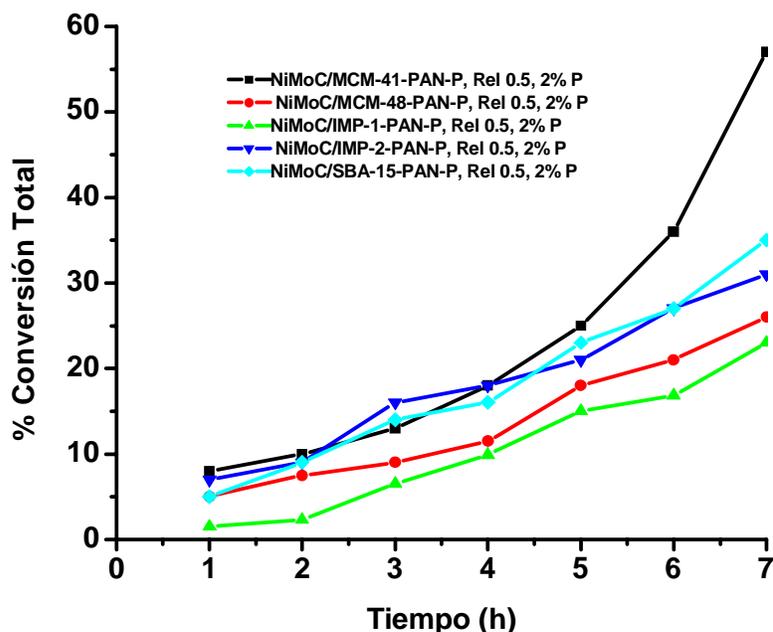


Figura 3.75 Actividad catalítica de las series de catalizadores de NiMo soportados en MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2 y SBA-15, $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = \text{atm}$

La tabla 3.27 podemos observar los resultados de selectividad de los 4 catalizadores de carburos bimetálicos NiMo podemos ver que el catalizador de NiMoC/MCM-4-PAN, Rel 0.5, 2 % P es selectivo a la formación de n-butano producto principal de la reacción, el catalizador de NiMoC/MCM-48-PAN-P, Rel 0.5, 2 % P, es selectivo a la formación de los siguientes productos: n-butano (5 %), n-pentano (4 %), n-hexano (13 %), y n-heptano (26 %) durante la primera hora de reacción, durante la cuarta solo permanece el n-butano y n-heptano y la última hora de reacción vuelve a ser selectivo a los mismos productos de reacción de la 1 hora, el catalizador de NiMoC /IMP-1-PAN-P, Rel 0.5, 2 % P fue 100 % selectivo a la formación de n-heptano durante toda la reacción, el catalizador de NiMoC/ IMP-2-PAN, Rel 0.5, 2 % P es selectivo a los siguientes productos de reacción: n-propano (35 %) n-heptano (65 %) durante la primera hora de reacción manteniendo los mismos productos la final de la reacción, por ultimo el catalizador de NiMoC /IMP-1-PAN-P, Rel 0.5, 2 % P es selectivo a las siguientes productos de reacción: n-propano (50 %) y n-butano (50 %) y en la cuarta y ultima hora de reacción aparecen el n-hexano y el n-heptano.

Tabla 3.27 % de Selectividad de los catalizadores de carburos bimetálicos de NiMoC soportados en MCM-41-PAN-P

Catalizadores	Distribución de productos					
	t ₀ : 1 h		t _m : 4 h		t _f : 7 h	
NiMoC /MCM-41-PAN-P Rel 0.5, 2 % P	n(C ₄)	100 %	n(C ₄)	100 %	n(C ₄)	100 %
NiMoC /MCM-48-PAN-P Rel 0.5, 2 % P	n(C ₃)	5 %	n(C ₄)	30 %	n(C ₄)	13 %
	n(C ₄)	4 %			n(C ₄)	2 %
	n(C ₅)	13 %			n(C ₅)	15 %
	n(C ₇)	26 %			n(C ₇)	70 %
NiMoC /IMP-1-PAN-P Rel 0.5, 2 % P	n(C ₇)	100 %	n(C ₇)	100 %	n(C ₇)	100 %
NiMoC /IMP-2-PAN-P Rel 0.5, 2 % P	n(C ₅)	35 %	n(C ₅)	62 %	n(C ₅)	92 %
	n(C ₇)	65 %	n(C ₇)	38 %	n(C ₇)	8 %
NiMoC /SBA-15-PAN-P Rel 0.5, 2 % P	n(C ₃)	50 %	n(C ₃)	8 %	n(C ₃)	12 %
	n(C ₄)	50 %	n(C ₄)	24 %	n(C ₄)	10 %
			n(C ₅)	23 %	n(C ₅)	34 %
			n(C ₇)	45 %	n(C ₇)	44 %

Discusiones

El principal objetivo de este trabajo fue el desarrollar materiales mesoporosos altamente estables en condiciones de reacción más severas, a través de un método de pirólisis. El soporte mesoporoso MCM-41 estabilizado con poliacrilonitrilo (PAN) mostró una alta estabilidad térmica, esto puede observarse por difracción de rayos X, ya el material pirolizado a 1000 °C no cambió con respecto al material puro figura 3.2 incluso cuando son sometidos a procesos de carburación figuras 3.12 y 3.13; y son estables hidrotérmicamente como se ilustra en la figura 3.76, ya que solo sufren una pequeña contracción y disminución de la intensidad del pico de difracción principal sin perder el orden estructural original.

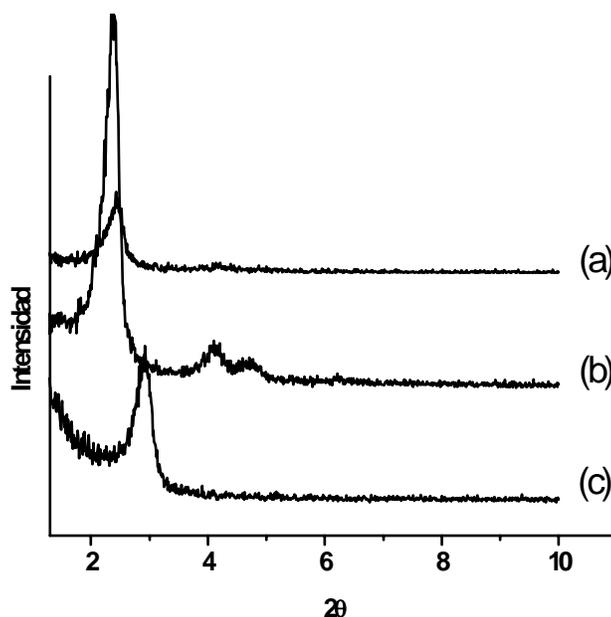


Figura 3.76 Patrones de difracción de rayos X: a) MCM-41 puro, b) MCM-41-PAN-P polimerizado y pirolizado a 1000 °C c) MCM41-PAN-P pirolizado y tratado a 800 °C por 3 horas en 100% vapor de agua.

Durante la síntesis de pirólisis el área decrece drásticamente como consecuencia de un incremento del espesor de pared en el mesoporo, (tabla 3.3), lo que podría ser congruente si se considera una disminución en el tamaño del poro, consecuentemente una disminución del volumen de poro figura 3.14 y por subsecuentemente en una disminución en el área específica. Por otro lado, se encontró una disminución en las áreas de la superficie finales en los

materiales soportados después de la impregnación y carbonización de metales. El aumento de espesor de pared se puede corroborar con las micrografías de transmisión (TEM) figura 3.18 y 3.19 donde pudimos observar el arreglo de poros hexagonales en el material puro y en el pirolizado a 1000 ° C

El método de síntesis utilizado en la preparación de los catalizadores de carburos de metales de transición y las condiciones utilizadas en este llevo a la formación de fases segregadas de carburos de níquel, molibdeno, y carburos de tungsteno. Las cuales deberían ser esperadas debido a la diferencia que existente entre lo calores de formación de ambas fases y además a su diferente simetría estructural ya que el carburo de níquel presenta una estructura cúbica, el carburo de molibdeno y tungsteno una estructura hexagonal

En la figura 3.77 se muestra la posible ruta de segregación de estos materiales en el caso de la serie de Ni-Mo

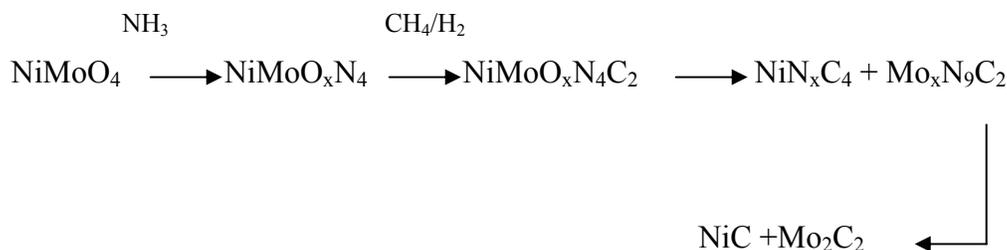


Figura 3.77 Posible ruta de segregación de los carburos de metales de transición

Esta ruta permite obtener fases carburadas de NiMo segregadas debido posiblemente al efecto de la temperatura de síntesis y a la atmósfera de reducción este comportamiento lo presentaron todos los catalizadores másicos, soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y en MCM-41. Aunque dicha segregación favorecio la actividad catlítica en los materiales soportados.

Las áreas específicas disminuyeron en todos los catalizadores preparados en las tablas 3.6, 3.7, 3.8, 3., 3.10 esto es congruente debido a la deposición de metales de Ni, Mo y W, como consecuencia de la ocupación de áreas donde se puede adsorber nitrógeno.

En los resultados de IR de los diferentes soportes mesoporosos MCM-41, MCM-48-IMP-1, IMP-2 y SBA-15 pudimos observar que altas temperaturas de pirolisis disminuye la intensidad de la banda atribuida a los grupos OH a 3380 cm^{-1} , además no fueron detectadas la presencia de grupos funcionales característicos del PAN.

Con respecto a la caracterización de TPD de NH_3 , no existe estudio alguno sobre la caracterización de estos sólidos por esta técnica, sin embargo, el estudio demostró que únicamente los catalizadores soportados mostraron una cierta acidez, los catalizadores másicos no presentaron ninguna.

En cuantos a las pruebas preliminares realizadas podemos mencionar las siguientes: El catalizador NiMoC soportado en alúmina disminuyó un 25 % del soporte original. El catalizador de (NiMo)C/MCM41-PAN-P su estructura porosa fue drásticamente afectada por el tratamiento de pirolisis realizado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ mas los tratamientos de reducción los cuales se relacionan con el calor adicional durante la formación de las fases del carburo, todos estos tratamientos indujeron al colapsamiento de la estructura porosa permitiendo perder área superficial desde un 58 hasta 83 % para estos dos materiales respectivamente.

La conversión total en la hidrogenación del n-octano de los de carburos soportados NiMoC y no soportados, parece ser mas alto en los materiales anteriores, pero el catalizador de NiMoC las fases fueron mas diluidas cerca del 18%, lo cual permite concluir que la actividad NiMoC/MCM41-PAN-P expresado como $[\% \text{ conv (n-C}_8\text{)}]/\text{No. (Ni+Mo) átomos}]$ fue 2.2 veces superior que el catalizador másico NiMo.

Estos catalizadores fueron probados en una reacción más compleja de hidrodesintegración del tetradecano, los catalizadores más activo con relación a esta reacción fue en el siguiente orden: (NiMo)C/Al₂O₃ > (NiMo)C /MCM41-P > (NiMo)C-50% > Industrial NiMoS /Al₂O₃.

Cuando se realizo un estudio más exhaustivo del catalizador de NiWC/MCM-41-PAN-P, para encontrar las condiciones óptimas de operación para evaluar al resto de los catalizadores preparados; se vario el flujo e alimentación de H₂/hidrocarburo se observo que a flujos pequeños se obtienen mayores conversiones figura 3.57 esto es debido a que hay un mayor tiempo de contacto de la mezcla de H₂/hidrocarburo o que permite que haya más tiempo para hidrocraquear la molécula de n-octano, cuando se hizo un barrido de la temperatura de saturación pudimos observar que a mayores temperaturas de saturación mayor es la conversión, cuando se vario la temperatura de reacción pudimos ver que al aumentar esta, la conversión también aumenta de los análisis realizado en la variación de temperatura se escogieron estos datos para calcular la energía de activación y ver en que régimen se estaba trabajando la energía obtenida es igual $E=5532.20 \text{ Cal/grmol}^\circ\text{K}$ y la figura B-2 mostrada en apéndice corroboro que e se trabajo en régimen cinético.

Se realizo una última evaluación catalítica a un mayor tiempo de reacción 50 horas con el catalizador de NiMoC/MCM-41-PAN-P, debido a que observamos que 7 horas de reacción no eran suficiente debido a que los catalizadores no alcanzaban a llegar a su estado pseudoestable con este estudio pudimos observar que el catalizador de NiMoC/MCM-41-PAN-P, se activan conforme pasa el tiempo de reacción y presenta un periodo de inducción las primeras 7 horas de reacción, observamos también que existe una segunda etapa de estabilidad (estado pseudoestable) el cual lo alcanza hasta las 18 horas de reacción y se mantiene hasta las 40 horas y la última etapa la actividad del catalizador empieza a disminuir (etapa de desactivación) el cual finaliza hasta la 50 horas de reacción.

