



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO.**

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Centro de Investigaciones Químicas
Área Académica de Química

Licenciatura en Química

***“Síntesis y caracterización del heteropolioxometalato de NiMo
soportado en óxidos mixtos de $MgO-Al_2O_3$ y su evaluación en la
hidrodesulfuración del dibenzotiofeno”.***

T E S I S

Que para obtener el título de

LICENCIADA EN QUÍMICA

P R E S E N T A

Alma Rosa Oaxaca Camacho

Asesor: Dr. Alfredo Guevara Lara

Pachuca de Soto, Hidalgo, 2009

El presente trabajo se realizo en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, en el laboratorio de Fisicoquímica, bajo la dirección del Dr. Alfredo Guevara Lara.

*Ser como el río que fluye
silencioso en medio de la noche.
No temer las tinieblas de la noche.
Si hay estrellas en el cielo, reflejarlas.
Y, si los cielos se cubren de nubes,
Como el río, las nubes son agua;
reflejarlas también sin pena
en las profundidades tranquilas.*

Manoel Bandeira

Dedicatorias

A mi abuelita Ale, por ser una mujer con gran fortaleza, que nos demostró como enfrentar a la vida, cumplió dos papeles a la vez el de madre y padre, que siempre estuvo al pendiente de sus hijos y de sus nietos, gracias por brindarnos tanto amor. Fuiste una mujer inigualable.

Sé perfectamente que, desde donde te encuentras, estarás vigilando nuestro camino, porque ahora tú eres nuestro ángel.

A mi mami Micaela, no me equivoco en decir que eres la mejor mamá del mundo, gracias por tu esfuerzo, desvelos, protección, cuidados y aún cuando estaba lejos se que procurabas tener una oración para mí, no tengo con que pagarte todo esto y más.

A mi papi Leonardo por ser ejemplo de fuerza, valentía, superación, lucha, nunca me dejaste sola. Te admiro mucho, siempre estaré orgullosa de decir que eres mi papá.

A mi hermanito Carlis (aunque no te guste eres mi pequeño), no importa que siempre me regañes, las discusiones que a veces solemos tener, siempre me has apoyando muy a tu manera pero lo has hecho. Te quiero mucho.

Agradecimientos

A Dios por demostrarme tantas veces su existencia, por darme fuerzas para salir adelante de cada tropiezo y culminar una etapa más de mi vida junto a los seres que amo.

A mi amiguita Alida, gracias por ser uno de los pilares para la culminación de esta tesis, compartir tus conocimientos. Sin dudarlo eres una excelente persona. Y puedo decir con toda certeza que la amistad vale la pena... y quien me enseñó eso, fuiste tú.

Gustavo gracias por permitirme formar parte de tu vida, por tu amor, risas, tu infinita confianza, por creer en mí, y por los agradables momentos a tu lado, sé que siempre estaremos unidos.

A mis amigos que han pasado y los que se han quedado, porque todos ustedes son parte de mi vida, dejaron imborrables recuerdos, e hicieron de mi mundo algo diferente; Gracias Diana, por ser más que una amiga, una hermana; Carlos, leal ante todo; Andrés, confidente y definición de un amigo; Denhy, corazón transparente; Irais, fiel amiga; Caro, por tus sabios consejos; Chivis, contagias la felicidad de tu alma; Daniela, tu gran sentido del humor; Daniel, gran consejero; David, siempre al pendiente; Eric, por mostrarme un mundo diferente; Marco, apoyo incondicional; Carla y Lili contagian alegría.

Al Dr. Alfredo Guevara que me permitió estar en éste proyecto de tesis, compartir sus conocimientos, así como el brindarme su apoyo y lo más importante depositar su confianza en mí. Admiro su calidad humana.

A mis primos: Coco, Danis, Ivan, Brian y Oscar, por ser la mejor familia que me pudo haber tocado.

Mis amigos de la universidad: Maribel, Deisy, Moni, Anita, Eloim, Chucho, Uvaldo, Rodolfo, Normal, Judith y Nancy, por estar conmigo a lo largo de la carrera y aún después...

A mis profesores y profesoras, no sólo de la carrera, sino de toda la vida, que me enseñaron más que letras y números, a tomar decisiones y fijarme metas. Fueron un gran ejemplo a seguir.

A mi sobrina Ameyali, cada que la veo me brinda ratos de felicidad y alegría. Te quiero mucho.

A mis amiguitos de laboratorio: Madai, Sandra, Zefe, Julio, Judith, Olivia, Martin y Nelson, quienes hicieron agradable mi estancia en el laboratorio, gracias por apoyarme, darme ratos de felicidad y demasiadas risas.

Resumen

Resumen

En este trabajo se propone el uso de un heteropolioxometalato de NiMo soportado en óxidos mixtos con una concentración 95% mol de MgO y 5% mol de Al₂O₃. Los sólidos presentaron un A_{BET} de 130 m²/g y 273 m²/g, el primer valor corresponde al soporte en el cual los precursores se disolvieron en 1-propanol y el segundo valor pertenece al soporte donde los precursores se disolvieron en 1-propanol y metanol, esto con el fin de obtener un resultado en el potencial-ζ de dos pH diferentes, ambos soportes presentan una superficie mesoporosa.

Para la obtención del heteropolioxometalato se variaron condiciones en la forma de su preparación hasta lograr obtener a las especies de Ni y Mo interactuando y formando el sólido de Anderson (NH₄)₃[NiMo₆O₂₄H₆]·7H₂O.

En primer lugar se caracterizaron por medio de espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-vis) y Raman las soluciones acuosas de nitrato de níquel y heptamolibdato de amonio, y ambos, por separado y la mezcla de ambos compuestos a diferentes pH, con el fin de saber en qué pH, se encontraban el predominio de la simetría octaédrica y tetraédrica de cada especie, observando que a diferentes pH ambas especies se encontraron como Td y Oh.

Al implementar un cambio en la metodología propuesta por Cabello y colaboradores, tenemos como resultado que el lavado y el empleo de H₂O₂, rompen las interacciones que se forman entre los ion Mo y Ni, por medio del método swing (cambio de pH de ácido a básico por tres veces).

Este heteropolioxometalato de NiMo solo e impregnado fue caracterizado por espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (ERD-UV-vis) y Raman. Para después realizar la hidrosulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) y determinar el grado de conversión que esté nuevo catalizador proporciona. Con el cual podemos obtener los siguientes resultados en cuanto actividad catalítica: NiMo seco a 200 °C> NiMo seco a 120 °C> NiMo calcinado a 400 °C.

Resumen

De acuerdo a los resultados obtenidos, la espectroscopia de Raman y de ERD-UV-vis indica que el pH neto superficial del soporte modifica la simetría de las especies de Níquel, las cuales interactúan con el soporte. Al igual que las temperaturas altas rompen la interacción entre el Ni y Mo. Tanto la temperatura de secado como la impregnación en el soporte dan como resultado que la reacción con DBT en el proceso de HDS tenga una conversión baja del catalizador a diferentes temperaturas de secado.

	Pág.
Índice de abreviatura.	VI
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.	
I.I. Introducción	2
I.II. Antecedentes	2
I.II.1. Normatividad mexicana e internacional para los límites máximos permisibles de azufre en combustibles.	3
I.II.2. Petróleo.	4
I.II.3. Combustibles derivados del petróleo.	4
I.II.3.1. Gasolina.	4
I.II.3.2. Diesel.	5
I.II.4. Hidrodesulfuración.	5
I.II.5. Compuesto refractarios contenidos en el diesel comercial.	6
I.II.6. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.	7
I.II.7. Catalizador	8
I.II.8. Estructuras Ni–Mo–S	9
I.II.9. Propiedades generales y aplicaciones de los polioxometalatos.	12
I.II.10. Catalizadores comerciales.	14
I.II.11. Desarrollo de nuevos catalizadores.	14
I.II.12. Los catalizadores de Anderson del tipo Heteropolioxomolibdatos, como una nueva alternativa para los procesos de hidrotratamiento.	15
I.II.13. Óxidos de magnesio como soportes para catalizadores.	18
I.II.14. Óxidos mixtos.	20
I.II.14.1. Óxidos mixtos de MgO-Al ₂ O ₃ .	20
I.III. Justificación	22
I.IV. Objetivos.	23
I.IV.1. Objetivo General.	23
I.IV.2. Objetivos específicos.	23
I.V. Bibliografía.	24

Índice

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

II.I Caracterización fisicoquímica.	28
II.I.1. Espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible (EDR-UV-Vis).	28
II.I.2. Espectroscopía Raman.	29
II.I.3. Fisisorción de nitrógeno.	30
II.I.4. Potencial – ζ .	30
II.I.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC <i>Differential Scanning Calorimeter</i>).	30
II.II Bibliografía.	32

CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPECIES DE Ni Y Mo EN SOLUCIÓN.

III.I. Estudio espectroscópico de las soluciones de referencia.	34
II.I.1. Especies de níquel en solución	35
III.I.1.1 Espectroscopía de absorbancia Uv-visible del ion Ni^{2+} en solución.	35
III.I.1.2. Espectroscopía Raman del ion Ni^{2+} en solución.	39
II.I.2. Especies de molibdeno en solución	40
III.I.2.1. Espectroscopía de absorbancia Uv-visible del ion Mo^{6+} en solución.	41
III.I.2.2. Espectroscopía de Raman del ion Mo^{6+} en solución.	43
II.I.3 Especies de níquel y molibdeno en solución .	46
III.I.3.1. Espectroscopía de absorbancia Uv-visible del ion $\text{Ni}^{2+} + \text{Mo}^{6+}$ en solución.	46
III.I.3.2. Espectroscopía Raman del ion $\text{Ni}^{2+} + \text{ion Mo}^{6+}$ en solución, $X=0.3$ (Ni/Ni+Mo).	49
III.II. Conclusiones Parciales.	54
III.III. Bibliografía.	55

CAPÍTULO IV. POLIOXOMETALATO de NiMo.