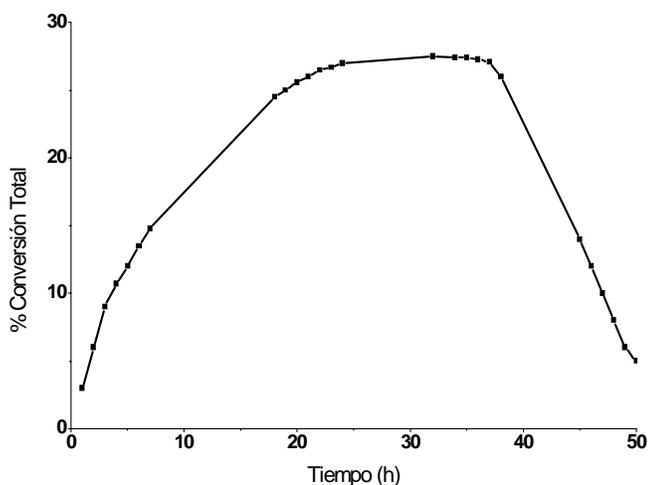


Figura 3.78 Actividad catalítica del catalizador de NiMoC/MCM-41-PAN-P, T = 400 °C y P= atm

Después de la evaluación el catalizador de NiMoC/MCM-41-PAN-P fue caracterizado por difracción de rayos X, para comprobar que mantiene su estructura lo cual pudimos observar que se mantiene las fases de los carburos de Ni y de Mo y que aumenta el pico grafitico y se observa leve disminución del pico característico de la MCM-41 debido probablemente a la deposición del coque, el cual podría ser removido vapor de H₂O a 850 °C.

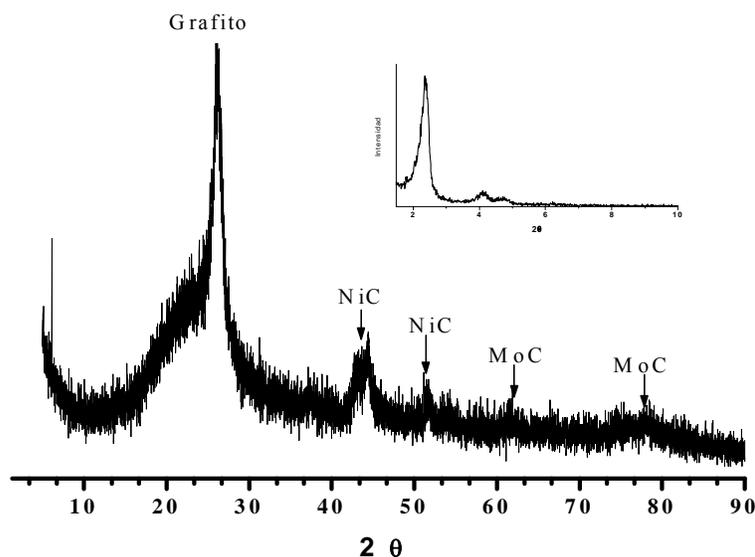


Figura 3.79 Patrón de difracción de rayos X de NiMoC/MCM-41-PAN-P, después de reacción de hidrodesintegración de n-octano.

La aportación de los catalizadores preparados de carburos de NiMo y NiW soportados en diferentes materiales mesoporosos y másicos, con respecto a otros ya estudiados es que presentan una mayor conversión del 56 al 90 % de conversión y son altamente selectivos a la formación de n-parafinas como productos principales de la reacción de hidrogenación de n-octano y n-tetradecano como lo demostró Reyes y col⁽¹¹⁰⁾, son muy pocas las investigaciones que hay sobre materiales mesoporosos en reacciones de hidrogenación entre las cuales podemos mencionar algunos trabajos como el Avelino Corma que estudio el catalizador NiMo/MCM-41 en una reacción de hidrogenación de un gasóleo donde solo se obtuvo 30 % de conversión y la selectividad es hacia la fracción ligera C₁-C₄, otros de los trabajos relacionados con materiales mesoporosos es Heico y col⁽¹¹¹⁾, que estudiaron al catalizador de Al-MCM-41 en una reacción de hidrogenación de n-hexadecano presento conversiones mas altas que una zeolita, Zhao⁽¹¹²⁾ estudiaron el catalizador de Al-MCM-41, en una reacción de n-heptano, n-dodecano obteniendo conversiones del 0.6 y 7.8 % respectivamente.

En base a los resultados obtenidos en la micrografía de la figura 3.80 podemos observar el mismo comportamiento descrito por Schouten y col.⁽¹¹³⁾, ellos establecen que la fases del carburo de níquel, específicamente los planos (110, 100, y 111) en una atmosfera reductora de metano favorecen el crecimiento de nanofibras de carbon, ya que en la micrografía observamos el crecimientos de fibras de 0.1 μ y longitudes de aproximadamente 5 μ en promedio. El estudio de los materiales preparados de carburos de NiMo y NiW soportados en materiales mesoporosos abre la posibilidad a otra nueva ruta de síntesis de nanofibras con carbon en conjunto con las fases del carburo de níquel y molideno.

Todo lo anterior establece que dichas nanofibras juegan un rol importante en la actividad final de los materiales, dado que los materiales que mostraron estos compuestos presentaron una mejor actividad en las reacciones de hidrogenación, aunque este hecho de correlacion no fue completamente aclarado.

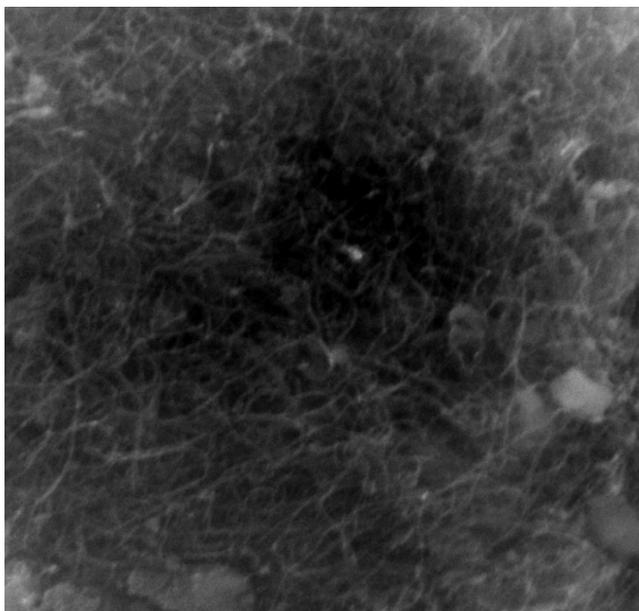


Figura 3.80 Imagen de una zona obtenida del Catalizador de NiMoC/MCM-41-PAN con nanofibras de carbón

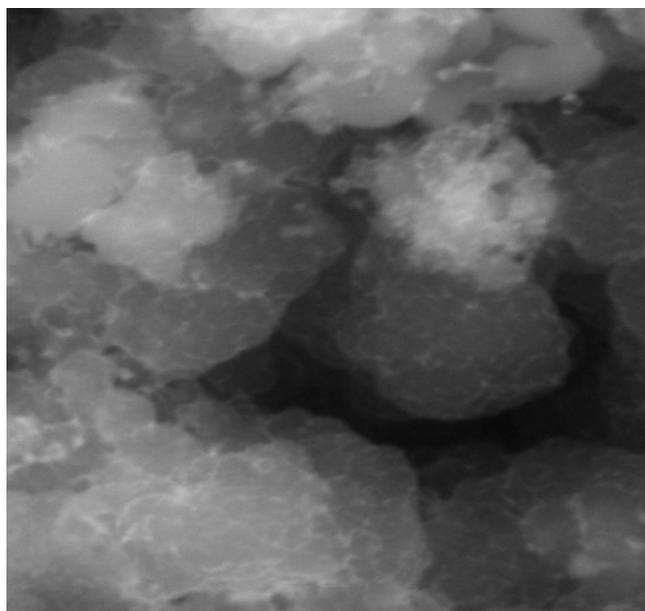


Figura 3.81 Imagen de una zona obtenida del Catalizador de NiWC/MCM-41-PAN con nanofibras de carbón

CONCLUSIONES

Las condiciones de síntesis para obtener los catalizadores de NiMoC y NiWC llevaron a la formación de fases segregadas del carburo de níquel, molibdeno y tungsteno, debido a la diferencia de los calores de formación de ambas fases así como a su desigual simetría estructural.

La incorporación del poliacrilonitrilo (PAN) a los soportes mesoporosos: MCM-41, MCM-48, IMP-1, IMP-2, SBA-15 permitió reforzar la estructura de estos materiales aumentando grosor de pared y como consecuencia su estabilidad mecánica, para ser empleados en reacciones de hidrodesintegración catalítica a condiciones de operación severas.

El cálculo de espesor de pared para el soporte MCM-41, permitió demostrar que la estructura en las paredes de los poros de los materiales se refuerza y es más estable a condiciones hidrotérmicas y térmicas, esto mejoró la actividad del catalizador de NiMoC/MCM41-PAN-P.

Los análisis de estructura mesoporosa a través de microscopía de transmisión corroboró lo obtenido por difracción de rayos X y análisis BET, debido a que se mantiene el arreglo hexagonal de poros recubiertos antes y después del tratamiento de polimerización.

Los materiales con una mayor acidez con los catalizadores que presentaron la conversión más significativa en las pruebas de hidrodesintegración del n-octano.

El efecto de la variación del flujo de la relación H₂/Hidrocarburo favorece la conversión del n-octano y la formación hacia el iso-butano cuando el flujo fue disminuido hasta 5 ml/min.

Por otro lado, el aumento de la temperatura de saturación hasta los 40 °C favorece la conversión del n-octano, obteniendo n-C₄ como producto principal. Sin embargo, cuando la temperatura de reacción fue aumentada la selectividad cambió hacia el isobutano.

En la serie de los catalizadores monometálicos, el más activo fue el MoC (18 % Conversión) soportado en alumina en contraparte a los catalizadores de NiC y NiW, además de ser más selectivo hacia la formación de n-propano, n-butano y n-heptano. En el caso de los

catalizadores no soportados de NiMo y NiW con el 2% de fósforo fueron más selectivos a la formación de n-propano, 2-metilpropano, n-butano, n-pentano, n-hexano, y n-heptano, sin embargo fueron menos activos que los materiales soportados.

De la serie de catalizadores de NiMo la actividad más alta la mostró el catalizador NiMoC/Al₂O₃ con una relación de 0.5 y 2 % P, siendo selectivo a la formación de n-butano, n-pentano, n-hexano y n-heptano.

En la serie de NiW el más activo fue el NiWC/Al₂O₃ también con una relación de 0.5, % P mostrando ser selectivo a la formación de n-pentano y n-hexano.

Los catalizadores de la serie de NiW soportados en MCM-41 con poliacrilonitrilo (PAN), el catalizador de NiWC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.5, 2 % P fue el más activo orientando su selectividad a la formación del 2 metil-propano como producto principal de la reacción.

De los catalizadores de la serie de NiMo soportados en los diferentes soportes mesoporoso MCM-41, MM-48, IMP-1, IMP-2, SBA-15, el que presento mayor conversión fue el catalizador NiMoC/MCM-41-PAN-P, Rel. 0.5, 2% P orientando su selectividad hacia la formación de n-butano.

La irregularidad de las selectividades mostradas se atribuye a los defectos de superficies encontradas en las micrografías de los materiales sintetizados. Para los materiales mesoporosos, específicamente en los que se encontraron la presencia de zonas con alto contenido de fibras de carbón mostraron una excelente actividad como consecuencia del contenido de estas fibras, este hecho no fue corroborado completamente.

Se estableció para el sistema catalítico compuesto principalmente de carburos de NiMo o NiW, MCM-41, PAN-P pirolizado, y nanofibras de carbón en la reacción de hidrodésintegración de n-octano, que las condiciones óptimas de evaluación para estos materiales son: temperatura de reacción 400 °C, temperatura de saturación de 40 °C, con un proceso de activación a 450°C durante 3 horas con hidrógeno y que el periodo de operación para este tipo de catalizadores fue hasta este estudio preeliminar de 50 horas de reacción.

BIBLIOGRAFÍA:

- 1.- Cuellar R, Zárata R, Bermúdez O, “Actas XI del Simposio Iberoamericano de Catálisis”, Guanajuato México, Vol. 3, 1227-1232, (1988).
- 2.- www.pmi.com.mx (Comercio Internacional S. A. de C. V.) Dirección Comercial de Petróleo Crudo Pesado, (2006).
- 3.- www.imp.mx (Instituto Mexicano del Petróleo), 2006
- 4.- Wuithier Pierre., “El Petróleo, Refino y Tratamiento Químico”, Ed. CEPSA, S. A, tomo, III, 722-779, Madrid, (1971).
- 5.- A. Hock, T. Hutzings, AA Escner, JE Maxwell, W. Stork, F. J. Van Der Meerakker, O Sy, **Oil and Gas Journal**,89: 77, (1991)
- 6.- Koichi Sato, Yoshiki Iwata, Toshikasu Yoneda, **Catalysis Today**, 45, 367,(1998).
- 7.- Kresge, C. T. Leonowikics, Vartulli, Beck, “Ordered Mesoporous Molecular sieves synthesized by liquid-crystal template mechanics”, **Nature**, 359,710,(1992)
- 8.- Instituto Mexicano del Petróleo, Manual de operación de catalizadores IMP-DSD para hidrotratamiento” (1994)
- 9.- Satterfield C., “Heterogeneuos Catálisis in Industrial Practice”, Ed. Mc Graw Hill, (1991).
- 10.- A. Corma, A. V. Orchilles, **Journal of catalysis**, 115, 551, (1989).
- 11.-Bhatia, S. Zeolite Catalysis: Principles and applications, CRC, Press inc. boca del Rio Raton F. L. (1990).
- 12.- Ward, J.W, **Fuel Process, Technol**, 35,55,(1993).
- 13.- H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E.Massoth, in: J. A. Anderson, M Boudart (Eds), “**Hydrotreating Catalysis, Science and technology**”, Springer, Berlin, ,144, (1996).
- 14.- J.A. Martens. P.A.Jacobs, J. Weitkamp, **Applied Catalysis**, 20,239, (1989).
- 15.- A. Nishijima, T. Kameoka, T. Sato, H. Shimada, Y. Nishimura, **Catalysis Today**, 29, 179, (1996).
- 16.- Weitkamp, **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** 21, 550, (1982).
- 17.- J. Leglise, A. Chambellan, D. Cornet, **Applied Catalysis**, 69, 15, (1991).