IV.I. Preparación del heteropolioxomolibdato de

tipo Anderson $(\text{NH}_4)_3[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. 57

IV.I.1. Método de síntesis del heteropolioxomolibdato de Anderson
con H_2O_2 . 57

IV.I.1.1. Lavado de los cristales. 57

IV.I.1.2. Espectroscopía Raman del heteropolioxomolibdato
de Anderson con H_2O_2 . 58

IV.I.1.3. Espectroscopía de reflectancia difusa
Ultravioleta-visible del heteropolioxomolibdato de Anderson
con H_2O_2 . 60

IV.I.2. Método de síntesis del heteropolioxomolibdato de Anderson
sin H_2O_2 . 62

IV.I.2.1. Espectroscopía Raman del heteropolioxomolibdato
de Anderson sin H_2O_2 . 63

IV.I.2.2. Espectroscopía de reflectancia difusa Uv-visible del
heteropolioxomolibdato de Anderson sin H_2O_2 . 65

IV.I.3. Método de síntesis del heteropolioxomolibdato de Anderson
sin pH swing. 66

IV.I.3.1. Espectroscopía Raman del heteropolioxomolibdato
de Anderson sin pH swing. 67

IV.I.3.2. Espectroscopía de reflectancia difusa
del heteropolioxomolibdato de Anderson sin pH swing. 68

IV.I.4. Método de síntesis del heteropolioxomolibdato de Anderson
sin lavado. 71

IV.I.4.1. Espectroscopía Raman del heteropolioxomolibdato
de Anderson sin lavado. 71

IV.I.4.2. Espectroscopía de reflectancia difusa
del heteropolioxomolibdato de Anderson sin lavado. 73

IV.II. Conclusiones Parciales. 77

IV.III. Bibliografía. 79

Índice

CAPÍTULO V. SOPORTE MgO-Al₂O₃.

V.I. Efecto del método de preparación y la concentración sobre óxidos mixtos de MgO-Al₂O₃.	81
V.II. Preparación de óxidos mixtos de MgO-Al₂O₃.	81
V.II.1 Método sol-gel.	81
V.III. Caracterización de óxidos mixtos MgO-Al₂O₃ por fisisorción de nitrógeno.	83
V.III.1. Clasificación de las isotermas de adsorción de N ₂ .	83
V.IV. Efecto del contenido de Al₂O₃ sobre el pH neto superficial del MgO: potencial- ζ.	87
V.V. Espectroscopía Raman de soportes con óxidos mixtos de MgO- Al₂O₃.	91
V.VI. Espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible (EDR-UV-Vis) de los soportes con óxidos mixtos MgO- Al₂O₃(95:5).	92
V.VII. Conclusiones Parciales.	93
V.VIII. Bibliografía.	94

CAPÍTULO VI. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

VI.I. Efecto del soporte sobre el heteropolioxomolibdato de Anderson.	96
VI.II. Preparación de catalizadores NiMo₆Am-4a/ MgO-Al₂O₃(95:5)-b.	97
VI.III. Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC) del heteropolioxomolibdato de Anderson.	97
VI.IV. Estudio de las interacciones moleculares entre el NiMo₆Am-4a y el soporte MgO-Al₂O₃(95:5)-b.	99
VI.IV.1. Espectroscopía Raman.	99
VI.IV.2. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible.	100
VI.IV.3. Calorimetría diferencial de barrido del catalizador NiMo ₆ Am-4a soportado sobre MgO-Al ₂ O ₃ (95:9)-b.	102
VI.V. Conclusiones parciales.	105
VI.VI. Bibliografía.	106

Índice

CAPÍTULO VII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

VII.I. Reacción general.	108
VII.II. Evaluación de la actividad catalítica.	109
VII.III. Evaluación de la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores NiMoS/MgO-Al₂O₃ secos a 200°C, 120°C y calcinado a 400°C.	110
VII.IV. Conclusiones parciales.	112
VII.V. Bibliografía.	113

CAPÍTULO VIII. CONCLUSIONES GENERALES.

VIII.I. Conclusiones generales.	115
VIII.II. Perspectivas.	116

HDS: hidrodesulfuración.

DBT: dibenzotiofeno.

ZMVM: Zona metropolitana del valle de México.

ZMG: Zona metropolitana de Guadalajara.

ZMM: Zona metropolitana de Monterrey.

FCC: rompimiento catalítico fluidizado (*fluid catalytic cracking*).

HDN: hidrodesnitrogenación.

FPD: detector fotométrico de flama (*flame photometric detector*).

HPAs: heteropolioxoaniones.

HMA: heptamolibdato de amonio.

TEM: Microscopía electrónica de Transmisión (*Transmission electron microscopy*).

DSC: Calorimetría diferencial de barrido (*Differential scanning calorimeter*).

NiMo₆Am: heteropolioxomolibdato de Anderson (NH₄)₃[NiMoO₂₄H₆]•7H₂O.

FID: detector de ionización de flama (*flame ionization detector*).

BF: Bifenilo.

CHF: ciclohexilfenilo.

DCH: dicitclohexilo.

pcc: punto de carga cero.

pie: punto isoeléctrico.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES, JUSTIFICACIÓN Y
OBJETIVOS.

CAPÍTULO I.

I.I. Introducción

La calidad del aire debe ser satisfactoria en todo el país para asegurar el bienestar de la población y el equilibrio ecológico. Con este fin, las emisiones de contaminantes a la atmósfera deben ser reducidas y controladas. Es necesario reducir las emisiones de dióxido de azufre por combustión de gasolinas [1]. El dióxido de azufre es un broncoconstrictor importante desde los primeros minutos de exposición y su efecto aumenta con la hiperventilación de la actividad física, al respirar aire frío y seco así como en personas con hiperreactividad bronquial. La exposición a este contaminante puede producir efectos agudos y crónicos sobre la salud de las personas [2].

Actualmente, se está buscando disminuir el contenido de S en el diesel por medio de la hidrodesulfuración (HDS), en este proceso se usan catalizadores de CoMo o NiMo soportados en alúmina.

En el diesel comercial se encuentran compuestos azufrados refractarios, tales como el dibenzotiofeno (DBT) que para su eliminación requieren nuevos catalizadores basados en sulfuro de Mo promovido por Ni y soportados en materiales que permitan la dispersión máxima de sitios catalíticos activos [4]. Como resultado, existen investigaciones enfocadas en el desarrollo de materiales nuevos que promuevan una actividad catalítica mejor para reducir el contenido de S a los niveles exigidos por las normas mexicanas. Una opción es el uso de un catalizador que emplea el método *swing* para la formación de la sal de Anderson $(\text{NH}_4)_3[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ soportada en óxidos mixtos debido a las características superficiales que éstos presentan, tales como volumen de poro, A_{BET} , etc.

I.II. Antecedentes

El azufre impide el uso de muchas tecnologías convencionales y avanzadas para el control de contaminantes vehiculares ya que se acumula y forma cúmulos que tapan los inyectores, además desactiva los convertidores catalíticos. Es un componente natural del

petróleo crudo y en consecuencia se encuentra tanto en gasolinas como en diesel. Cuando se queman los combustibles fósiles (petróleos, gasolinas, petróleo diesel, carbón, etc.) [2], el azufre contenido se emite como dióxido de azufre (SO_2) o como partículas de sulfatos. El dióxido de azufre se encuentra dentro de los ocho contaminantes principales de la atmósfera, siendo una de las principales fuentes de lluvia ácida (H_2SO_4) [5].

I.II.1. Normatividad mexicana sobre los límites máximos permisibles de azufre en combustibles

Desde que se emitió la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 ha habido cambios en los esquemas de producción de Petróleos Mexicanos que incorporan avances en la mejora de sus combustibles desde el punto de vista ambiental, que ha dejado de producir gasolinas Nova y produce la ahora denominada Premium. Esta Norma Oficial Mexicana establece especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles, líquidos y gaseosos que se comercializan en el país [2] y que se muestran en la tabla I.1

Tabla I.1. Especificaciones que deben cumplir los combustibles fósiles y líquidos y gaseosos.

Propiedad	Nombre del Producto	
	Pemex Premium	Pemex Magna
Azufre	250 ppm promedio 300 ppm máximo	300 ppm promedio 500 ppm máximo Zona metropolitana del valle de México (ZMVM), Zona metropolitana de Guadalajara (ZMG), Zona metropolitana de Monterrey (ZMM).
Propiedad	Nombre del Producto	
	Pemex Diesel	Diesel
Azufre Total	500 ppm máximo Zona Fronteriza Norte Enero 2007: 15 ppm máximo ZMVM, ZMG, ZMM Enero 2009: 15 ppm máximo Resto del país. Septiembre 2009: 15 ppm máximo.	500 máximo

En enero de 2005 se incorporó al mercado la gasolina Magna con un promedio de contenido de azufre entre 300 y 500 ppm máximo. En enero de 2006 se incorporó al mercado la gasolina Premium, con 30 ppm promedio de azufre y 80 ppm máximo, para su consumo en todo el país. También se comenzó la venta de diesel con concentración de azufre de 300 ppm máximo, y en septiembre de 2008 la venta de gasolina Magna de 30 ppm promedio y 80 ppm máximo. Como parte de las medidas para controlar el problema de la contaminación del aire se estima que en septiembre de 2009 esta concentración disminuirá 15 ppm máximo, en paralelo con la entrada de nuevas tecnologías como los convertidores catalíticos de los automóviles [6].

I.II.2. Petróleo.

El petróleo es un combustible fósil formado por la mezcla líquida de cientos de sustancias orgánicas, la mayor parte de ellas hidrocarburos (parafínicos, nafténicos y aromáticos). Contiene pequeñas cantidades de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales. El petróleo crudo es tratado con procedimientos químicos o eléctricos para eliminar impurezas tales como agua y sales, se calienta en un horno y se carga a una columna de destilación, que opera a presión atmosférica, donde los productos son separados a distintas temperaturas de ebullición; naftas, destilados medios (turboquinas, querosinas, diesel y gasóleo pesado) y un residuo que se pasa a destilación al vacío (presiones absolutas del orden de 30 mmHg y temperaturas no muy altas para evitar la coquización y corrosión) y que separa el gasóleo del fondo de vacío [7].

I.II.3. Combustibles derivados del petróleo.

I.II.3.1. Gasolina.