- 18.- Maxwell, J. E, **Catalysis Today**,1, 385,(1993).
- 19.- A. Corma, A. Martinez, V. Martínez Soria, **Journal of Catalysis**, 153, 26, (1995).
- 20.- Kresge, C. T. Leonowikics, Vartulli, Beck, “Ordered Mesoporous Molecular sieves synthesized by liquid-crystal template mechanics”, **Nature**, 359, 710, (1992).
- 21.- Beck J. S., Vartulli, J. C., “A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates” **J. Am. Chem. Soc.** 114, 2317-2326, (1992).
- 22.- Beck, D.H. Olson, , E. M. Leonowicks, **J. Am. Chem. Soc.** 114, 10834, (1992)
- 23.- Metta Chareonpanich, Zhan –Guo Zhang “Hydrocracking of aromatic hydrocarbons oner USY-zeolite., **Energy & Fuels**, 10, 927-931., (1996).
- 24.- K. R. Venkatesh, J. Hu, W. Wangs, Hydrocracking and hydroisomeritazion of long-chain alkanes and polyolefins over metal.promoted anion-modified zirconium oxides”, **Energy & Fuels**, 10, 1163-1170, (1996).
- 25.- Otto P. Strausz, Thomas W., “ Upgrading of alberta’s heavy oils by superacid-catalyzed hydrocracking” **Energy & Fuels**, 13, 558-569., (1999).
- 26.- Weiding Ding, Jing Liang., “Hydrocracking and hydroisomerization of high-density polyethylene and waste plastic over zeolite and silica-alumina-supported Ni and Ni-Mo sulfides”., **Energy & Fuels**, 11, 1219-1224, (1997).
- 27.- Kazuyoshi Kaneda, Takema Wada, “Hydrocracking of dibenzothiophenes catalized by palladium and nickel-coloaded Y type zeolite”, **Energy & Fuels**, 12, 298-303., (1998).
- 28.- Marten Ternan, “Product fractions obtained by hydrocracking vacuum residue from Athabasca bitumen using bimodal catalysts of varying macropore volume, **Energy & Fuels**, 12, 239-247., (1998).
- 29.- B. Egia, J. F. Cambra, P. L. Arias, “Surface propierties and hydrocracking activity of NiMo zeolite catalysts” **Applied Catalysis A** , 169, 37-53, (1998).
- 30.- Taakaki Isoda, Seiichiro Maemoto., “ Hydrocracking of pyrenes over a nickel –supported Y-Zeolite catalyst and an assessment of the reaction mechanism based on MD calculations”., **Energy & Fuels**, 13, 617-623., (1999).
- 31.- Hiromi Matsuhasshi, Kelko Asari., “Catalytic activities of calcined iron sulfates for hydrocracking of model compounds of coal”, **Energy & Fuels**, 15, 1523-1527., (2001).
- 32.- Reyes de la Torre A. I. “Desarrollo de catalizadores de carburos de metales de transición en la hidrodeshulfuración del tiofeno”, Tesis de Maestría, ITCM, Marzo (2002).

-
- 33.- Kazuyuki Usui, Koh Kidena, Satoru Murata, Masakatsu Nomura, **Fuel**, 83,1899, (2004).
- 34.- Assis Barbosa, Belizario Carlota, Pais M, **Catalysis Today**, 98, 109, (2004).
- 35.-Hong Yang, Crai Fairbrigde, **Catalysis Today**, 93-95, 457, (2004).
- 36.- Martial Roussel, Sebastián Norsic, Jean –Louis, **Applied Catalysis A**, 279, 53, (2005).
- 37.- Roberto Galiasso, Lino Caprioli, **Catalysis Today**, 109, 185, (2005).
- 38 Je Sik, Ji Won, Gon Seo, **Applied Catalysis**, 288, 149, (2005).
- 39.- J. C. Yori, J. M. Grau, V. M. Benitez, **Catalysis Letters**, 100, 67, (2005).
- 40.- J. P. Marques, I. Gener, J. M. Lopes, **Catalysis Today**, 107-108,726,(2005).
- 41.- Shuangqin Zeng, Juliette Blanchard, **Applied Catalysis**, 294, 59-67, (2005).
- 42 .- Manassen J. & Wallach J., **J. Am. Chem. Soc.**, 87, 12, 2671-2677, (1965).
- 43.- Grunewald G. C. and Drago R. S, **J. Molecular Catalysis**, 58, 227-233, (1990).
- 44.- Grunewald G. C. and Drago R , **J. Molecular Catalysis**, 60, 239-253, (1990).
- 45.- Robles Andrade S, “Obtención de estireno por hidrodeshidrogenación oxidativa del etilbenceno con un catalizador de poliacrilonitrilo pirolizado/SiO₂”, ITCM, Tesis de Doctorado, octubre (2005).
- 46.- Manassen J. & Wallach J., **Jour. Am. Chem. Soc.**, 87, 12, , 2671-2677, (1968).
- 47.- Schraut A., Emig G. & Sockel H. G., **Appl. Catal.**, 29, 311-326, (1987).
- 48.- Pérez Romo P, “Oxinitrures et oxicarbures de molydène modifiés par l’élément phosphore: influence sur le rapport fonction métallique/fonction acide”, De l’univerte Pierre et marie curie, octobre, (1999).
- 49.- Xiao T. C. York A. P. E. Megren A., Wiliams C., Wang H. T. Green M., **Journal Catalysis**, 85, 386, (1987).
- 50.- Lobos S., Martinez A., Arenas F., Calafat A., Brito L. J., “Actas del XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis., Portugal,(2000).
- 51.- Lee J. S., Volpe L., Ribeiro F. H., and Boudart M., **Journal of Catalysis.**, 112, 44-53, (1988).

- 52.- Nagai M. and Miyao T., **Catalysis. Letter**, 15, 105-109, (1992).
- 53.- Breyse M., Geantet C., Ramirez J. and Massoth F., **Catalysis Letter.**, 26, (1994).
- 54.- Vartuli J, Schmitt K., Kresge, Roth, Development of a Formation Mechanism for M41S. **In Zeolites and Related Microporous Materials: State of Art**; Weitkamp, J., Karge, H. G., Pfeifer, H., Ho"derich, W., Eds.; Elsevier: Amsterdam, (1994).
- 55.- Davis, Burkett, Towards the Rational Design and Synthesis of Microporous and Mesoporous Silica-Containing Materials. **Zeolites**, 12, 33 Japan, (1995).
- 56.- Yanagisawa, Shimizu, Kuroda, Kato, C. The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Mesoporous Materials. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 63, 988, (1990).
- 57.- Inagaki, Fukushima, Kuroda, Adsorption Isotherm of Water Vapor and Its Large Hysteresis on Highly Ordered Mesoporous Silica. **J. Colloid Interface Sci**, 180, 623, (1996).
- 58.- Zhao, Feng, Huo, Melosh, Fredrickson, Chmelka, Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Å Pores. **Science**, 279, 548, (1998).
- 59.- Zhao, Huo, Feng, Chmelka, Stucky, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Synthesis of Highly Ordered, Hydrothermally Stable Mesoporous Silica Structures, **J. Am. Chem. Soc.**, 120, 6024, (1998).
- 60.- Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves, **Science**, 267, 865, (1995).
- 61.- Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework, **Chem. Mater**, 11, 2813, (1999).
- 62.- Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. Templating Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants, **Science**, 269, 1242, (1995).
- 63.- Antonietti, M.; Berton, B.; Go"ltner, C.; Hentze, H. P. Synthesis of Mesoporous Silica with Large Pores and Bimodal Pore Size Distribution by Templating Polymer Lattices, **Adv. Mater.**, 10, 154, (1998).
- 64.- Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxides in Their Framework, **J. Am. Chem. Soc**, 121, 9611, (1999).

- 65.- Huo, Margolese, Ciesla, Feng, Gier, Sieger, Leon, Petroff, Schu, Stucky, Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials, **Nature**, 368, 317, (1994).
- 66.- Feng, Bu, Stucky, Pine, Monolithic Mesoporous Silica Templated by Microemulsion Liquid Crystals, **J. Am. Chem. Soc.**, 122, 994, (2000).
- 67.- Chen, Xiao, Davis, Studies on Ordered Mesoporous Materials III. Comparison of MCM-41 to Mesoporous Materials Derived from Kanemite, **Microporous Mater**, 1, 4, (1995).
- 68.- Kruk, Jaroniec, Accurate Method for Calculating Mesopore Size Distributions from Argon Adsorption Data at 87 K Developed Using Model MCM-41 Materials, **Chem. Mater.**, 12, 222, (2000).
- 69.- Beck, Vartuli, Roth, Leonowicz, Kresge, Schmitt, Chu, Olsen, Sheppard, McCullen, Higgins, Schlenker, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, **J. Am. Chem. Soc.**, 114, 10835, (1992).
- 70.- Ryoo, R.; Ko, C. H.; Park, I. S. Synthesis of Highly Ordered MCM-41 by Micelle-Packing Control with Mixed Surfactants, **Chem. Commun**, 1413, (1999).
- 71.- Zhao, Huo, Feng, Kim, Han, Stucky, Novel Mesoporous Silicates with Two-Dimensional Mesostructure Direction Using Rigid Bolaform Surfactants, **Chem. Mater**, 11, 2668, (1999).
- 72.- Lukens, Schmidt-Winkel, Zhao, Feng, Stucky, Evaluating Pore Sizes in Mesoporous Materials: A Simplified Standard Adsorption Method and a Simplified Broekhoff-de Boer Methodology, **Langmuir**, 15, 5403, (1999).
- 73.- Tanev, Liang, Pinnavaia, Assembly of Mesoporous Lamellar Silicas with Hierarchical Particle Architectures, **J. Am. Chem. Soc**, 119, 8616, (1997)
- 74.- Kim, Zhang, Pinnavaia, Ultrastable Mesostructured Silica Vesicles, *Science*, 282, 1302, (1998).
- 75.- Ryoo, Kim, Ko, Shin, Disordered Molecular Sieves with Branched Mesoporous Channel Network, **J. Phys. Chem.**, 100, 17718, (1996).
- 76.- Ryoo, Ko, Park, I. S. Synthesis of Highly Ordered MCM-41 by Micelle-Packing Control with Mixed Surfactants, *Chem. Commun*, 1413, (1999)
- 77.- Zhao, Feng, Huo, Q.; Melosh, Fredrickson, Chmelka, Stucky, **Science**, 279, 548, (1998).
- 78.- Zhao, Huo, Feng, Chmelka, Stucky, **J. Am. Chem. Soc**, 120, 6024, (1998).
- 79.- Kim, Stucky, **Chem. Commun**, 1159, (2000).

- 80.-Kim, Pauly, Pinnavaia, **Chem. Commun**, 1661, (2000).
- 81 Kim, Karkamkar, Pinnavaia, Kruk, Jaroniec, **J. Phys. Chem. B**, 105, 7663, (2001).
- 82.- Sano, Doi, Hagimoto, Wang, Uozumi T, Soga, K. Adsorptive Separation of Methylalumoxane by Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Chem. Commun*, 733, (1999).
- 83.-Zhao, Yang, Melosh, Feng, Chmelka, Stucky, Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures, **Adv. Mater.**, 10, 1380, (1998).
- 84.- Chang, Chun, Aksay, Shih, Conversion of Fly Ash into Mesoporous Aluminosilicate. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 38, 973, (1999).
- 85.- Uekawa, Kaneko, Nonstoichiometric Properties of Nanoporous Iron Oxide Films. **J. Phys. Chem. B**, 102, 8719, (1998).
- 86.- Ogawa, M.; Ishikawa, H.; Kikuchi, T. Preparation of Transparent Mesoporous Silica Films by a Rapid Solvent Evaporation Methodology, **J. Mater Chem**, 8, 1783, (1998).
- 87.- Grun, Kurganov, Schacht, Schu", Unger, Comparison of an Ordered Mesoporous Aluminosilicate, Silica, Alumina, Titania and Zirconia in Normal-Phase High-Performance Liquid Chromatography, **J. Chromatogr**, 740, 1, (1996).
- 88.- Grun, Lauer Unger, The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41, **Adv. Mater**, 9, 254, (1997).
- 89.- Raimondo, Sinibaldi, De Stefanis, Tomlinson, Mesoporous M41S Materials in Capillary Gas Chromatography, **Chem. Commun.**, 1343, (1997).
- 90.- Corma, Fornes, Garcia, Miranda, Sabater, M. J. Highly Efficient Photoinduced Electron Transfer with 2,4,6-Triphenylpyrylium Cation Incorporated inside Extra Large Pore Zeotype MCM-41, **J. Am. Chem. Soc.**, 116, 9767, (1994)
- 91.- Menon, V. C.; Komarneni, S. Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review, **J. Porous Mater**, 5, 43, (1998)
- 92.- Edler, Reynolds, Branton, Trouw, White, J. W. Structure and Dynamics of Hydrogen Sorption in Mesoporous MCM-41, **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, 93, 1667, (1997).
- 93.- Ravikovitch, P.I.; Wei, D.; Chueh, W.T.; Haller, G.L.; Neimark, A.V. **J. Phys. Chem. B** 101, 3671. (1997).
- 94.- Koyano, K.A.; Tatsumi, T.; Tanaka, Y.; Nakata, S. **J. Phys. Chem. B**. 101, 9436 (1997)
- 95.- Ryoo, R.; Jun, S. **J. Phys. Chem. B** 101, 317. (1997).

-
- 96.- Ryoo, R.; Kim, J.M.; Ko, C.H.; Shin, C.H. **J. Phys. Chem.** 100, 17718, (1996).
- 97.- Kim, J.M.; Jun, S.; Ryoo, R. **J. Phys. Chem. B** 103, 6200, (1999).
- 98.- Das, D.; Tsai, C.M.; Cheng, S, **Chem. Commun.** 473, (1999).
- 99.- Shen, S.C.; Kawi, S, **J. Phys. Chem., B** 103, 1216, (1999).
- 100.- Sayari, A. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 102, 1, (1996).
- 101.- Corma, A. **Chemical. Review**, 97, 2373, (1997).
- 102.- Domínguez-Esquivel J. M., Terrés-Rojas. E., **Microporous and Mesoporous Materials**, 66, 341-34., (2003).
- 103.- Yamada T, Zhou H, **Materials Letter**, 56, 93– 96, (2002).
- 104.- Escobar Aguilar José, “Preparación y caracterización de catalizadores poliméricos pirolizados”, Tesis de Maestría, del ITCM, (1993).
- 105.- Melo B. A., Estudios de las propiedades catalíticas de nuevos catalizadores a base de fases cerámicas para el hidrotratamiento de hidrocarburos, Tesis Doctoral., del ITCM, (2000).
- 106.- Isawaga Y., Nobe H, Ogasawara, **Chem. Soc. Catalysis**, 444-449, (1973).
- 107.- Fenelonov, Romannikov, **microporous materials**, 28, 57-72, (1999).
- 108.- Manassen J, Khalif, **J. A. Chem. Soc.**, 88, 9, (1943-1947)
- 109.- Schraut A., Emig G. & Sockel H. G., **Appl. Catal.**, 29 , 311, (1987)
- 110.- Reyes A. I, J. A. Melo, G. Sandoval, E. Terrés, Synthesis of support and supported NiMo carbides and their properties for the catalytic hydrocracking of n-octane., **J. Phys: Condens, Matter**, 16, S-2329-S2334, (2004).
- 111.- Heico K, Wladimir, **Microporous and mesoporous materials**, 25, 127-129, (1998).
- 112.- Zhao D, Cong, Yaming, **Catalysis Today**, 68, 11-20, (2001).
- 113.- F. C. Schouten, O. L. J. Gijzeman, and G. A. Bootsma, **Surf. Sci**, 87, 460 (1979).
- 114.- Barret, E.P. Joyner, L. G. and Halenda P. H., **J. Amer. Chem. Soc.**, (1951)
- 115.- Wheeler, A., “Catalysis”, Vol. II., Rheinhold, New York, p118, (1955)

- 116.- Innes, W. B., Anal. Chem, 29, 1069, (1957)
- 117.-- Gregg, S. J; Sing, K. S. W. Academic Press, London, 2nd end., p 83,(1982).
- 118.-- Rathousky, J.; Zukal, A.; Franke, O.,Schulz- Ekloff,O., J. Chem Soc. Faraday Trans., 90, 2821.,(1994)
- 119.- Rathousky, J.; Zukal, A.; Franke, O.,Schulz- Ekloff,O., **J. Chem Soc. Faraday Trans.**, 90, 937.,(1995).
- 120.- Karmaukhov, A. P.; Fenelonov, V. B., Garilov, V. Y., **Pure Applied Chemistry**, 61,1913(1986).
- 121.- Lippens, B. C.; J. H. de Boher, **journal of catalysis**, 2, 319 (1965)
- 122.-Santiago Macho, Metodologias analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo calibración multivariante, aplicación a la industria petroquímica, Tesis Docotoral, (2002)
- 123.- Somorjai G., Pris R. And J, De Beer V. H., Catalysis Review. Sci Eng.,31, (1&2), 1-41 (1989).
- 124.-.- Silva R. R., Tesis Doctoral., Centro de Graduados del I.T.C.M.(1999)

Anexo A

Teoría de Técnicas de Caracterización

A1 Difracción de Rayos-X (DRX).

Esta técnica nos permite caracterizar la homogeneidad de la fase cristalina así como el diámetro promedio de los cristales a lo largo de una dirección [h, k, l]. La técnica de Rayos-X puede ser aplicada tanto al análisis cualitativo como cuantitativo. A través de ésta, es posible identificar los compuestos químicos cristalinos que constituyen a un material, además permite evaluar la proporción de estos compuestos y determinar la presencia del compuesto de interés se encuentra presente en la muestra.

A 1.1 Métodos utilizados en (DRX)

Para el análisis de una muestra se utiliza generalmente el método de polvos, dicho método consiste en hacer pasar un haz de Rayos-X a una muestra pulverulenta previamente depositada y compactada en un portaobjetos con un espesor homogéneo.

Otra técnica de capas orientadas consiste en dispersar la muestra en un solvente (agua ó acetona), esparciéndola en un portaobjetos, lo cual produce una capa delgada al evaporarse el solvente. Esta técnica permite acentuar ciertas familias de planos cristalinos, ya que los cristalitas se acomodan en orientaciones preferenciales a medida que se evapora el solvente

El arreglo periódico (átomos o poros) de la muestra da como resultado el fenómeno de difracción, siendo distinto y único para cada compuesto químico. El difractograma de un material cristalino se compara con las tarjetas JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards), un archivo que contiene alrededor de 16,000 diagramas de rayos x clasificados y ordenados, y así poder verificar la fase obtenida.

A.2 Análisis Textural (BET)

Es una técnica utilizada ampliamente para la medida de la porosidad (área específica, volumen de poro, distribución de diámetros de V_{poro}) de un sólido y el estudio de su textura, se realizándose generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida ó gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La utilización de un gas para éstas medidas, está basada en el fenómeno de adsorción.

Las técnicas experimentales del método BET están basadas en la atracción de las moléculas de un gas por la superficie del sólido y por el fenómeno de condensación subsecuente. La concentración de moléculas del gas en la cercanía del sólido es mayor que en la fase gaseosa, formándose una fase adsorbida. El método BET es en realidad una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción.

Según sea la energía involucrada en la adsorción el fenómeno adsorptivo se clasifica en adsorción física y adsorción química. La teoría BET solo se aplica a la primera.

El pretratamiento consiste en un calentamiento de la muestra en atmósfera de He a 400 °C, durante 12 horas, a fin de eliminar la humedad y el aire adsorbidos físicamente sobre la superficie de los catalizadores. Posteriormente, se hace un vacío hasta 5 mmHg mediante una inyección de nitrógeno en fase gas para una completa saturación del tubo, antes de evacuar el sistema lentamente.

El procedimiento para la medición de la superficie total de un sólido poroso mediante la fisisorción de nitrógeno consiste en la determinación del número de moléculas del gas que se necesita para cubrir la superficie del sólido mediante una monocapa del adsorbato gaseoso.

El área ocupada por un conjunto de moléculas cuyo diámetro es conocido cubriendo la superficie del material puede ser calculada a partir del número de moléculas adsorbidas, tanto volumétricamente como gravimétricamente.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno a bajas temperaturas son una de las herramientas más importantes para la caracterización de las propiedades texturales de los materiales. Se generan los datos de adsorción del gas, midiendo en el equilibrio el volumen de N_2 adsorbido o desorbido, como una función de la presión relativa (P/P_0), donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y P_0 la presión saturada en el equilibrio. El perfil de la gráfica V_{ads} y V_{des} versus P/P_0 varía dependiendo de los poros y los tipos de agregación de las muestras.

En la literatura se tiene el registro de un gran número de isothermas de adsorción, en una amplia variedad de sólidos. Estas isothermas pertenecen a cinco grupos: I, II, III, IV, V VI. (Figura A-1) Esta clasificación fue originalmente propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) aunque más comúnmente es llamada Brunauer-Emmett-Teller (BET).

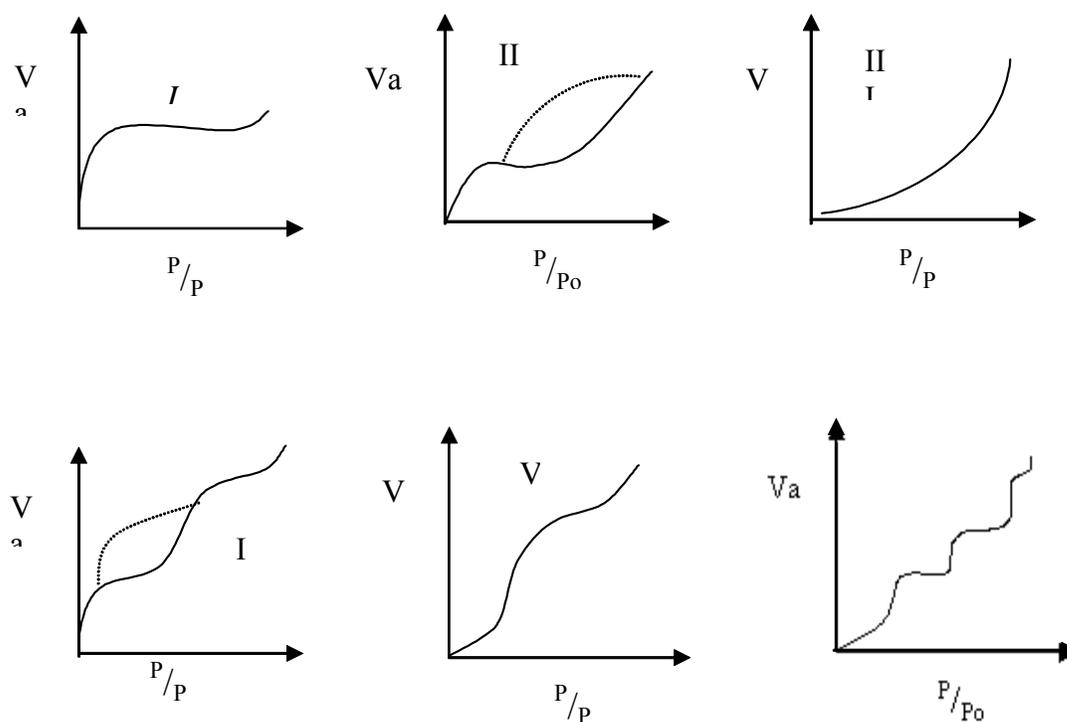


Figura A.1 Representación esquemática de las isothermas.

Algunas de las isothermas presentan diferencias entre la trayectoria de adsorción y desorción, dando lugar a la formación de los llamados rizados de histéresis, que representan las cantidades obtenidas por la adición o desorción progresiva del sistema. De acuerdo a Ramsay las fuerzas de tensión superficial creadas en un gel durante la remoción del disolvente pueden ampliar la estructura interna del sólido o colapsarla, al aumentar la coordinación de las partículas

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

Los sistemas porosos en los sólidos son de distintas clases. Los poros individuales pueden variar grandemente en tamaño y forma tanto dentro de un sólido como entre un material y otro. Una característica importante de los poros es su amplitud o ancho del poro. La clasificación de poros presentada a continuación fue propuesta por Dubinin y ha sido oficialmente aceptada por la IUPAC

- ❖ Microporos $D_p < 20 \text{ \AA}$
- ❖ Mesoporos $20 < D_p < 500 \text{ \AA}$
- ❖ Macroporos $D_p > 500 \text{ \AA}$

En los microporos el potencial de interacción es significativamente más alto que en los poros anchos, debido a la proximidad de las paredes y a la cantidad de adsorbato correspondiente a una presión dada.

En los mesoporos tiene lugar la condensación capilar con su característico rizo de histéresis, mientras que en el intervalo de macroporos, los poros son tan amplios que es imposible dibujar la isoterma en detalle, debido a que la presión relativa toma valores cercanos a la unidad.

A.2.1 Determinación del Área Específica.

Una característica textural de gran importancia en la preparación del sólido catalítico es el área específica accesible al adsorbato. Calculando el volumen de la monocapa completa del gas adsorbido y el área transversal de la molécula de nitrógeno adsorbida en la superficie de la muestra, se calcula el área específica del adsorbente. El valor comúnmente aceptado para el área transversal de una molécula de nitrógeno es de 16.2 \AA^2 . Si la muestra tiene un área específica pequeña ($\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$), es conveniente usar como adsorbato al gas Kriptón en lugar de nitrógeno, cuyas área transversal es igual a 21.0 \AA^2 .