La gasolina está formada por una mezcla de nafta de primera (isomerase, reformados y productos alquilados) y de nafta del rompimiento catalítico fluidizado FCC (*fluid catalytic cracking*). La mayor parte del azufre en la gasolina viene de la nafta FCC [7] que es un combustible empleado casi exclusivamente en máquinas de combustión interna. La

gasolina contiene compuestos con 4 a 12 carbonos, como el butano, diversas clases de pentano, octano, decanos, benceno, tolueno y xileno. La mezcla hierve en un intervalo de 32°C a 200°C lo que la coloca entre la fracción correspondiente a los solventes ligeros. En México, su uso más importante es en los vehículos automotores bajo los nombres de magna, magna sin y prémium; para aviones de hélice, Gas avión.

I.II.3.2. Diesel.

Los destilados medios provienen del petróleo y se dividen en tres grandes grupos de acuerdo con su uso: combustible diesel (normal y especial), turbocombustible (turbosina usada para aviones de reacción) y combustibles para calefacción o iluminación (tractomex, diáfano y petróleo incoloro).

Las propiedades más importantes del diesel son la viscosidad, volatilidad y calidad de ignición. Los principales problemas de contaminación generados por el uso del diesel son la producción de partículas, humos negros y emisiones de azufre. Es importante el contenido de azufre, en el caso de México es del 3% en peso, cifra que está muy por encima de la norma máxima permitida en otros países, por ejemplo: Estados Unidos (1% que incluso es menor en algunos estados.) El combustóleo presenta mayor problema: el petróleo mexicano tiene un alto contenido de azufre (de 2.5 a 4%), por lo que su aceptación internacional es baja [8].

I.II.4. Hidrodesulfuración.

El proceso de la hidrodesulfuración, el más empleado en la refinación del petróleo, es utilizado para eliminar el azufre y para minimizar las emisiones de óxido de azufre que provienen de refinerías y plantas de energía [9].

El reactor donde se lleva a cabo la HDS puede tener un diámetro de 0.91 m a 1.83 m, y una longitud de 1.83 m a 9.14 m. Las condiciones típicas de operación son: temperatura 399 - 454 °C, 35- 207 bar de presión de hidrógeno y un flujo de líquido de 0.5 - 2 hr⁻¹ [10].

El proceso convencional de HDS es usualmente llevado a cabo sobre catalizadores sulfurados CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃. El nivel de desulfuración, actividad y selectividad dependen de las propiedades del catalizador que se usa en específico (concentración de sustancias activas, propiedades del soporte, ruta de síntesis), las condiciones de reacción (temperatura, presión parcial del hidrógeno y ácido sulfhídrico), naturaleza y concentración de los compuestos azufrados presentes en el flujo de alimentación, así como el diseño del reactor y del proceso [11].

I.II.5. Compuesto refractarios contenidos en el diesel comercial.

La figura I.1 muestra un cromatograma de una muestra de diesel con contenido de 4300 ppm de azufre, antes de ser sometido al proceso de HDS, obtenido usando un detector fotométrico de flama FPD (flame photometric detector). En este cromatograma se muestran los compuestos organoazufrados presentes en todos los combustibles fósiles así como los puntos de ebullición de las parafinas.

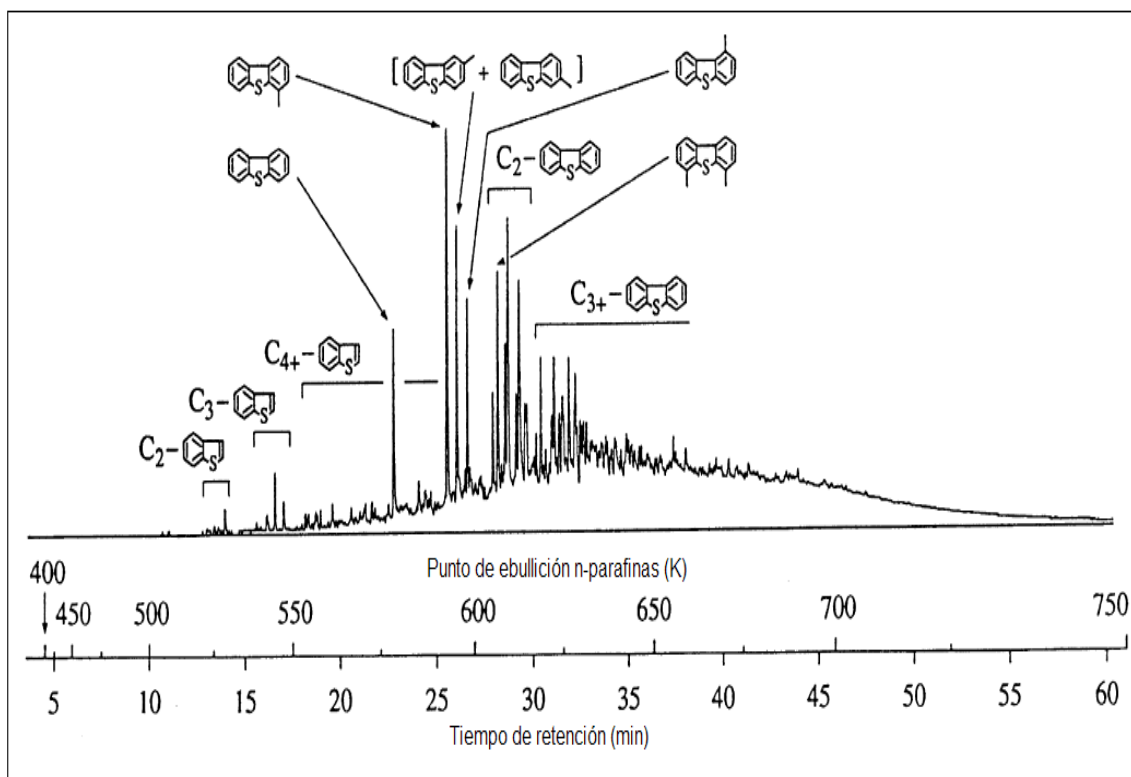


Figura I.1. Cromatograma de una muestra de diesel con un contenido de 4300 ppm de S antes de ser sometido al proceso de HDS [12].

Los picos más intensos son representativos del dibenzotiofeno, que aparece a 575 °K y los picos adyacentes se deben a isómeros del 4 monometil-dibenzotiofeno. Los componentes 4-metil-dibenzotiofeno y 4,6-dimetil-dibenzotiofeno pueden ser bien cuantificados ya que son los más refractarios en la HDS.

Una clasificación general de los compuestos presentes tenemos: para el benzotiofeno ebulle a 500 - 575 °K, el dibenzotiofeno ebulle a 575 – 650 °K y el 4,6-dimetilbenzotiofeno alrededor de 650 – 725 °K probablemente se encuentre los compuestos de la familia de naftobenzotiofenos [12].

I.II.6. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

La reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT) fue estudiada sistemáticamente por primera vez por Chianelli y colaboradores [13], sobre una variedad de metales de transición sulfurados, de los cuales se conocía su estructura y composición. La HDS del dibenzotiofeno procede a través de dos vías de reacción (Figura I.2).

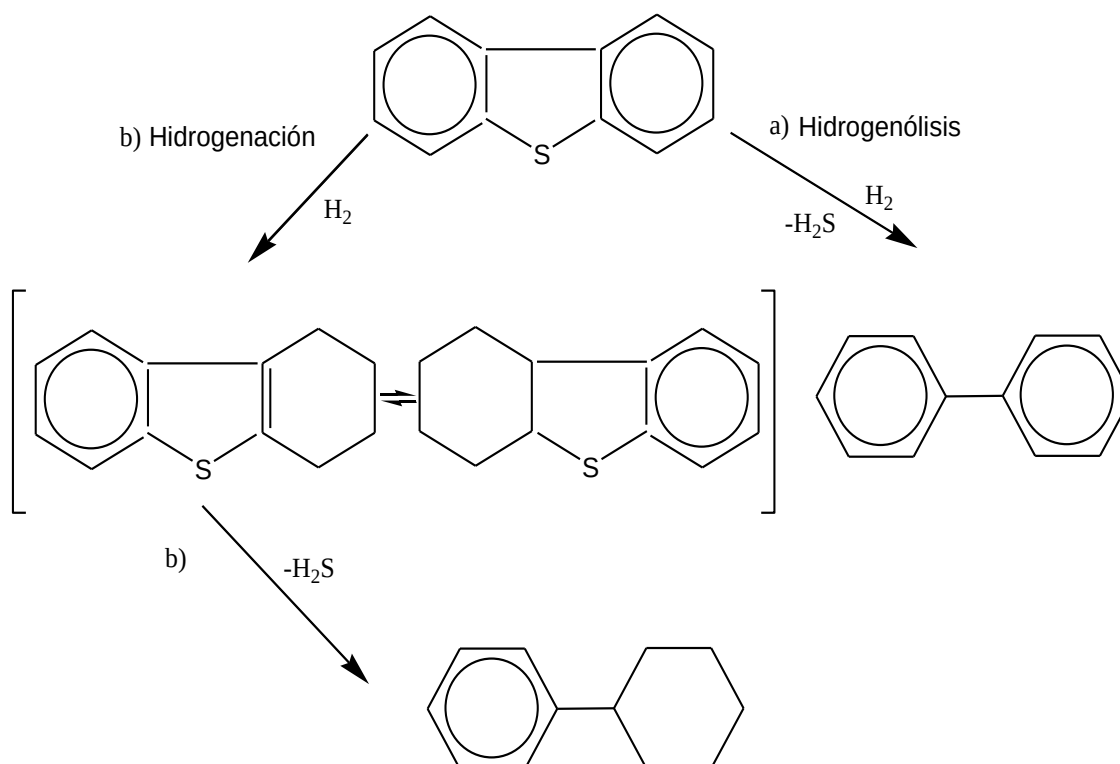


Figura I.2. Vía de reacción de la HDS de dibenzotiofeno

La primera reacción (Figura I.2.a) es nombrada hidrogenólisis, en la que el átomo de azufre es removido directamente y se dirige a la formación del bifenilo (directamente desulfuración). La segunda reacción (Figura I.2.b) es nombrada hidrogenación porque el anillo aromático es hidrogenado, y se elimina el átomo de azufre par dar como producto final ciclohexilbenceno. Ambas rutas ocurren de forma paralela [14].