Entonces, el área específica de una muestra (si se utiliza al nitrógeno como adsorbato) se calcula partir de la ecuación 1:

$$A(m^2 / g) = \frac{\sigma(A^2)E^{-20} \times 6.023E^{23} \times V_m(cm^3 / g)}{22.414E^{03}} \quad (1)$$

Al sustituir el valor de σ para el nitrógeno y el volumen de la monocapa V_m , la ecuación 1 se reduce a la ecuación 2:

$$A(m^2 / g) = \frac{4.35}{\text{Intersección} + \text{Pendiente}} \quad (2)$$

A.2.3 Método BJH

Para obtener la distribución de diámetros de poro a partir de los datos de adsorción, el método más frecuentemente utilizado es el BJH (Barret, Joyner y Halenda, 1951)⁽¹¹⁵⁾ basado en un modelo de poros cilíndricos. Este es esencialmente una aproximación numérica basada en la ecuación integral de Wheeler⁽¹¹⁵⁾

A.2.3.1. Distribución de diámetro de Poro

El área específica total del sólido está formada por las contribuciones de las regiones planas, el área de las paredes de los poros y el área expuesta entre las partículas del sólido. La cuantificación del área específica de los poros del sólido es muy importante, debido a que ahí es dónde se lleva a cabo el fenómeno catalítico, por esto, es necesario saber si los poros son de un tamaño tal que permitan a las moléculas de los reactivos difundirse en su interior. Lo anterior se logra a partir del cálculo de la distribución del diámetro de poros y para obtenerla se procede como sigue:

A partir de la isoterma de adsorción se procede a desorber el gas para obtener el brazo de desorción (histéresis). La evacuación se hace poco a poco para obtener puntos de equilibrio y así tener una serie de puntos experimentales. Con los datos de desorción se calcula la distribución de diámetros de poro.

Si L_k es la longitud total de poros con radios entre $R_k - \Delta R_k$ y $R_k + \Delta R_k$, con tamaño medio R_k , en cualquier intervalo de presiones $P_{k - \Delta k}$ a $P_{k + \Delta k}$ podemos escribir:

$$V_p - V_i = \sum_{k=1}^i \pi (R_k - t_i)^2 L_k \quad (3)$$

Donde V_i es el volumen total del adsorbato a un punto de la isoterma, P_i/P_s es el límite inferior del intervalo de presión i -ésimo y t_i es la capa adsorbida a esta presión. La ecuación (4) puede ser resuelta para L_i :

$$L_i = \frac{1}{\pi (R_i - t_i)^2} \left\{ V_p - V_i - \sum_{k=1}^{i-1} \pi (R_k - t_i)^2 L_k \right\} \quad (4)$$

Dividiendo la isoterma en intervalos de presiones adecuados hacia abajo de la saturación, se calcula la distribución completa de L_i (R_i), el volumen de poro y la superficie. La ecuación es específica para poros cilíndricos, pero puede ser fácilmente modificada para otras geometrías (Innes, 1957)⁽¹¹⁶⁾

A.3 Método de la Isoterma de Referencia.

Cálculo de tamaño de poro y área específica para mesofases hexagonales.

Las relaciones entre el diámetro del mesoporo (d_{Me}), el volumen específico (V_{Me}) y el área específica (A_{Me}), así como otras características geométricas de los sólidos mesoporosos con arreglo hexagonal han sido presentadas recientemente (Fenelonov y col, 1999)⁽¹⁰⁷⁾, con la finalidad de obtener una mayor exactitud en la determinación experimental de estos parámetros. Los términos ‘textura’ y ‘estructura’ son idénticos cuando se aplican a mesofases porosas.

Las mesofases usualmente consisten de partículas con forma irregular⁽¹⁰⁸⁾, y tales partículas son llamados bloques mesoporosos (BM). La estructura interna de los BM está constituida por arreglos ordenados de mesoporos cilíndricos y se caracteriza por los valores d_{100} obtenidos de DRX, aplicando la relación:

$$a_0 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right) d_{100} \quad (5)$$

Donde a_0 es el parámetro de red de una celda hexagonal de poros. Este parámetro es igual a la distancia entre los centros cercanos de mesoporos cilíndricos con un tamaño de poro d_{Me} y puede ser expresado como:

$$a_0 = d_{ME} + h_w \quad (6)$$

El valor de h_w también puede ser definido como

$$h_w = a_0 - d_{Me} \quad (6a)$$

Donde h_w es el grosor de las paredes del poro. La relación entre d_{Me} , V_{Me} y A_{Me} puede ser obtenido a partir de la geometría de un cilindro:

$$d_{Me} = \frac{4v_{ME}}{a_{ME}} = \frac{4 \sum v_{ME}}{\sum a_{ME}} = \frac{4v_{ME}}{A_{ME}} \quad (7)$$

Donde v_{Me} y a_{Me} son el volumen interno y área superficial de un poro cilíndrico respectivamente, $\sum v_{Me} = V_{Me}$ y $\sum a_{Me} = A_{Me}$ son el volumen interno total y la superficie total (interna) de todos los mesoporos por unidad de masa.

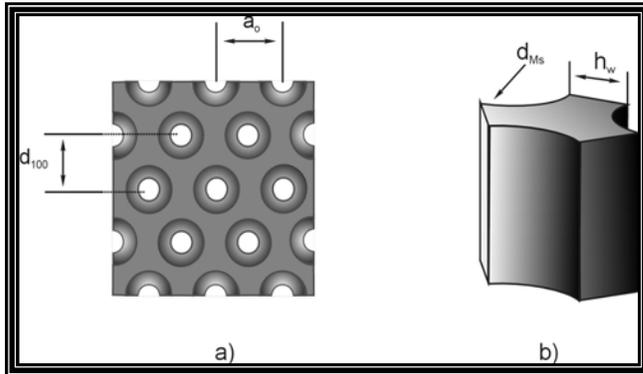


Figura A.2 (a) Representación esquemática de la estructura de sólidos mesoporosos hexagonales, y (b) celda unitaria de la fase sólida⁽¹⁰⁷⁾.

Si todos los mesoporos en un espacio de cualquier BM están libres de inclusiones y tienen una longitud promedio h_L , su longitud empieza a ser constante para cada BM, entonces la porosidad interna del BM (ε_{Me}) puede ser definida como:

$$\varepsilon_{Me} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{d_{Me}^2}{a_0^2} = 0.907 \left(\frac{d_{Me}}{a_0} \right)^2 \quad (8)$$

O por la ecuación:

$$d_{Me} = a_0 \sqrt{\frac{2\sqrt{3}}{\pi}} \varepsilon_{Me} \quad (9)$$

Generalmente, la mesoporosidad ε_{Me} esta relacionada a V_{Me} por la relación:

$$\varepsilon_{Me} = \frac{V_{Me}\rho}{V_{Me}\rho + 1} \quad (10)$$

Donde ρ es la densidad verdadera de los sólidos mesoporosos. Además, ε_{Me} puede ser expresado por medio de la relación $h_w / d_{Me} = \zeta$, quedando como:

$$\varepsilon_{Me} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{d_{Me}}{a_0} \right)^2 \approx \frac{0.907}{(1 + \zeta)^2} \quad (11)$$

o:

$$V_{Me}\rho = \frac{1}{\frac{2\sqrt{3}}{\pi} (1 + \zeta)^2 - 1} \quad (12)$$

Las ecs. (7) y (9) representan dos diferentes métodos para calcular \mathbf{d}_{Me} . Es fácil mostrar que los resultados obtenidos por la ec. (9) son más sensibles a errores en la medición de V_{Me} , pero depende de la precisión en la determinación de a_0 y \mathbf{d}_{100} por DRX. De aquí se sigue que el valor de \mathbf{d}_{Me} puede ser denotado como \mathbf{d}_v , si ha sido calculado por la ec. (7), y como \mathbf{d}_e si ha sido calculado por la ec. (9); y se usa \mathbf{d}_{Me} cuando el método de calculo empleado no ha sido indicado.

Generalmente, \mathbf{d}_v y \mathbf{d}_e pueden distinguirse de \mathbf{d}_{Me} cuando esté es calculado como:

$$d_{Me} = \frac{4V_s}{A_{BET}} \quad (13)$$

Donde A_{BET} es el área específica, calculada a partir de las isothermas de adsorción por el método BET ⁽¹¹⁷⁾, V_s es el volumen de poro total, determinado por el límite superior del valor de adsorción a la presión relativa P/P_0 cercana a 1. La razón es que $A_{me} \neq A_{BET}$ y $V_{Me} \neq V_s$. De hecho, si el sólido mesoporoso consiste de BM⁽¹¹⁸⁻¹¹⁹⁾, entonces el valor del área específica total A_Σ , calculado a partir de la región donde empieza la isoterma de adsorción, puede expresarse como:

$$A_\Sigma = A_{me} + A_{ext} \quad (14)$$

Donde A_{ext} es el área superficial específica externa de los BM sobre la cual la adsorción continua, cuando los mesoporos dentro de los BM están llenos. Por analogía con el área específica, el valor V_s corresponde a cualquier presión relativa después de haberse llenado el mesoporo dentro de los BM; este valor incluye V_{Me} y cualquier valor de δV ; lo anterior es debido a la adsorción en los poros entre los BM y sobre la superficie externa de los MBs. Para calcular d_v y V_{Me} tiene que haberse determinado correctamente A_{me} ; para calcular d_e , ϵ_{Me} y d_{100} deben haberse definido previamente.

Para aquellos sólidos con mesoporos cilíndricos arreglados hexagonalmente, A_{Me} esta definido por la ec. (7) como una función de V_{Me} y d_{Me} . Sustituyendo V_{me} de la ec. (15) se obtiene la ec. (18), la cual define A_{me} como una función de ζ :

$$A_{Me} \rho = \frac{4\psi(\zeta)}{h_w} \quad (15)$$

Donde:

$$\psi(\zeta) = \frac{\zeta}{\frac{2\sqrt{3}}{\pi}(1+\zeta)} = \zeta V(\zeta) \quad (16)$$

La ecuación (15) expresa A_{Me} como el área específica por unidad de masa del sólido (o de $A_{me}\rho$, como el área específica por unidad de volumen del sólido inorgánico) sobre el tamaño de las unidades estructurales primarias de la fase inorgánica, de la cual la estructura inorgánica de los sólidos mesoporosos es construida.

Por analogía con la cantidad A_{Me} , A_{ext} esta definida por la relación:

$$A_{ext}\rho = \frac{\alpha_{MB}}{(1 - \varepsilon_{MB})D_{Me}} \quad (17)$$

Donde α_{MB} y D_{Me} son los coeficientes de la forma y del tamaño típico de un BM, respectivamente. El área superficial específica total puede entonces ser expresada como:

$$A_{\Sigma} = A_{Me} + A_{ext} = A_{Me} \left(1 + \frac{\alpha_{MB}}{4} \frac{d_{Me}}{D_{Me} \varepsilon_{Me}} \right) \quad (18)$$

Y, después de sustituir ε_{Me} de la ec. (11):

$$A_{\Sigma} = A_{Me} \left(1 + \frac{\sqrt{3\alpha_{MB}}}{2\pi} \frac{d_{Me}}{D_{Me}} (1 + \zeta)^2 \right) \quad (19)$$

Para la notación del área específica, el método alternativo, independiente de la composición química de los materiales mesoporosos, puede basarse en la determinación de esta área por unidad de volumen del sólido mesoporoso, lo anterior puede ser simulado como un aglomerado, gránulo, etc., con densidad aparente δ , y expresarse por la ecuación:

$$A_{Me} \delta = A_{Me} \rho (1 - \varepsilon_{ext}) (1 - \varepsilon_{Me}) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{(1 - \varepsilon_{ext})}{(1 + \zeta)^2 d_{Me}} \quad (20)$$

El valor de ε_{ext} corresponde a la porosidad ‘externa’ del BM, por ejemplo, a la relación entre el volumen de poro entre los BM y el volumen del aglomerado, gránulo, etc., como resultado se tiene

$$A_{\Sigma} \delta = A_{Me} \rho \left(1 + \frac{\alpha_{MB}}{4} \frac{d_{Me}}{D_{Me} \varepsilon_{Me}} \right) (1 - \varepsilon_{ext}) \quad (21)$$

O

$$A_{\Sigma} \delta = A_{Me} \rho \left(1 + \frac{\sqrt{3\alpha_{MB}}}{2\pi} \frac{d_{Me}}{D_{Me}} (1 + \zeta)^2 \right) (1 + \varepsilon_{ext})$$

Los valores de ε_{ext} y, consecuentemente, de $A_{\Sigma} \delta$, son determinados por la morfología y el arreglo de MBs, donde los valores de $A_{Me} \rho$ están determinados por la estructura geométrica interna solo de los MBs.

Sin embargo, para la aplicación de las ecuaciones anteriores, se requieren métodos correctos para la determinación de d_{Me} y h_w . Ahora, hay posibilidades adicionales para definir las características de los materiales mesoporosos a partir de su misma isoterma de adsorción (figura A.3). Para calcular V_{me} y A_{me} se usa el método comparativo de análisis de isotermas de adsorción⁽¹²⁰⁾, el cual es una modificación del método-t de Lippens y de Boer⁽¹²¹⁾. Todos estos métodos están basados en una comparación de la isoterma de adsorción $\alpha(P / P_0)$ para la muestra bajo estudio con una misma isoterma de referencia (IR) a los mismos valores de presión relativa de nitrógeno (P / P_0), donde P_0 es la presión de equilibrio de vapor de nitrógeno saturado a 77 K. En este trabajo la IR es la Reportada por Karnaukhov⁽¹²⁰⁾, donde los datos de adsorción están relacionados al área superficial y son denotados como $\alpha(P / P_0)$.