Houalla et al. (1978), propone que la conversión del DBT puede ser selectivamente vía el camino que consuma menor cantidad de H_2 y que la hidrogenación del bifenilo y del ciclohexilbenceno es comparativamente lenta. La selectividad de la hidrogenación del dibenzotiofeno es alta cuando la concentración de ácido sulfhídrico es alta. La selectividad en ambas reacciones depende de la composición del catalizador. La cinética de la hidrogenólisis de DBT corresponde a un mecanismo Langmuir-Hinshewood, donde el paso limitante de la reacción está dado en la superficie del catalizador donde el H_2 es adsorbido en un de sitio y el DBT en otro [9].

I.II.7. Catalizador

Un catalizador es una sustancia que en la mayoría de las reacciones acelera su velocidad y no aparece en la ecuación estequiométrica, según las definiciones de Berzelius, (1835) y Ostwald (1909), y al finalizar la reacción este se encuentra químicamente inalterado. El catalizador no inicia la reacción, sólo acelera su velocidad, esta aceleración puede ser un factor de 10 a 10^{12} veces. Por lo tanto, un catalizador modifica la cinética de la reacción y no al comportamiento termodinámico [15].

Los catalizadores se caracterizan con arreglo de dos variables principales que los definen: La actividad y la selectividad, e incluso la vida misma del catalizador, depende directamente de la fase activa utilizada, por lo que se distinguen dos grandes subgrupos: los elementos y compuestos con propiedades de conductores electrónicos y los compuestos que carecen de electrones libres y son, por lo tanto, aislantes o dieléctricos.

I.II.8. Estructuras Ni–Mo–S.

Topsoe [16] reportó que la actividad de los catalizadores de HDS depende de las fases activas NiMoS, ya que los átomos de Ni están unidos a las orillas de los cristales de MoS₂. Lo que ocasiona que existan diferentes tipos de estructuras Ni–Mo–S y sólo algunas de éstas presentan sitios catalíticos altamente activos. La actividad catalítica de las estructuras Ni–Mo–S depende de la orientación de los cúmulos MoS₂ en el soporte, de sus dimensiones laterales y de su grosor. De acuerdo con estas características al menos hay dos tipos de estructuras Ni–Mo–S:

Ni–Mo–S (I), presenta una fuerte interacción con el soporte, lo cual se observa generalmente en las monocapas de MoS₂ con átomos de níquel unidos a sus orillas.

Ni–Mo–S (II), presenta una interacción débil con el soporte y es más activa que la del tipo Ni–Mo–S (I), es característica en las multicapas de MoS₂ que no presentan átomos de Ni en la superficie.

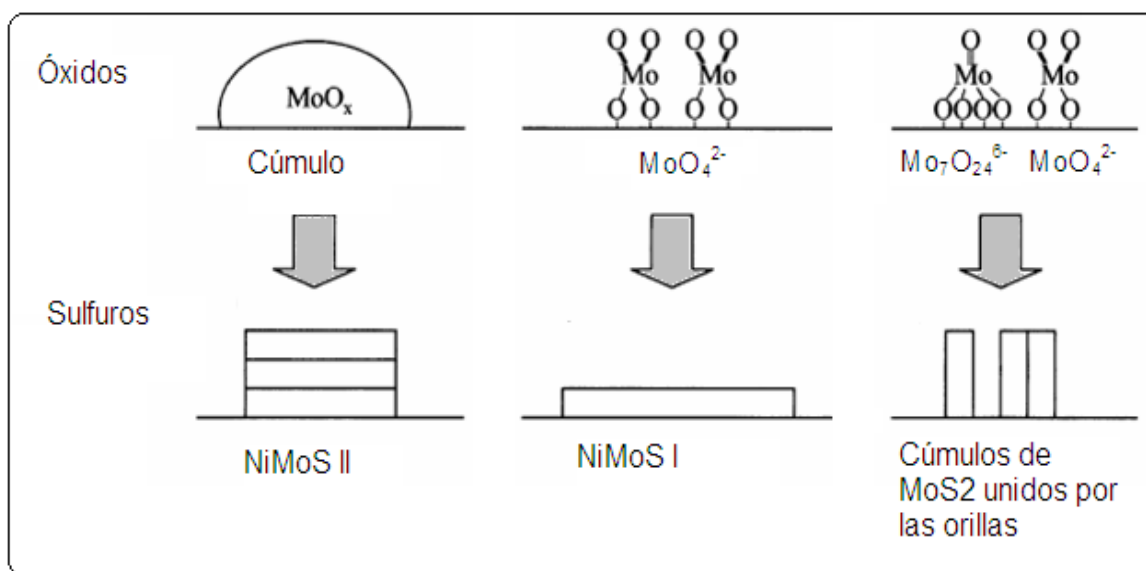


Figura I.3. Representación esquemática de las morfologías de los MoO_x y estructuras “NiMoS” después de la sulfuración [17].

Sakashita [17] reportó que la sulfuración a altas temperaturas afecta el tamaño y la orientación de cúmulos de MoS_2 . La figura I.3 es una representación esquemática del arreglo estructural en los estados oxidados, se observa que la orientación de las especies NiMoS depende de las estructuras de los óxidos, esto puede ser afectado por el pH que se tenga en la solución de impregnación ya que las especies pueden ser octaédricas o tetraédricas según sea el caso o las condiciones de impregnación.

Whitehurst [18] sugirió que debido al impedimento estérico, las láminas de Ni-Mo-S de la parte inferior de las multicapas mostraron una actividad menor que las demás. Por otra parte Vrinat [19] reportó que los catalizadores sulfurados de molibdeno, sólo las capas de la parte superior son activas para la hidrodesulfuración del tiofeno. Y según los estudios realizados por Daage [20], todas las orillas de los planos de MoS_2 poseen actividad HDS, mientras que por el impedimento estérico, el fondo y la parte superior poseen actividad hidrogenante. De acuerdo con lo anterior, la actividad catalítica de las estructuras Ni-Mo-S depende también de la orientación de los cúmulos MoS_2 en el soporte, porque los sitios superiores de MoS_2 enlazados por las orillas que son perpendiculares a la superficie del soporte (figura I.4.a) tienen interacción electrónica más débil con éste, que las que se encuentran unidas de forma basal, es decir paralelas (figura I.4.b). Además los sitios de los cúmulos de MoS_2 que se encuentran en las orillas de la parte superior tienen menos impedimento estérico que los que están en la capa y en las orillas de las capas basales del fondo (figura I.4.c).

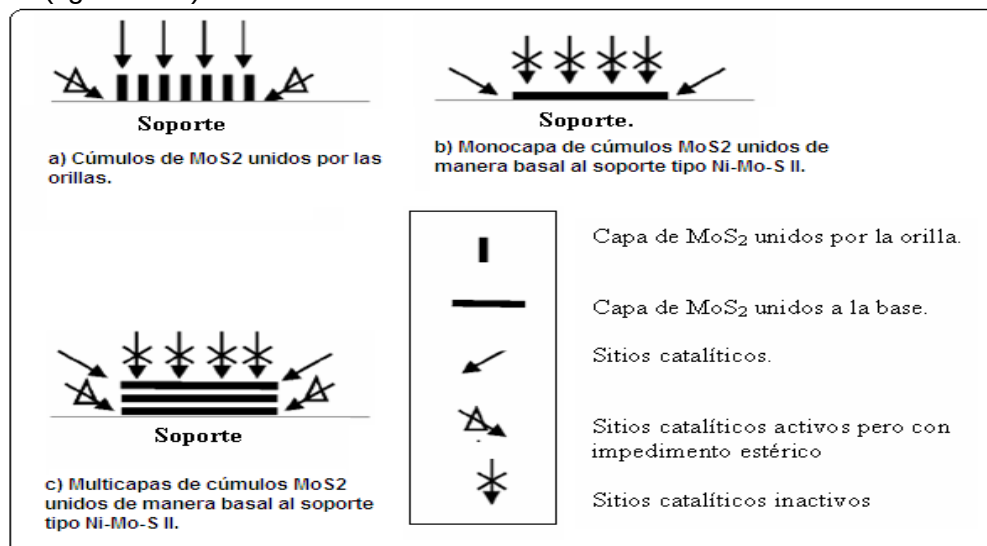


Figura I.4. Representación esquemática de la orientación de los cúmulos de MoS_2 en los soportes [21]

Como parte de sus estudios para conocer las características de los cúmulos de MoS_2 sobre un óxido metálico y de sus sitios catalíticos más activos, Shimada [21] llegó a las siguientes conclusiones:

- 1) La atmósfera de calcinación, ya sea con aire o con N_2 , no afecta a la orientación de los MoS_2 .
- 2) La orientación de los cúmulos de MoS_2 depende de las condiciones de sulfuración. La sulfuración $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ conduce a la formación de cúmulos MoS_2 enlazados por las orillas, los cuales cambian su orientación al modo basal al aumentar la temperatura de sulfuración a más de 673°K . La sulfuración de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ resulta en cúmulos de MoS_2 enlazados de forma basal altamente dispersos.

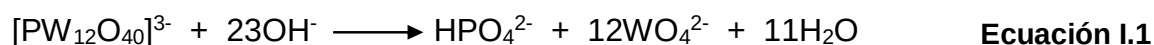
Del trabajo de Shimada [21] se concluyó que después de la sulfuración, los catalizadores MoS_2 soportados en TiO_2 presentan muchos cúmulos de MoS_2 unidos por las orillas (figura I.5), y esto origina que tengan mayor actividad catalítica que los soportados en Al_2O_3 .



Figura I.5. Microfotografía obtenida por Microscopía electrónica de Transmisión (TEM *Transmission electron microscopy*) de los Cúmulos de MoS_2 soportados en TiO_2 -Anatasa [21].

I.II.9. Propiedades generales y aplicaciones de los polioxometalatos.

Los polioxometalatos son especies estables en el aire y en el agua, de gran tamaño (6-25 Å) y alto peso molecular (1000-10000 uma). En solución acuosa pueden descomponerse por iones hidróxido (ecuación I.1).



Los polioxometalatos son más estables en medio ácido y se conocen como heteropoliácidos cristalinos. Son extremadamente solubles en agua o bien en solventes polares, estos ácidos y sus sales se encuentran frecuentemente muy hidratados, hasta el punto de llegar a tener cincuenta moléculas de agua por anión. Muchos polioxoaniones son poderosos agentes oxidantes y bajo reducciones múltiples reversibles (cambios de pH de ácido a básico varias veces) de uno o dos electrones dan especies intensamente coloreadas de valencias mixtas conocidas como *heteropoly-blues*. Hay polianiones en los que existe la posibilidad de que puedan aceptar 32 electrones sin mayor cambio estructural [22]. Con respecto a sus aplicaciones están basadas en sus propiedades redox, respuesta fotoquímica, carga iónica, conductividad y pesos iónicos, siendo la mayoría de las patentes y aplicaciones exclusivas de las estructuras de Keggin. La estructura de Keggin básica es $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{(8-n)-}$, donde X=heteroátomo, M=los átomos periféricos, n=la valencia de X, dicha estructura consiste en un tetraedro XO_4 rodeado por cuatro grupos M_3O_{13} formados por tres octaedros MO_6 que comparte arista de los grupos M_3O_{13} [23].

Algunas de las aplicaciones de los polioxometalatos son las siguientes: capas resistentes a la corrosión, química analítica, procesamiento de residuos radioactivos, separaciones, absorbentes de gases, membranas, entre otras [24]. La mayoría de las aplicaciones de los polioxometalatos están basadas en el área de la catálisis y en la medicina (de un 80 a un 85%). La catálisis por ácidos de polioxometalatos y multicomponentes en reacciones en fase líquida, ha sido revisada recientemente, y es un campo de interés creciente [25]. Estos compuestos tienen ventajas como catalizadores debido a que son atractivos para la económica y no son tan agresivos con el medioambiente. Son ácidos muy fuertes, acercándose a la región superácida, y por otra parte son oxidantes eficientes en las reacciones redox reversibles que ocurren rápidamente bajo condiciones suaves. Los

sólidos poseen una estructura iónica discreta con unidades de heteropolianiones y contraiones (H^+ , H_3O^+ , $H_5O_2^+$, etc.), a diferencia de estructuras de red local, tipo zeolitas y óxidos metálicos. Estas características les confieren un enorme potencial como catalizadores tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos.

Los primeros trabajos [25] realizados con este tipo de estructuras dan una clasificación de las reacciones en, donde se pueden emplear los polioxometalatos.

- Catalizadores soportados en sílica, zeolita, carbón, etc.
- Catálisis homogénea en fase líquida (hidratación de olefinas, esterificación, etc.).
- Catálisis bifásicas (polimerización de tetrahidrofuranos, etc.).
- Catálisis heterogénea en fase líquida (hidrólisis, alquilación de parafinas, etc.).
- Catálisis oxidativa en fase líquida de sustancias orgánicas.

La catálisis heterogénea mediante el uso de polioxometalatos (POMs), ha sido revisada por Mizuno y Misono [26] quienes hacen una clasificación de tres tipos:

- **Ordinaria:** las reacciones tienen lugar en la superficie, siendo la velocidad proporcional al área (oxidación de aldehídos y CO).
- **“bulk” tipo (I):** en fase pseudo líquida, donde los reactivos son absorbidos en la masa del sólido y la velocidad de reacción es proporcional al volumen (deshidratación de alcoholes a bajas temperaturas).
- **“bulk” tipo (II):** la reacción principal ocurre en la superficie, pero por difusión de los portadores redox, toda la masa toma parte en la velocidad, siendo proporcional ésta al volumen (deshidrogenación oxidativa y oxidación de H_2).

En este trabajo, se pretende sintetizar y usar un heteropolioxometalato del tipo de Anderson, que involucre especies de níquel y molibdeno para obtener un catalizador soportado para la hidrodesulfuración del DBT. Se empleara la estructura de Anderson ya que es descrita como un isopolioxometalato en forma de corona de seis octaedros fusionados por las aristas. El centro puede ser ocupado por un metal de transición [27]. Esta estructura permite que el níquel pueda estar contenido en el centro interactuando con el molibdeno.

I.II.10. Catalizadores comerciales.

En los procesos industriales donde se emplean hidrotratamientos, los catalizadores que se emplean son: CoMo y NiMo ambos soportados sobre Al_2O_3 , los cuales tienen una buena dispersión de nanocristales de MoS_2 acompañados de un átomo promotor de Níquel o Cobalto de acuerdo al modelo de Topsoe [28].

Desde inicios del siglo XX estos sistemas han sido empleados para los procesos de Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrodesnitrogenación (HDN), teniendo así una alternativa al empleo de metales nobles sulfurados [29].

Otros catalizadores empleados en la industria de la catálisis heterogénea, como el uso de metales con ortofosfatos que se utilizan en los procesos orgánicos. Por ejemplo:

- Los fosfatos de magnesio se emplean en la conversión del metanol, ya que la selectividad de esta reacción es debido al cambio de dimerización y la oxidación selectiva.
- El catalizador $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ es empleado para la hidrogenación oxidativa del etano.
- Los alquilortofosfatos de magnesio son empleados en la transformación de alcoholes, también en la transferencia de hidrógeno entre un alcohol y un aldehído o cetona, y por último en reacción de acetofenona con metanol [30].

I.II.11. Desarrollo de nuevos catalizadores.

Innovaciones en el desarrollo de hidrotratamientos está siendo manejado por la necesidad de producir combustibles limpios, basados en los requerimientos de protección del medio ambiente [31]. Sin embargo, en los pasados 15 años el diseño de nuevos catalizadores con propiedades bien definidas está capturando el interés de los científicos [32].

El diseño químico, de una gran variedad de estructuras activas, están siendo investigados para el desarrollo de una nueva clase de catalizadores por medio de complejos metálicos sujetos a nuevas técnicas. Nuevos y distintos materiales son preparados utilizando complejos metal-orgánicos y metal-inorgánicos como precursores, lo que proporcionara

una oportunidad para el desarrollo de catalizadores eficientes. Este esfuerzo intenta lograr la obtención de excelentes catalizadores ya que los cambios estructurales proporcionarían un mejor dispersión [33]. Otra importante dirección de la investigación es la necesidad de cambiar el soporte o introducir un elemento para el dopaje tal como el flúor o fósforo que afecta el desempeño del catalizador, pero actualmente los estudios se han enfocado a la naturaleza de la fase activa de la muestra, por ejemplo: para el catalizador Mo(W)S_2 se ha propuesto que en los bordes contengan níquel o cobalto para dar un efecto promotor [29].

Algunos soportes propuestos son los siguientes: carbono activado, TiO_2 , ZrO_2 , zeolitas, MgO y varios óxidos mixtos [34], estos soportes propuestos tienen que ser estudiados como una nueva alternativa para los soportes convencionales que se emplean en las industrias. Durante la década pasada, la actividad de los catalizadores ha estado mejorando para satisfacer una amplia gama de requerimientos. El más reciente es el de reducir el nivel de azufre en los combustibles diesel, al menos a concentraciones de 30 ppm e incluso menores para las especificaciones que vendrán en el futuro [19].

I.II.12. Los catalizadores del tipo Heteropolioxomolibdatos de Anderson, como una nueva alternativa para los procesos de hidrotratamiento.

Los catalizadores basados sobre molibdeno y como átomo promotor el cobalto y otros metales de transición han sido usados por muchos años en los hidrotratamientos de la refinación del petróleo. Generalmente los métodos empleados que implican la preparación de estos catalizadores bimetálicos, dependen de 4 etapas: 1) impregnación del soporte con heptamolibdato de amonio y sales de cobalto o níquel simultáneamente o sucesivamente, 2) el secado de la muestra a bajas temperaturas, 3) calcinación a 550°C , 4) sulfuración entre 200 y 350°C .

Métodos nuevos de preparación de catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, están siendo desarrollados empleando catalizadores de Anderson del tipo heteropolioxomolibdatos soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La síntesis puede ser considerada como una alternativa interesante para la catálisis bimetálica tradicional [35]. Los heteropolianiones (HPAs) exhiben muchas propiedades interesantes para los nuevos catalizadores, pero estas propiedades dependen de su composición, tamaño molecular y estructura.

El HPA de molibdeno con una estructura tipo Keggin es empleado en numerosas reacciones de oxidación e isomerización en el campo de la hidrodesulfuración, las aplicaciones de los HPAs son poco convencionales pero su uso como precursor puede mejorar los procesos catalíticos [36]. En este caso los HPAs reemplazan los precursores usuales de heptamolibdato de amonio (HMA) y nitrato de cobalto.

El uso del heteropolioxoaniones de Molibdeno soportado en óxidos mixtos es muy atractivo en el área de las reacciones catalíticas porque muestra algunas ventajas sobre otros sistemas que están relacionadas con las características estructurales (el orden en que se arreglan los elementos metálicos que aseguran su uniformidad al ser depositados en la superficie, propiedades redox y ácidas asociadas a la presencia de heteroátomos, la disponibilidad de sitios de diferente reactividad en la estructura, estabilidad y preservación de la estructura en solución, buena solubilidad, radio metálico definido, etc.). Los comportamientos estructurales, espectroscópicos, térmicos y magnéticos de algunas fases de Anderson, contiene heteroátomos di, tri y hexavalentes, y están siendo recientemente analizados.

El polianión $[XMo_6O_{24}H_x]^{n-}$, (X =heteroátomo, $x=0$ ó 6) se muestra en la siguiente figura I.6. Tiene una estructura plana hexagonal compuesta por el centro de un ión X rodeado por seis grupos MoO_6 octaédricos (radio aproximadamente $6 \text{ \AA}$). En cada porción de MoO_6 tiene en un borde dos vecinos MoO_6 y en el otro borde un octaedro XO_6 ó $X(OH)_6$. Esta estructura plana tiene la ventaja de realizar un buen contacto con la superficie del soporte.

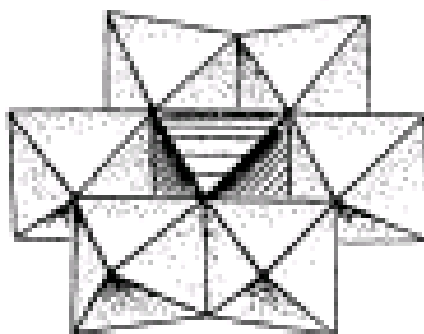


Figura I.6. Estructura de Anderson del tipo heteropolimolibdato [35].