Las gráficas comparativas basadas sobre la IR se muestran en la figura A.3, en general, tres regiones características pueden ser distinguidas en estas gráficas: la región lineal I a baja

cobertura, la región II de un marcado incremento y la región lineal final III a altas coberturas de P / P_0 cercana a 1. La región lineal I para una fase mesoporosa es extrapolada al origen, esto evidencia la ausencia de microporos en la muestra a base de Si, la región lineal I corresponde a la adsorción simultánea de A_{Me} y A_{ext} . El llenado de los poros ocurre en la región II, cuando el llenado de los volúmenes de los BM es completo y el área superficial es reducida a A_{ext} , después la adsorción corresponde a la región lineal III. La extrapolación de la gráfica lineal III al eje de las ordenadas nos permite calcular V_{Me} , donde la diferencia entre las pendientes de las regiones lineales I y III nos da A_{Me} .

Adicionalmente, los valores del área superficial externa A^*_{ext} , pueden ser calculados como:

$$A^*_{ext} = A_{\Sigma} - \frac{4V_{Me}}{d\varepsilon} \quad (23)$$

Y los valores de A^*_{me} , pueden ser calculados como:

$$A^*_{ME} = \frac{4V_{Me}}{d\varepsilon} \quad (23a)$$

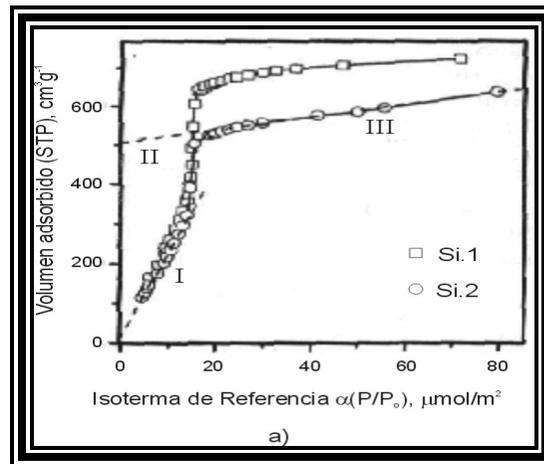


Figura 2.A.3 Gráfica comparativa para las isoterma experimentales⁽¹⁰⁷⁾

A.4 Microscopía electrónica

La microscopia electrónica usa electrones de alta energía (100-300 KeV) para formar una imagen de un espécimen. Los modernos microscopios son capaces de revelar las redes estructurales atómicas de metales y más aun la presencia de pesados átomos solitarios. La imagen ampliada (hasta 1, 000,000 X) contiene información estructural muy diversa de gran interés para el desarrollo de nuevos materiales.

En particular, esta técnica proporciona información sobre la topografía superficial y los cambios producidos por el sinterizado, transiciones de fases y deposición de materiales extraños. Además, permite la determinación directa de la morfología, distribución de tamaño y localización de los componentes específicos: para el caso presente se trata de las estructuras porosas, partículas metálicas o metales soportados. Generalmente los catalizadores son investigados primeramente por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y luego por la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La técnica de microscopia de barrido es utilizada para analizar la morfología y textura de los sólidos, consiste de un haz electrónico que se enfoca sobre una muestra colocada en el portamuestras mediante una cinta de carbón con un pegamento especial. El haz que interactúa con la muestra crea una emisión de señales de electrones primarios y secundarios, así como corrientes internas, emisión de fotones, etc., que son capturados por los detectores del microscopio.

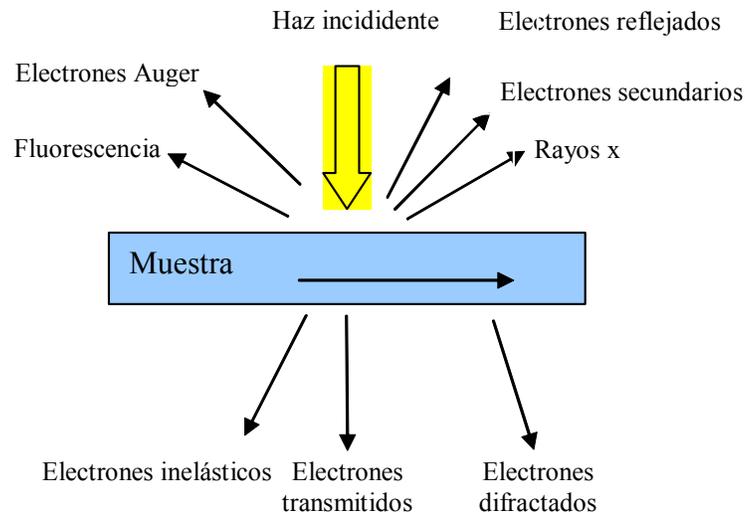


Figura 2.A.4 Interacción del haz electrónico con la materia⁽¹⁰⁵⁾.

Como se muestra en la figura anterior, los electrones elásticamente reflejados (sin una pérdida de energía) o reflejados inelásticamente. Producen diferentes señales que son detectadas mediante detectores apropiados; si el espécimen es lo suficientemente delgado, el haz de electrones penetra el material y el sistema de lentes electromagnéticas (objetivo y proyector) forma una imagen de campo claro en el modo de transmisión (TEM).

En el caso de formación de imágenes por la Microscopía de barrido (SEM) son *electrones secundarios extraídos del material los que forman la imagen y que llevan información útil del a muestra, p .ej. electrones Auger*. Usualmente los electrones secundarios son de baja energía ($E < 10 \text{ KeV}$).

Los componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión se muestran en la figura 2.A-5 básicamente un microscopio electrónico de transmisión esta formado por un cañón termoiónico (o de emisión de campo, FEG) de electrones colocado en la parte superior de la columna; éste cañón esta constituido por tres electrodos (cilindro de Whenelt); al aplicar una diferencia de potencial eléctrico negativo de la fuente aceleradora al filamento de tungsteno y éste emite electrones por activación termoiónica (función de trabajo).

Los electrones son acelerados por la diferencia de potencial eléctrico (100 Kv) entre el filamento y el ánodo.

El haz de electrones es enfocado hacia la muestra mediante dos lentes condensadoras electromagnéticas, después que atraviesa la muestra pasa a través de una apertura que limita el paso de los electrones dispersados a ángulos grandes, los que se originan cuando el haz de electrones interactúa con la muestra. Más abajo se encuentran las lentes intermedias y proyectoras que reamplifican la imagen y proyectan sobre una pantalla fosforescente (o una cámara CCD) que se localiza en la base de la columna, las que registran la información.

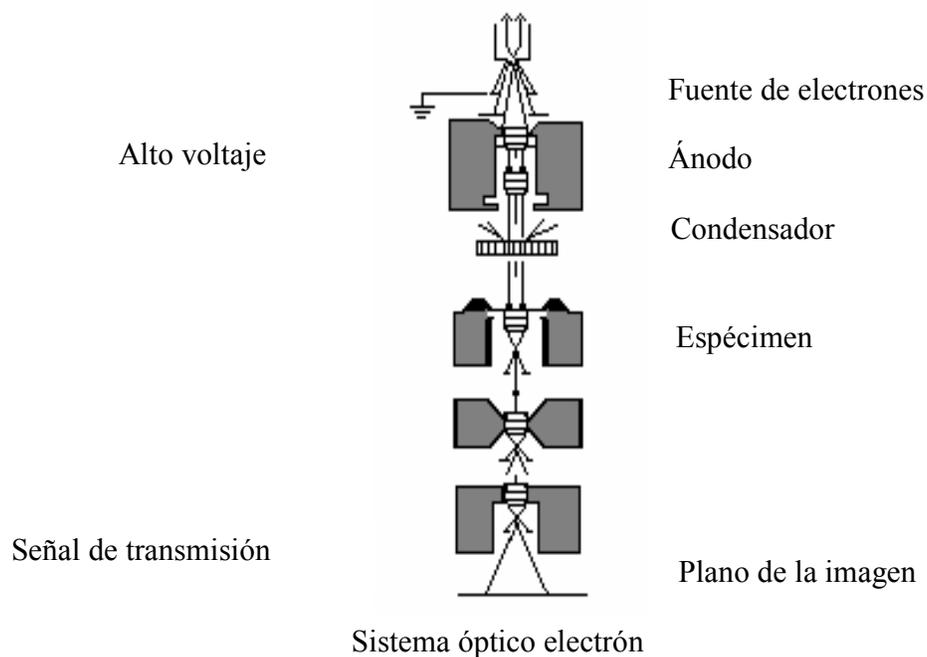


Figura 2.A.5 Esquema simplificado del Microscopio electrónico de transmisión⁽³²⁾

La microscopía de transmisión (TEM), es usada para determinar el tamaño de los cristalitas y los cambios en el tamaño, forma y localización en el catalizador. Se pueden obtener también replicas de la estructura porosa, así como también los patrones de difracción electrónica y así para determinar las distancias interplanares características de los cristales de los carburos metálicos.

2. A.5 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares. La molécula absorbe la radiación infrarroja, cambiando su estado vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el espectro infrarrojo (IR) de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional.

Aunque el espectro infrarrojo se extiende desde 10 a 14300 cm^{-1} , desde un punto de vista funcional se divide en zonas: IR lejano, donde se producen las absorciones debidas a cambios rotacionales, IR medio (MIR o simplemente IR) donde tienen lugar las vibraciones fundamentales y el IR cercano (near infrared, NIR), donde se producen absorciones debidas a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales.

Tabla A-1 División del espectro IR⁽¹²²⁾

Región	Transición característica	Longitud de onda (λ en Å)	Numero de Onda (cm^{-1})
Infrarrojo cercano (NIR)	Sobretonos y combinaciones	700-2500	14300-4000
Infrarrojo medio (IR)	Vibraciones fundamentales	2500- 5×10^4	4000-200
Infrarrojo lejano	Rotaciones	5×10^4 - 10^6	200-10

Tipos de medidas en infrarrojo

Cuando la radiación incide en la muestra (Figura 2.A.6), ésta puede sufrir diferentes fenómenos: absorción, transmisión y reflexión. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra (P_T) es menor que la intensidad incidente (P_0). Una parte de esta intensidad incidente se ha reflejado (P_R), mientras que otra parte ha sido absorbida por la sustancia (P_A).

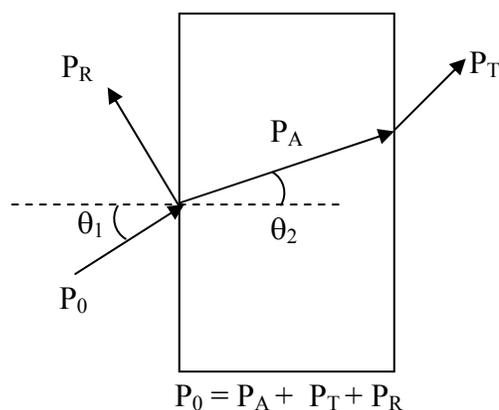


Figura 2.A.6 Fenómenos de absorción, transmisión y reflexión de la radiación electromagnética al interactuar con la materia⁽¹²²⁾

La medida más común en el infrarrojo es la que se basa en la absorción (o la intensidad transmitida), aunque también se han desarrollado espectroscopias basadas en el fenómeno de la reflexión como son la reflectancia total atenuada y la reflectancia difusa.

a) Reflectancia total atenuada

El principio de esta medida se basa en el fenómeno de reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción (figura 2.A. 7). La radiación penetra unas micras (μm) más allá de la superficie de un cristal donde se produce una reflexión total, en forma de onda evanescente. Si el lado exterior del cristal se recubre con un material absorbente (muestra), la luz viaja a través del cristal y se atenúa (de ahí el nombre de la técnica).

El ángulo de la luz incidente y la geometría del cristal facilitan sucesivas reflexiones en sus caras internas. El espectro medido tiene una apariencia similar al espectro de transmisión, excepto por variaciones en la intensidad en función de la longitud de onda.

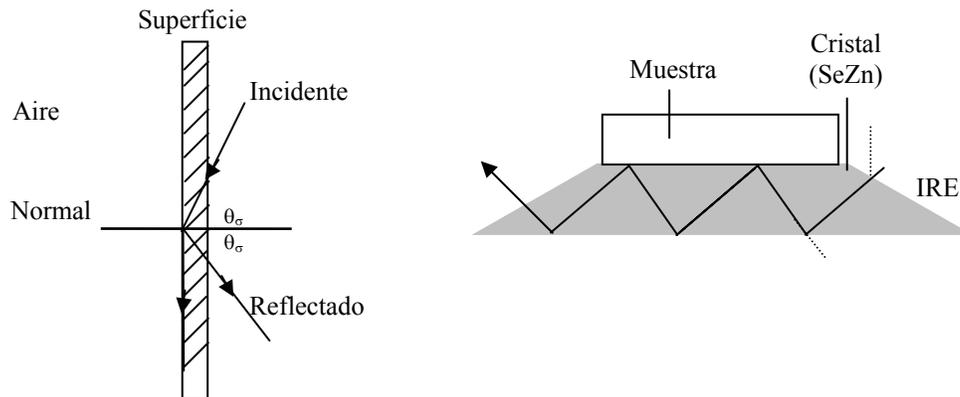


Figura 2.A.7 Reflexión total interna y elemento de reflexión interna (IRE) utilizado en el sistema ATR⁽¹²²⁾.

b) Reflectancia Difusa

Cuando la luz IR incide sobre una muestra opaca y no absorbente, tiene lugar el fenómeno de la reflexión especular, regido por las ecuaciones de Fresnel. (Figura 2.A.8)

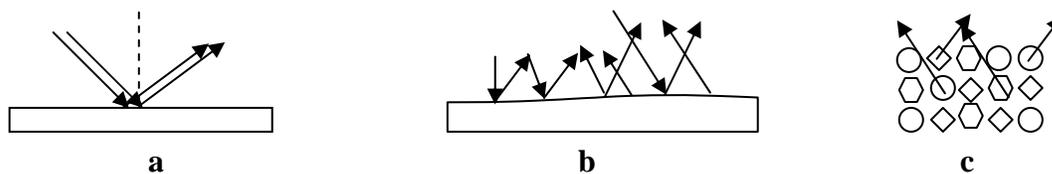


Figura 2.A.8. Procesos de reflexión en un material especular (a) o irregular(b). Fenómeno de reflectancia difusa (c).⁽¹²²⁾

La intensidad reflejada sobre el total incidente depende de los índices de refracción del aire y la muestra.

2. A.6 Análisis Termogravimétrico

Los análisis térmicos se han clasificado en función de los cambios de masa o temperatura durante el calentamiento térmico controlado y podemos considerar como más importantes los siguientes:

I Análisis térmico gravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico registra el cambio de peso de la muestra conforme se varía la temperatura. El cambio de peso registrado bien sea en forma continua o intermitente, puede ser graficado contra la temperatura y se obtiene una curva de cambio de peso contra temperatura, la cual da información sobre el comportamiento de la muestra:

Los análisis térmicos se han clasificado en función de la propiedad que sufre algún cambio durante el proceso térmico y podemos considerar como más importantes los siguientes:

- Ⓐ Disminución de peso por evaporación de una sustancia volátil; en este caso, la disminución puede registrarse de forma continua o intermitente y corresponde a la determinación de humedad y compuestos volátiles de mezclas
- Ⓑ Disminución de peso por deshidratación; en este caso la disminución del peso de la muestra es causado por una descomposición durante la cual pierde moléculas de agua
- Ⓒ Disminución por descomposición térmica, en este caso la disminución de peso es causada por desprendimiento de diversas sustancias producidas por el rompimiento de enlaces débiles entre las moléculas de la muestra original, el caso más general es el de la descomposición de muestras orgánicas, las que pueden sufrir descomposición por oxidación o pirólisis a temperaturas de 500 °C o menos.

- Ⓢ Aumento de peso por reacción con el medio ambiente; en este caso se registra un aumento de peso, por lo que la muestra reacciona con el medio ambiente que la rodea, normalmente, el aumento de peso es debido a una oxidación.

II Análisis térmico diferencial (DTA).

Es un método en el cual los cambios sufridos por la muestra durante un calentamiento o enfriamiento, son registrados en función de la diferencia de temperaturas, entre la muestra y el material de referencia, $\Delta T = T_s - T_r$, cuando la muestra es sometida a un cambio de temperatura, algunas de sus propiedades pueden cambiar ya sea como transiciones de fase (fusión, inversiones en la estructura cristalina, evaporación, descomposición, oxidación, reducción), las cuales están asociadas a cambios de entalpías (ΔH) de la muestra que pueden ser endotérmicos o exotérmicos ($\Delta H > 0$) o exotérmicos ($\Delta H < 0$).

En el método DTA, tanto la muestra como la referencia son calentadas por la misma fuente de calor y los detectores se encuentran introducidos en los materiales de referencia, cuidando que éste permanezca inerte al menos en el rango de temperatura del experimento.

La magnitud de ΔT en un momento dado es proporcional a:

- Cambio de entalpía
- Capacidad calorífica
- Resistencia térmica diferencial

Al graficar la temperatura ΔT , entre la muestra y la referencia, contra la temperatura de referencia, se obtiene una curva de picos negativos y positivos que corresponden a cambios endotérmicos y exotérmicos respectivamente⁽¹⁾. (Figura 2.A.9)

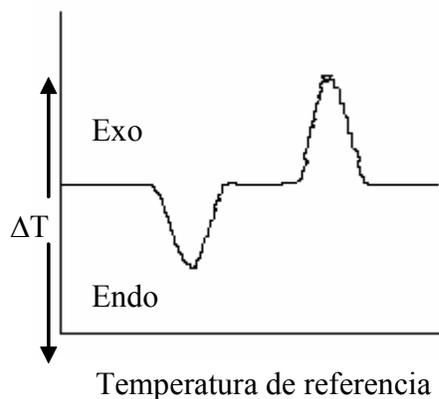


Figura 2.A.9 Análisis térmico diferencial

Fenómenos exotérmicos: La muestra cede energía (ejemplos: Solidificación, transición cristalina, y oxidación).

Fenómenos endotérmicos: La muestra absorbe energía ejemplos: deshidratación, sublimación, evaporación, descomposición.

2.A.7 Termodesorción programada de NH_3

Anemómiya y *col*⁽¹²³⁾ desarrollaron la técnica de termodesorción programada de amoníaco en 1963 como una extensión de la técnica de desorción flash, desarrollada por Erlich, para el estudio de la desorción térmica de moléculas básicas.

La acidez presente en los catalizadores puede determinarse por medio de la termodesorción programada isobárica del amoníaco hasta la temperatura final de tratamiento.

Esta técnica utiliza un barrido a diferentes temperaturas ($T_{amb.}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) y proporciona información sobre la acidez total y la fuerza ácida de los sitios ácidos presentes en el sólido, ya que a altas temperaturas solo los sitios con mayor fuerza ácida mantienen a las moléculas de amoníaco quimisorbidas, lo que no sucede así con los sitios débiles.

El método se divide en cuatro etapas: Pretratamiento, adsorción de NH_3 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, purga con He y desorción de NH_3 y finalmente pulsos de calibración.

La muestra es pretratada mediante un calentamiento en atmósfera de helio, a un flujo de 2 l/h , con el fin de purgar la muestra y el sistema, incrementando la temperatura linealmente, con una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura final de calcinación de la muestra (T_{Max}) y se mantiene a esa temperatura durante 30 minutos. Se disminuye la temperatura hasta llegar a la temperatura de desorción del amoníaco ($100\text{-}150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Enseguida, la muestra se expone al adsorbato, pasando un flujo de amoníaco (2 lt/h) durante 30 minutos. Posteriormente es pasado a un flujo igual de He a la misma temperatura, para remover el amoníaco no quimisorbido, la muestra es calentada desde $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento lineal de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se mide tanto la temperatura y la respuesta del detector con respecto al tiempo, hasta que la señal del detector sea casi mínima. Se continua incrementando la temperatura hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ o hasta que se observe un mínimo en la respuesta del detector, a esta señal corresponde una acidez fuerte ($450\text{ - }500\text{ }^{\circ}\text{C}$). A la señal mínima se le atribuye una acidez débil, que en muchos materiales ocurre entre 200 y $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Finalmente, se realiza una calibración por pulsos, la cual consiste en hacer pasar el gas por la estación, donde se monitorea cuantitativamente la cantidad de μmoles de NH_3 . Este valor promedio de micromoles de amoníaco se calcula a partir de un volumen conocido, para ser finalmente relacionado con el área bajo la curva de cada uno de los picos de los pulsos de calibración. Utilizando el valor integrado bajo la curva de cada uno de los picos de los pulsos de calibración y la cantidad de muestra utilizada, se obtiene la cantidad (micromoles) de amoníaco desorbido por gramo de catalizador (ácidez parcial débil y fuerte) y la acidez total es la suma de los valores parciales.

Anexo B

Catalizadores de hidrotratamiento

El desarrollo de catalizadores para el hidrotratamiento (HDT) data de 1947, involucrando el estudio de promotores de actividad, modificadores de efecto ácido, modificadores controladores de propiedades fisicoquímicas en los soportes, relaciones metálicas de máxima eficiencia, modificadores secundarios y diversas metodologías de preparación de los mismos. *Somorjai G, 1989*⁽¹²⁴⁾

En forma general los catalizadores de hidrodesulfuración están constituidos por:

- ✓ Metales activos.
- ✓ Promotores Catalíticos.
- ✓ Aditivos.
- ✓ Soporte.

Metales activos.- Es el elemento que imparte la actividad catalítica de mayor efecto en las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación (Hidrodesulfuración, Hidrodesnitrogenación e Hidrodesoxigenación) encontrándose entre éstos al molibdeno como uno de los más activos y de alta aplicación industrial.

Promotores.- Se ha denominado promotor catalítico a los agentes que actúan en forma sinérgica con el metal activo, permitiendo incrementar selectivamente una reacción en especial, encontrándose entre estos al níquel, cobalto, fósforo y sílice.

Función de un promotor catalítico:

- ❖ Incremento en la dispersión del metal activo.
- ❖ Incremento en la reducción del MoO₃ para su posterior sulfhidración.

- ❖ Control de la actividad mediante la interconexión con las estructuras del MoS₂.
- ❖ Disminución de la velocidad de desactivación del catalizador.

Aditivos.- Estos se clasifican en dos grandes grupos:

Aditivos de estabilidad mecánica.

Mediante su interacción con la estructura del soporte (Al₂O₃), permiten controlar las propiedades texturales como son: área superficial, volumen de poro, distribución de volumen de poro y densidad, permitiendo como consiguiente controlar la resistencia a la fractura y atrición. Teniendo como ejemplo de estos aditivos al boro, titanio, grafito y zirconio entre otros.

Aditivos de estabilidad térmica e hidrotérmica.

Participan directamente sobre el soporte (Al₂O₃) como almacenadores de iones oxígeno, permitiendo que las estructuras cristalinas de la red de alúmina permanezcan estables, aún a temperaturas superiores efecto que permite que el catalizador pueda ser expuesto a temperaturas superiores a las convencionales. Como aditivos de ese tipo podemos mencionar al lantano y cerio como los de uso común.

Soporte.- Tiene como función principal el soportar las especies activas y aditivos que forman el catalizador, encontrándose entre los de uso más común las alúminas activas en especial la γ -Al₂O₃. Una gran variedad de formas, tamaño de partículas del soporte, así como propiedades texturales diversas son combinadas para lograr un mayor aprovechamiento de los metales activos al disponer de elevadas áreas de contacto del hidrocarburo, cuidando los requerimientos del proceso, como son tamaño de molécula a hidrotreatar, diseño del reactor, capacidad térmica del reactor, máximas caídas de presión.

Preparación del soporte

Los soportes se preparan por el método de precipitación o por la formación de un gel o la simple mezcla de los componentes. Los soportes más utilizados son las alúminas en sus diversas formas cristalográficas y geométricas. Las alúminas pueden provenir de sales como: *Nitratos, sulfatos, aluminato de sodio, alcoholatos, hidratos.*⁽¹²⁵⁾

Deposición de la fase activa

Puede Realizarse por varios métodos entre los cuales podemos mencionar los siguientes:

- i.- Impregnación*
- ii.- Adsorción o intercambio iónico*
- iii.- Precipitación*
- iv.- Coprecipitación*

i- Impregnación

Consiste en la dispersión de un agente activo sobre u soporte. La principal característica de esta operación es la humidificación del sólido por la solución que contiene las sales. Entre las más comunes se tiene:

Humedad Incipiente

Se determina la cantidad necesaria de H₂O que un gramo de muestra puede adsorber, sin dejar gotas en el recipiente que lo contenga. Una vez determinado el volumen máximo que una alúmina o arcilla puede adsorber en un gramo, se determina la concentración de % MoO₃ en la superficie del material. La cantidad de muestra de sal determinada de heptamolibdato de

amonio, se disuelve en la cantidad de agua establecida, la deposición de la sal disuelta en H₂O se realiza mediante un rotavapor en un sistema de rocío.

Punto Isoeléctrico

Para determinar el punto isoeléctrico del material, se determina el pH en el cual el material es eléctricamente neutro en la superficie de esta manera manipulando el pH en la superficie del material se permite depositar especies aniónicas o catiónicas dependiendo la conveniencia del fabricante. El punto isoeléctrico se determina mediante titulación en masa, titulación con un ácido fuerte o mediante un equipo que determine el potencial zeta, que en el caso de los óxidos como soportes se maneja que es el mismo.

Inmersión

Se sumerge el material (1/2 hora) en una solución amoniacal al 18.4 % de NH₃ de paramolibdato de amonio (NH₄)₆MoO₇O₂₄.4H₂O se mantiene un pH de 10.5, posteriormente a la inmersión se transfiere el sólido a un embudo buchner se agrega una cantidad de H₂O para cubrirlo, inmediatamente se aplica vacío, esta aplicación se efectúa por duplicado. Una vez terminado los lavados el sólido es secado y calcinado.