En comparación con la HDS tradicional, este es un nuevo sistema que muestra los siguientes aspectos relevantes propuestos por C. I. Cabello y colaboradores [35]:

- La actividad catalítica para la HDS del tiofeno es similar en ambos casos (método convencional y con el uso de HPAs) aunque el contenido de cobalto en el heteropolioxomolibdato es considerablemente más bajo que con la impregnación del heptamolibdato de amonio y la solución hexahidratada de nitrato de cobalto, tiene una relación ($[\text{Co}]/([\text{Co}]+[\text{Mo}])$) = 0.14 en relación al sistema convencional que tiene una relación de 0.25 – 0.40.
- La adsorción de la fase es buena sobre el soporte.
- La actividad del molibdeno es promovida por la presencia del cobalto en el orden de la distribución del HPA sobre la superficie del $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La acción promotora del cobalto parece ser efectiva cuando el heteropolioxomolibdato es adsorbido. La estructura molecular plana del anión y de la interacción de adsorción con el soporte son los factores que hacen fácil no sólo la cobertura de la superficie del soporte (monocapa de CoMo_6) sino también la habilidad de sitios metálicos al reaccionar.

- Mientras el catalizador convencional puede ser preparado a través de una serie de pasos (dos de impregnación, uno para el secado y otro para la calcinación a 550°C), los métodos propuestos sólo requieren de un paso de impregnación y un paso de secado a 80°C, eliminando la calcinación a 550°C.

Al eliminar el paso de la calcinación, observado en el método tradicional, se asegura un soporte que contenga toda la actividad catalítica de las especies activas de Co (III), para la fase inicial empleada en el paso de impregnación. Este método evita la formación de una espinela inactiva del óxido CoAl_2O_4 [35].

En este trabajo de tesis se pretende emplear el uso de un heteropolioxomolibdato de Anderson, preparado como se describe en la literatura, y así poder soportarlo en los óxidos mixtos de aluminio y magnesio.

I.II.13. Óxidos de magnesio como soportes para catalizadores.

El MgO, fácil de adquirir y de bajo costo, ha sido estudiado para aplicaciones como adsorbente, retardador de flama o como precursor de material cerámico [37]. Tiene carácter básico y un punto isoeléctrico de 12, es empleado como soporte en las reacciones heterogéneas como las condensaciones aldólicas, el emplearlo mejora notablemente la selectividad y estabiliza el metal. La preparación de MgO por otros métodos convencionales le daba una pequeña área superficial a este sólido, lo que para algunas aplicaciones es una desventaja. Esta desventaja es eliminada cuando el óxido es preparado por la técnica de sol-gel. Así, el material preparado exhibe un tamaño pequeño de partícula, alta área superficial, mayor pureza y estructura cristalina. Este método también admite un control adecuado tanto de la morfología y el tamaño de partícula como de la porosidad del sólido, siempre y cuando se observe durante todo el proceso un manejo adecuado de todos los factores experimentales como pH, estequiometría de reactivos, condiciones de hidrólisis y temperatura de calcinación, etc. Las propiedades superficiales del catalizador, especialmente los sitios ácidos y básicos son importantes, ya que la formación de más sitios ácidos puede afectar la estructura cristalina.

Los sitios ácidos están relacionados con la presencia de brucita (figura I.7a), en la cual se generan huecos durante la deshidroxilación y se transforma en periclase (figura I.7b).

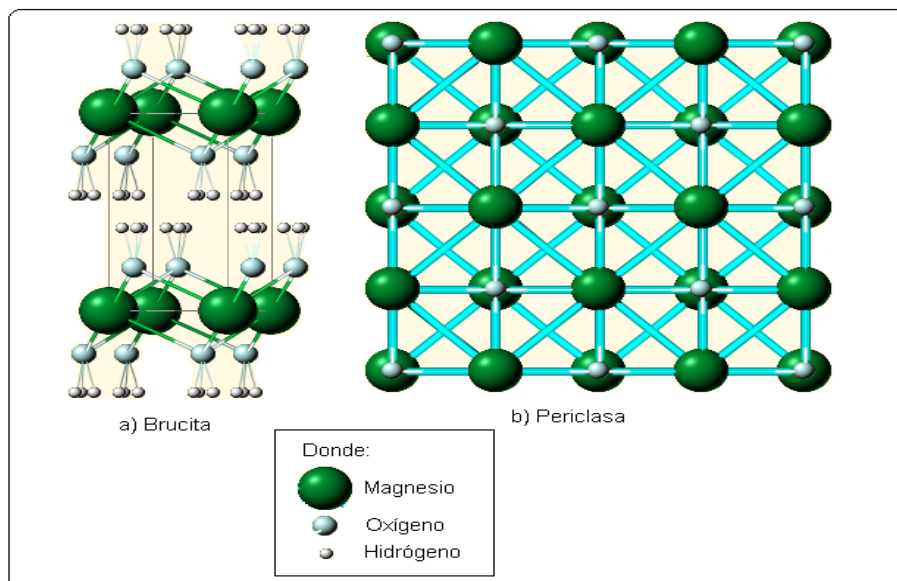


Figura I.7. Estructuras de las especies Brucita y Periclase.

Durante la deshidroxilación, se forma una molécula de agua a partir de dos iones OH^- que son sustituidos por un ión de oxígeno y un sitio aniónico vacante (figura I.8), conforme la deshidroxilación continúa se van incrementando los sitios aniónicos vacantes hasta que la estructura colapsa a la estructura cristalina de MgO .

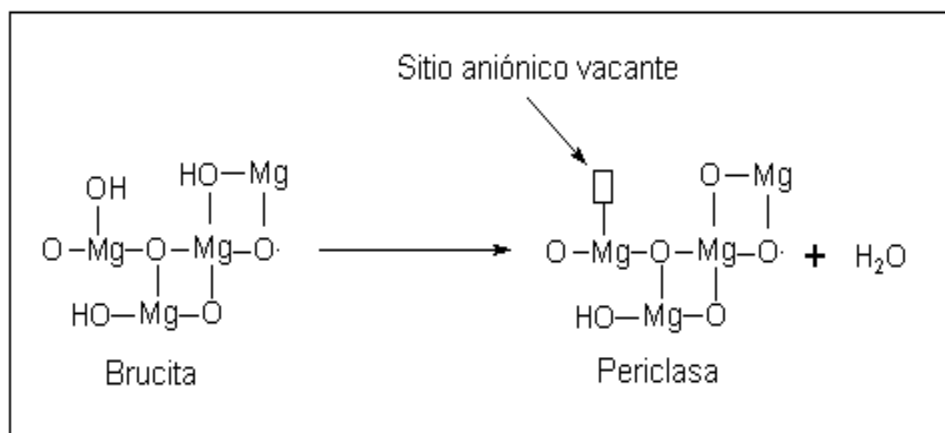


Figura I.8. Esquema del mecanismo simplificado de la formación de la Periclase a partir de la deshidroxilación de la Brucita.

El tamaño de los cristales después de la calcinación a 673°K , tienen un tamaño promedio de 21.2 nm y muchos sitios vacantes en la estructura, estos sitios producen sitios básicos con diferentes fuerzas. J. A. Wang y colaboradores [38] encontraron que la concentración total de sitios básicos fue alrededor de 1×10^{21} sitios por gramo y disminuye en cuanto incrementa la temperatura de calcinación. X. Bokhimi y colaboradores [39] analizaron el carácter básico del MgO preparado por el método de sol-gel, por medio de adsorción de CO_2 , obteniendo como resultado que cuando la temperatura de calcinación aumenta de 673°K a 873°K y a 1073°K , la cantidad de CO_2 adsorbido disminuye de 1398 $\mu\text{mol/g}$ a 1182 $\mu\text{mol/g}$ y a 914 $\mu\text{mol/g}$, que corresponde a la disminución de sitios básicos.

El soporte de MgO impregnado con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, después del calcinado se encontraron especies de MgMoO_4 [40]. Esto indica que los iones de Mo reaccionan fácilmente con las capas superficiales del soporte. La formación de MgMoO_4 no se produce durante la calcinación, también aparece durante la impregnación acuosa y el secado, la razón es la solubilidad del Mo. Se asume que las especies se encuentran interaccionando Mo-Mg-O durante el proceso de impregnación y reaccionan fácilmente para formar MgMoO_4 .

Después de los procesos anteriores, se sulfura el catalizador con una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a 400°C , formándose capas de MoS_2 [37] y su amplia distribución en los cristales es reportada para Mo/MgO y NiMo/MgO con una longitud de 8nm. Se sugiere que para el catalizador de NiMo/MgO se tiene una baja concentración de Ni en la superficie esto es debido a la formación del sólido $\text{NiO}-\text{MgO}$ durante la calcinación, lo anterior indica que el efecto promotor del níquel en la HDS fue muy pequeño [34].

I.II.14. Óxidos mixtos [3].

Los óxidos mixtos de metales de transición corresponden a un grupo de materiales con propiedades diferentes fisicoquímicas e interfaciales a las de los óxidos simples que los conforman. Por ejemplo, estos óxidos mixtos tienen diferentes propiedades ácidas o básicas a las de los óxidos puros, y actualmente se usan como soportes de catalizadores. La ventaja de tener óxidos mixtos en nuestros sistemas es que al modificar la concentración de las partes que lo conforman se puede controlar las propiedades ácidas y básicas del soporte.

- En el sistema $\text{MgO} - \text{SiO}_2$, la basicidad depende del contenido de MgO .
- En el sistema $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, la sustitución de iones de titanio por iones de silicio deriva en el aumento de la acidez.
- En los soportes de óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, su comportamiento ácido es debido a la concentración máxima de 13% de aluminio en el sistema.
- En los sólidos de $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$, el zirconio se dispersa en la superficie de silica y le confiere características básicas al sistema.

I.II.14.1. Óxidos mixtos de $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Algunos autores sugieren que el uso de magnesio o una mezcla con otros óxidos inorgánicos refractarios pueden ser útiles para nuevos catalizadores, lo que daría mayor selectividad a los procesos de HDS en el craqueo de naftas con una baja hidrogenación.

Recientemente se ha reportado que el catalizador CoMo soportado en Mg-Al presenta una disminución de la selectividad del 10-40% en la reducción de olefinas y un 80% en la conversión en el proceso de HDS.

Cuando tenemos sólo el soporte de MgO, presenta una desventaja cuando entra en contacto con la humedad, su alta área superficial (100-300 m²/g) es transformada a un valor bajo de área superficial (10-30 m²/g). Y al incorporar una cantidad de alumina esta desventaja se puede controlar. La tabla I.2 muestra una revisión de las propiedades texturales reportadas por Klimova y colaboradores [40]. Se observa que las propiedades dependen de la concentración de los óxidos mixtos.

Tabla I.2. Características superficiales de los óxidos mixtos de Al₂O₃-MgO.

x	Óxidos Al-Mg(x)			Catalizador Mo/Al-Mg(x)			Catalizador NiMo/Al-Mg(x)		
	A _{BET} (m ² /g)	dp ^a (nm)	V (cm ³ /g)	A _{BET} (m ² /g)	dp ^a (nm)	V (cm ³ /g)	A _{BET} (m ² /g)	dp ^a (nm)	V (cm ³ /g)
0.00	224	7.9	0.45	199	7.0	0.35	187	7.1	0.33
0.05	238	5.8	0.35	261	4.2	0.27	246	4.4	0.25
0.25	226	5.8	0.33	210	4.3	0.23	192	4.4	0.21
0.50	212	6.3	0.33	220	3.5	0.19	186	4.1	0.19
0.75	193	9.3	0.44	224	3.4	0.19	192	4.5	0.22
1.00	130	10.4	0.34	329	6.9	0.56	154	15.0	0.58

dp^a = promedio del diámetro de poro.

Para los óxidos de Mg-Al donde x=0.05 se muestra un mayor área superficial (238 m²/g), al igual que sucede cuando en ellos tenemos el catalizador NiMo (246 m²/g). Por otra parte, la especie de molibdeno soportada en estos óxidos mixtos sólo presenta un área superficial de 261 m²/g, y la mayor área superficial del soporte se tiene cuando hay un 100% de Al₂O₃.

Klimova y colaboradores [40] concluyen que un aumento en el contenido de MgO en los catalizadores no produce un cambio importante en la hidrodeshidrosulfuración y la actividad de

hidrogenación del tiofeno y la producción de butano a temperaturas de 533°K, 593°K y 623°K. Mientras que el catalizador soportado en MgO muestra una conversión del tiofeno que es similar a la del catalizador no promovido de Mo/Al-Mg. El catalizador NiMo/Al-Mg muestra un caída substancial en los casos de HDS e hidrogenación, esto es debido a la formación de un sólido de NiO-MgO que consume la mayoría de níquel del catalizador dejándolo sin efecto promotor [40].

Por tal motivo en este trabajo esperamos que la introducción de un heteropolioxoanion no permita la formación de NiMgO ni de MoMgO₄, y nos de una mejor resultado en la conversión catalítica del Dibenzotiofeno en el proceso de hidrodesulfuración.

I.III. Justificación.

La hidrodesulfuración convencional es realizada con catalizadores MoS₂/Al₂O₃ promovidos con Ni o Co para la eliminación del azufre de los combustibles. Para tener un mejor rendimiento en la eliminación del azufre, en esta tesis se propone la realización de un método nuevo para la preparación de heteropolioxometalato de molibdeno, el cual será soportado en óxidos mixtos de magnesio y aluminio. El uso del heteropolioxomolibdato promovido con níquel, esto es con el fin de eliminar el paso de preparar las soluciones de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel.

De acuerdo a lo presentado en los antecedentes, las propiedades superficiales de los soportes influyen de manera importante en la actividad catalítica, ya que la estructura y orientación del catalizador sulfurado NiMo es formada previamente durante la síntesis del heteropolioxometalato y al ser impregando en el soporte Mg-Al, se espera que las propiedades superficiales del soporte no rompan las interacciones entre Ni y Mo.

Los iones Ni y Mo en solución y las especies superficiales de óxidos de Ni y Mo pueden estudiarse por algunas de las técnicas de caracterización que proporcionan detalles acerca de la estructura molecular. La espectroscopia de absorbanza Ultravioleta-visible permite estudiar los especies de Ni, Mo y Ni + Mo en solución y la espectroscopia de reflectancia difusa Ultravioleta-visible permite estudiar los óxidos de Níquel distribuidos en la superficie del catalizador.

Por otra parte, la espectroscopia Raman permite obtener información acerca de los iones molibdeno en solución y de las especies superficiales de óxidos de molibdeno, entre las más comunes se encuentran el ión MoO_4^{2-} con una simetría tetraédrica, los iones $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ambos con simetría octaédrica. El estudio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) detecta transiciones que implican intercambio de energía, sea almacenamiento de calor (procesos endotérmicos) o liberación de calor (procesos exotérmicos).

I.IV. Objetivos

I.IV.1. Objetivo General.

- 1) Sintetizar un nuevo heteropolioxometalato de molibdeno para soportarlo en óxidos mixtos de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ y emplearlo como catalizador en la evaluación de la HDS del dibenzotiofeno.

I.IV.2. Objetivos específicos

- 1) Caracterizar las soluciones precursoras de heptamolibdao de amonio y nitrato de níquel, a diferentes valores de pH, por medio de espectroscopia Raman y espectroscopia de absorbancia UltraVioleta-visible.
- 2) Sintetizar el cúmulo de Anderson por medio de la metodología propuesta por Cabello et al. [35], caracterizándolo por medio de espectroscopia de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible y espectroscopia Raman.
- 3) Evaluar y sintetizar el catalizador $\text{NiMo/MgO-Al}_2\text{O}_3$ con concentraciones del 95% (MgO) y 5% (Al_2O_3) mol. Caracterizándolo por espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectancia difusa Ultravioleta-visible y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC *Differential scanning calorimeter*).

I.V. Bibliografía.

1. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Norma oficial mexicana, PROY NOM 148 SEMARNAT 2006, Contaminación atmosférica, Recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación del petróleo, México Octubre 2006.
2. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Norma oficial mexicana, NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Diario Oficial de la Federación, publicado el 30 de enero 2006. 64
3. A. E. Cruz, "Efecto del soporte en la hidrodesulfuración de Diesel: Síntesis de catalizadores NiO-MoO_3 soportados en óxidos mixtos MgO-TiO_2 .", Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2007.
4. G. L. Hernández, M. L. Ascencio, A. G. Lara, *Rev. Mex. Ing. Quím.*, 5, 2006, 311.
5. Bernard J. Nebel, Richard T. Wright, "Ciencias ambientales: Ecología y Desarrollo Sostenible," sexta edición, Editorial Pearson Educación, 1999, p.390.
6. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Informe de la situación del medio ambiente en México del 2002: compendios de estadísticas ambientales". México, 2003.
7. I. V. Babich, J. A. Moulijn, *Fuel Process. Techn.*, 82, 2003, p.607-631.
8. B. Jiménez, "La contaminación ambiental en México causas, efectos tecnología apropiada", Ed. Limusa, México, 2001, p.641, 663, 664, 668, 675-677.
9. M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Res.* 30, 1991, 2021.
10. L. L. Hegedus, R. Aris, A. T. Bell, M. Boudart, N. Y. Chen, B. C. Gates, W. O. Haag, G. A. Somorjai, J. Wei, "Catalyst design progress and perspectives", Wiley Interscience, U.S.A. 1987, p.249
11. H. Topsøe, B. S. Clausen, J. Hyltoft, J. K. Nørskov, *ACS, Petrol. Div. Prepr.*, 38, 1993, 638.
12. H. Schulz, W. Böhringer, F. Ousmanov, P. Waller, *Fuel Proc. Tech.*, 61, 1999, 5.
13. L. L. Hegedus, R. Aris, A. T. Bell, M. Boudart, N. Y. Chen, B. C. Gates, W. O. Haag, G. A. Somorjai, J. Wei, "Catalyst design progress and perspectives", Wiley Interscience, U.S.A. 1987, p.14.
14. Y. Saih, M. Nagata, T. Funamoto, Y. Masuyama, K. Segawa, *Appl. Catal.*, 295, 2005, 11.
15. Theodore L. Brown, H. Eugene Lemay, "Química la ciencia central", 3^{era} edición, Editorial Prentice Hall, México DF 1998.

16. H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E. Massot, "Hydrotreating Catalysis: Science and Technology" Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
17. R. D. Gonzalez, T. López, R. Gómez, *Catal. Today*, 35, 1997, 293.
18. N. Y. Topsoe, H. Topsoe, *J. Catal.*, 84, 1983, 386.
19. M. Vrinat, M. Breysse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, *Catal. Lett.* 26, 1994, 25.
20. M. Daage, R. R. Chianelli, *J. Catal.* 149, 1994, 414.
21. Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.*, 207, 2002, 361.
22. Ono, Y. "In Perspectives in Catalysis"; Thomas, J. M., Zamaraev, K. I., Ed. Blackwell, London, 1992; 431.
23. Norma Nudelman, "Química sustentable", Editorial UNL, Argentina 2004, p. 244.
24. Izumi, Y., Urabe, K., Onaka, M. Zeolite, "Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions"; Kodansha/VCH: Tokyo, 1992; p 99.
25. Kazansky, L. P.; McGarvey, B. R. NMR and EPR spectroscopies and electron density distribution in polyoxoanions. *Coord. Chem. Rev.* 188, 1999, 157.
26. Hill, C. L. *Homogeneous catalysis: Controlled green oxidation Nature*, 401, 1999, 436.
27. J. M. Maestre, "Propiedades electrónicas y magnéticas en polioxometalatos de Lindquist y de Keggin", Tesis de doctorado, Universitat Rovira I Virgili, Departamento de Química, Física e Inorgánica, 2003.
28. P. Blanchard, C. Lamonier, A. Gribolva, E. Payen, *Appl. Catal.*, 322, 2007, 33.
29. P. Afanasiev, I. Bezverkhyy, *Appl. Catal.*, 322, 2007, 129.
30. M. Sadiq, A. Sahibed-dine, M. Baalala, K. Nohair, M. Bensitel, E. Payen, C. Lamonier, J. Leglise, *Phys. Chem. News*, 25, 2005, 98.
31. J. Mazurelle, C. Lamonier, C. Lancelot, E. Payen, C. Pichon, D. Guillaume, *Catal. Today*, 2007, article in press doi:10.1016/j.cattod.2007.07.008.
32. R. Psaro, S. Recchia, *Catal. Today*, 41, 1998, 139.
33. A. Suzuki, M. Tada, T. sasaki, T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal.*, 182-183, 2002, 125.
34. J. Cinibulk, P. J. Kooyman, Z. Vit, M. Zdrazil, *Catal. Lett.* 89, 2003, 147.
35. C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, *Appl. Catal.*, 197, 2000, 76.
36. C. Martin, C. Lamonier, M. Fournier, O. Mentré, V. Harlé, D. Guillaume, E. Payen, *Chem. Mater.*, 17, 2005, 4438.
37. M. Zdrazil, *Catal. Today*, 86, 2003, 151.
38. J. A. Wang, O. Novaro, X. Bokhimi, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos, *J. Phys. Chem.*, 101, 1997, 7448.