Impregnación por esparado

En esta técnica se determina la humedad incipiente (porosidad) del material con H₂O, se prepara una solución de hidróxido de amonio NH₄⁺ en una relación 1: 4 en volumen, se adiciona la sal precursora, con agitación lenta a temperatura de 40-50 °C, hasta una disolución total, una vez disuelto se impregna el soporte mediante esparado en un tambor giratorio.

ii.- Adsorción o intercambio iónico

El método de deposición de la fase activa por adsorción o intercambio iónico, es un fenómeno químico superficial, en el cual los cationes o aniones de la fase activa que se

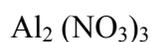
encuentran disueltos en un solvente se intercambian por los grupos OH ó H⁺ de la superficie del soporte.

iii.- Precipitación

Consiste en depositar la fase activa sobre un soporte, mediante precipitación, por reacción entre la solución de la sal metálica que contiene la fase activa, con una base adecuada, obteniendo un hidróxido metálico o un carbonato, que se deposita en el interior de los poros del soporte, los cuales contienen la solución de la sal metálica.

iv.- Coprecipitación

Se precipita simultáneamente el soporte y la fase activa por la reacción de una solución que contiene disuelta una sal de la fase activa y la sal del soporte, con la solución de una base apropiada un ejemplo es el siguiente:



El producto que se obtiene es una mezcla de precipitados generalmente, en forma de una mezcla muy homogénea. Este método se utiliza cuando no es posible precipitar homogéneamente en el interior de los poros del soporte. Posteriormente se lava el precipitado, para eliminar el reactivo que no reaccionó y finalmente se lleva a cabo el secado para eliminar el solvente.

Deposición de la fase activa

El diseño del catalizador va depender de la forma física que se le al soporte (morfología), pueden ser en: pastillas, esferas, extrudados, hojuelas, anillos, o estructuras monolíticas, en forma de panel, etc. En la elaboración para uso industrial se someten a un riguroso control de calidad que garantice propiedades idénticas y definidas en lotes de diferente preparación.

Los dos métodos conocidos para la elaboración de alúminas esféricas son: *rodamiento* y *goteo*. En el rodamiento, parte de alúmina hidratada es calcinada, la cual se coloca en un tambor cilíndrico, se le adiciona un aglomerante que ayude a compactar y a formar la esfera y en el goteo como su nombre lo indica, por goteo de una suspensión de alúmina en una columna que contiene un aceite, por el fondo de la columna se hace burbujear NH_3 los sólidos obtenidos se secan y se calcinan.

Activación

En esta etapa el catalizador soportado preparado por cualquiera de los métodos mencionados anteriormente debe ser sometido a una serie de hidrotratamientos térmicos y químicos, para transformar la sal de la fase activa utilizada a la fase química en que efectivamente presenta actividad catalítica. Los tratamientos más comunes a los que son sometidos los catalizadores, dependiendo del proceso en el que van a actuar son los siguientes: *Reducción, oxidación, sulfhidración, cloración.*

APÉNDICE

⊕ **Espesor de Pared (h_w).**

En base al método de la isoterma de referencias de referencia para mesofases hexagonales de Fenelonov, se tienen las siguientes ecuaciones para la determinación del espesor de pared, cabe mencionar que dicho método solo fue aplicado para el material mesoporoso MCM-41 puro y con poliacrilonitrilo:

Calculo para el material mesoporoso MCM-41 puro

$d_{100} = 35.8$ obtenida de difracción de rayos X

Sustituyendo el valor de d_{100} en la siguiente ecuación

$$a_0 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right) d_{100} \quad (\text{A-1})$$

$$a_0 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right) 35.8 = 41.33$$

$$A_{\Sigma} = A_{BET} = 923.5$$

$$A_{ext} = 40.24 \text{ Calculada por BJH para poros mayores de } 60 \text{ \AA}.$$

De la ecuación A-2 se despeja y se calcula el Área del mesoporo:

$$A_{\Sigma} = A_{Me} + A_{ext} \quad (\text{A-2})$$

$$A_{Me} = A_{\Sigma} - A_{ext}$$

$$A_{Me} = 923.5 - 40.4 = 883.1$$

$V_{Me} = 0.752$, Calculado de BET.

El de ε_{Me} fue calculado de la ecuación A-3

$$\varepsilon_{Me} = \frac{V_{Me}\rho}{V_{Me}\rho + 1} \quad (\text{A-3})$$

$$\varepsilon_{Me} = \frac{(0.752)(2.2)}{(0.752)(2.2) + 1} = 0.6233$$

Sustituyendo los valores de ε_{Me} y a_0 en la siguiente ecuación A-4 tenemos que:

$$d_{Me} = a_0 \sqrt{\frac{2\sqrt{3}}{\pi} \varepsilon_{Me}} \quad (\text{A-4})$$

$$d_{Me} = 41.33 \sqrt{\frac{2\sqrt{3}}{3.1416} 0.6233} = 34.06$$

El valor de h_w se define como

$$h_w = a_0 - d_{Me} \quad (\text{A-5})$$

Por lo tanto sustituyendo los valores de a_0 y d_{Me} obtenemos el valor de espesor del soporte mesoporoso MCM-41 puro.

$$h_w = 41.33 - 34.06 = 7.27$$

De la misma forma se realizaron los cálculos para el resto de las muestras.

Energía de activación:

Para este catalizador NiWC/MCM41-PAN-P se vario la temperatura de reacción quedándose fijas las siguientes condiciones.

Condiciones de operación:

Temperatura de activación a 450 °C

Con un flujo de H₂ de: 1.8 litros/hora

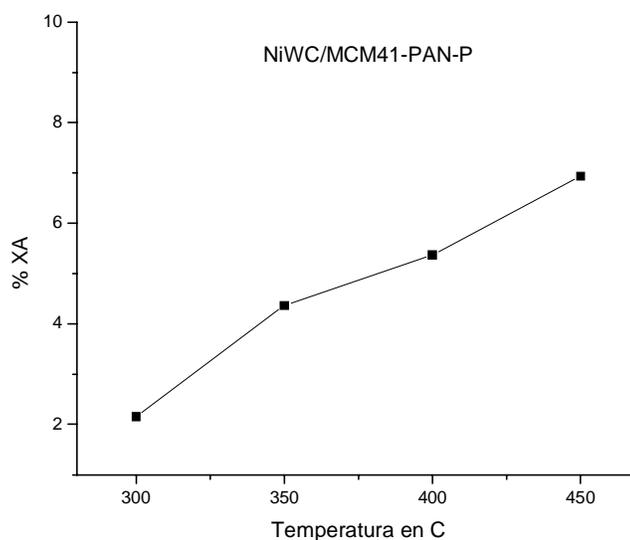
Tiempo de Activación: 3 horas

Peso del catalizador: 150 mg

Flujo de Hidrogeno/hidrocarburo de 15 ml/min.

Temperatura de saturación: 40 °C

Temperatura de reacción: 300, 350, 400, y 450 °C



Grafica B-1 Variación de la temperatura de reacción vs % de conversión del catalizador NiWC/MCM-41-PAN-P.

En este análisis se vario la temperatura de reacción de 300 a 450 °C con incrementos de 50 °C, pero se mantuvo constante el Flujo de Hidrogeno/hidrocarburo de 15 ml/min. y la temperatura de saturación de 40 °C. Para observar como varía la conversión. Con lo que se llego a la conclusión que conforme aumenta la temperatura de reacción aumenta la conversión. Además con este análisis se aprovecho los datos para realizar el cálculo de la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius, que se presentan a continuación:

Cálculos para determinar la energía de activación:

T °K	XA	1/T	LN XA
573.15	2.15	0.001744	0.9162
623.15	4.36036	0.001606	1.4000
673.15	5.36655	0.001485	1.6801
723.15	6.93679	0.001382	1.9368

x y

De la regresión lineal se tiene:

$$y = -2784.2x + 5.8106$$

m b

$$R^2=0.9897$$

Cálculo de la ecuación de Arrhenius

$$K = Ae^{\frac{E}{R\left(\frac{1}{T}\right)}} \quad (B-1)$$

Llevando la a la forma logarítmica

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{R\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (B-2)$$

$$y = b - mx$$

$$b = \ln A \quad \therefore \quad A = eb \quad (B-3)$$

$$m = -E/R \quad \therefore \quad E = -m R \quad (B-4)$$

Donde:

K= Constante de velocidad de reacción

A= factor de frecuencia

E= energía de activación Cal/grmol°K

T= temperatura en °K

R= 1.987 Cal/grmol°K

Sustituyendo los valores de la m y R en la ecuación B-4 se tiene:

$$E = -(-2784.2)(1.987) = 5532.20 \text{ Cal/grmol}^\circ\text{K}$$

Nota: Cuando se trabaja en régimen diferencial se puede calcular la energía de activación por aplicación directa de la ecuación de Arrhenius:

$$\ln L_i = \ln A - \frac{E}{R \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (B-5)$$

Donde: Lni es cualquier medida directamente proporcional a la constante de rapidez (rapidez de reacción, grado de conversión)

En este caso se trabajó con la ecuación (B-5) con el grado de conversión.

La reacción empleada fue en hidrocracking de n-octano. Para este experimento se vario la temperatura para ver el efecto de la conversión del catalizador y determinar la energía de activación.

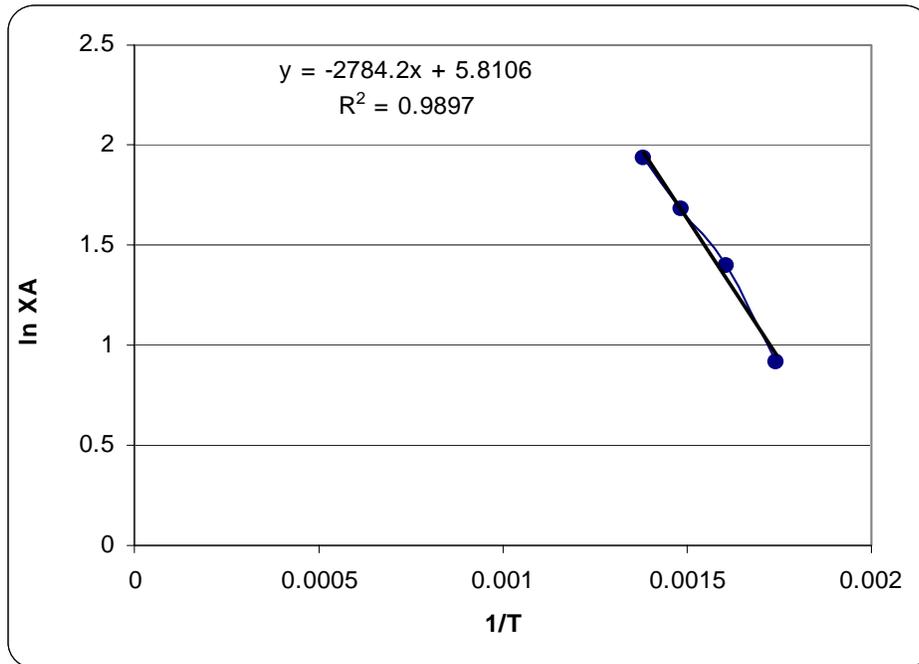


Figura B-2 Dependencia de conversión de la temperatura de reacción del catalizador NiWC/MCM41-PAN-P de acuerdo con la ecuación de Arrhenius.

Presión de Saturación

Para determinar el flujo de benceno, es necesario determinar la presión de saturación del sistema a las diferentes temperaturas de saturación, por lo tanto:

de acuerdo a la ecuación de Antoine:

$$\ln P_i = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \tag{C-1}$$

Donde:

Pi = Presión de saturación [mmHg]

T = Temperatura de saturación [K]

A, B y C = Constantes de Antoine del compuesto (n-octano)

Para el n-octano se tienen las siguientes constantes

$$A = 14.2368$$

$$B = 3304.16$$

$$C = -55.228$$

Para una $T_{\text{sat}} = 40 \text{ }^\circ\text{C} = 313.15 \text{ K}$

Sustituyendo el valor de T_{sat} en la ecuación C-1 se tiene:

$$\ln P = 14.2368 - \frac{3304.16}{313.15 + (-55.2278)} = 1.4262$$

$$P = 4.1624 \text{ KPa}$$

$$\frac{1 \text{ atm}}{101.3 \text{ KPa}} \quad \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}}$$

$$P = 4.1624 \text{ KPa} \times \frac{1 \text{ atm}}{101.3 \text{ KPa}} \times \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 31.22 \text{ mmHg}$$

Psat a 40°C = 31.22 mmHg

Ⓢ **Tiempo de contacto**

Se calcula cuando se conoce el flujo másico y la masa del catalizador

$$\tau = \frac{m_{\text{catalizador}}}{\dot{m}} \quad \text{D-1}$$

Para lo cual se necesita calcular el número de moles por unidad de tiempo del n-octano, se que se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$N_1 = \frac{P_1 \times F \times 273}{22400 \times 760 \times T}$$

Donde:

P_1 = Presión de saturación del n-octano (mmHg)

F= Flujo el gas (ml/seg)

T= Temperatura ambiente en (K)

$$\dot{m} = \frac{31.22 \text{ mmHg} \times 0.5 \text{ ml/seg} \times 273 \text{ K}}{22400 \text{ gmol/ml} \times 760 \text{ mmHg} \times 313.15 \text{ K}} = 799.37 \times 10^{-09} \text{ mol/seg}$$

Peso molecular de n-octano= 114.23 g/mol.

$$\dot{m} = 799.37 \times 10^{-09} \frac{\text{mol}}{\text{seg}} \times 114.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 91.31 \times 10^{-06} \text{ g/seg}$$

Conociendo la masa de catalizador que es igual a 0.3 g y el flujo másico

$(\dot{m}) = 91.31 \times 10^{-06} \frac{\text{g}}{\text{seg}}$ en la ecuación D-1 obtenemos el tiempo de contacto.

$$\tau = \frac{0.3 \text{ g}}{91.31 \times 10^{-06} \frac{\text{g}}{\text{seg}}} = 3285.43 \text{ seg}^{-1}$$