39. J. A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Mol. Catal.*, 145, 1999, 291.
40. T. Klimova, D. S. Casados, J. Ramírez, *Catal. Today*, 43, 1998, 135.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA.

CAPÍTULO II.

II.I. Caracterización fisicoquímica.

Las técnicas empleadas para la caracterización de las muestras obtenidas son útiles para estudiar la estructura, geometría, las especies involucradas en las soluciones, morfología, textura y química superficial del soporte obtenido. A continuación se mencionan las técnicas de caracterización y su utilidad para este trabajo.

II.I.1. Espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible (EDR-UV-Vis).

La espectroscopia de reflectancia difusa es comúnmente usada para determinar la simetría y el entorno de los iones metálicos de transición (níquel y molibdeno) soportados en un catalizador, y proporciona evidencia de enlaces metal-metal. [1]

Los espectros UV-Vis fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150 mm de diámetro. Como referencia de reflectancia difusa se usó el estándar Spectralón-SRS-99-010 (reflectancia del 99%); los datos de reflectancia son presentados aplicando la función de Kubelka-Munk [2]. En el caso de muestras opacas de espesor infinito se tiene que:

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

R_{∞} = Reflectancia absoluta de la muestra, la fracción de radiación incidente que es reflejada.

Se midieron todas las muestras de Níquel, Molibdeno y Níquel + Molibdeno en soluciones acuosas a diferentes pH. Se colocaron en una celda de cuarzo, tomando como blanco una muestra de agua desionizada; los espectros se obtuvieron en el dominio de longitud de onda 1100 - 200 nm, intervalo de 1nm y valores "smooth" 0, "slit" = 1nm y una velocidad de 480 nm min⁻¹.

Se tuvo la precaución que las muestra de níquel + molibdeno no se precipitaran en el momento de medir su espectro. Las muestras sólidas fueron previamente pulverizadas, homogenizadas y tamizadas, colocándose en una celda de cuarzo. Los espectros se obtuvieron en el dominio de longitud de onda 1100-200 nm, intervalo de 1 nm y valores “smooth” 0, “slit” = 2 nm y una velocidad de 480 nm min⁻¹.

II.1.2. Espectroscopia Raman.

El efecto Raman es el resultado de la interacción que se produce entre una molécula y un fotón. Si el fotón efectúa una colisión perfectamente elástica con la molécula, se dispersa sin que sus frecuencias se modifiquen. Y la radiación se emite en todas las direcciones. Por otra parte, en una colisión no elástica se intercambia energía entre la molécula y el fotón incidente. La dispersión Raman es un proceso de dos fotones, uno de los fotones se absorbe y el otro se emite, como resultado el momento angular de los fotones permanece sin cambio o se modifica por dos unidades [3].

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro GX Raman FT-IR de Perkin Elmer, equipado con láser Nd:YAG (1064 nm) y detector InGaAs. El tratamiento de las muestras secas y calcinadas previo al análisis consistió en la pulverización, homogenización y tamización de los sólidos; posteriormente se tomó una muestra de aproximadamente 0.05g, se compactó dentro del contenedor de muestra del equipo y se procuró mantener la superficie del sólido plana con el fin de obtener mejores lecturas. Para las muestras líquidas no se necesitó tratamiento previo pues se colocaron en una especie de capilar conectado a una esfera en la parte inferior ya que si se colocan en una celda de cuarzo, muestra una banda en el rango de 200 a 300cm⁻¹ y nos impide ver a las especies de molibdeno. El barrido de las muestras se realizó con potencia láser 40-300 mW entre 3600-100 cm⁻¹, con resolución de 8-4 cm⁻¹.

II.1.3 Fisisorción de nitrógeno.

La adsorción de N_2 a 77°K es la técnica más empleada para determinar la superficie del área del catalizador y caracterizar su textura porosa. Se basa en la determinación de la isoterma de adsorción, que es la gráfica del volumen de N_2 adsorbido contra la presión relativa. La forma de la isoterma depende de la textura porosa. La caracterización de nuestros sólidos se realizó con un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las muestras secas y calcinadas se pulverizaron, homogenizaron y tamizaron. Luego aproximadamente 0.5 g del material se desgasificó a 300°C por 4h.

II.1.4 Potencial – ζ .

La medición del potencial- ζ se realizó en un equipo Malvern Zeta Sizer3000. La muestra de los soportes de $MgO-Al_2O_3$ con una masa de 0.05g/L de sólido fue colocada en una disolución de KNO_3 1×10^{-2} M a diferentes pH. Para controlar los pH se emplearon soluciones de HNO_3 1:1 y de NH_4OH 1:1. Los valores de pH a los que se midieron los potenciales fueron: 1, 3, 5, 7, 9, 11.

II.1.5 Calorimetría Diferencial de Barrido DSC (*Differential Scanning Calorimeter*).

Es una técnica termo-analítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida en función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura. Cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase se necesita que fluya calor entre la muestra y la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El proceso puede ser exotérmico o endotérmico: cuando es endotérmico significa que la muestra sólida funde a líquida como resultado la absorción de calor. Cuando es un proceso exotérmico ocurre un fenómeno de cristalización.

Las muestras que se midieron en el equipo de DSC se observan en la siguiente tabla II.7 con sus respectivos pesos. La muestra de Indio usada como referencia, se corrió a

una velocidad específica de 5°C por minuto, hasta alcanzar una temperatura final de 200°C.

Tabla II.7. Muestra que se midieron en el equipo de DSC.

MUESTRA	PESO (mg)
$(\text{NH}_4)_3[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	7.6
NiMo/MgO-Al ₂ O ₃ seco 120°C	6.7
NiMo/MgO-Al ₂ O ₃ seco 200°C	7.2
NiMo/MgO-Al ₂ O ₃ calcinado 400°C	5.9
NiMo/MgO-Al ₂ O ₃ calcinado 500°C	5.9

II.II. Bibliografía

- 1 M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. of Catal.*, 119, 1989, 400.
2. A. A. Christy, O. M. Kvalheim, *Vibrational Spec.*, 9, 1995, 19.
3. Ira N. Levine, "Fisicoquímica", Quinta edición, Editorial Mc Graw Hill, Volumen 2, España 2004, 952.

CAPÍTULO III

CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPECIES Ni Y Mo EN
SOLUCIÓN.

CAPÍTULO III

III.1. Estudio espectroscópico de Ni y Mo en solución.

El tener un mejor entendimiento de los mecanismos de precipitación, es indispensable para el diseño de un mejor producto que sea más sustentable con respecto a su aplicación. Las características de los hidróxidos de níquel sintetizado por métodos químicos de precipitación están relacionadas con los parámetros del proceso de síntesis, tales como la temperatura de reacción, la concentración de la sal de níquel y el pH. Los valores del pH son el factor clave que influencia las características químicas y la estructura cristalina del hidróxido de níquel. Un ejemplo de cómo afecta el pH en este caso es la especie α -Ni(OH)₂ es sintetizada a valores de pH ≤ 9.5 y para la especie β -Ni(OH)₂ es sintetizada a un valor de pH ≥ 10.5 [1].

Por otra parte la química que trata de los cationes con un número de valencia alto como el Mo⁶⁺ es dominante por la formación de polioxometales que exhiben una estructura molecular compacta que es altamente simétrica.

La homogenización de los precursores (polioxometálicos) para los catalizadores, pueden ser controlados por el efecto del pH, en las soluciones que contiene una mezcla de polioxometales. Alrededor de las soluciones precursoras el pH, la concentración del metal y la concentración final de los iones complejados, pueden afectar la distribución de los iones, en este caso del molibdeno y níquel [2].

Con el fin de conocer las especies de Ni y Mo en solución, en este capítulo se presentan los resultados obtenidos por espectroscopía Raman y de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible sobre el efecto del pH en las diferentes soluciones acuosas de nitrato de níquel, heptamolibdato de amonio y ambos compuestos. La discusión de resultados se realizará en función de las especies predominantes a diferentes pH.

III.1.1 Especies de níquel en solución.

Se preparó una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.0348 M en agua desionizada. A la cual se le varió el pH con soluciones acuosas de hidróxido de amonio y ácido clorhídrico 1M. Los valores obtenidos se muestran en la tabla II.1.

Tabla II.1. Valores de pH de la solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.03438M.

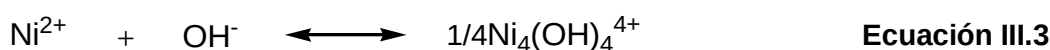
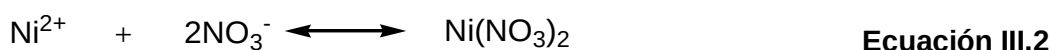
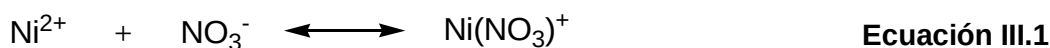
Muestra	pH	Observaciones
1	1.48	Color azul
2	6.00	Muestra inicial
3	7.30	Color verde
4	8.01	Color verde

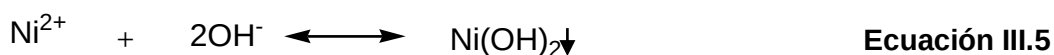
Se utilizó una solución de nitrato de potasio KNO_3 0.3956M para calibrar la banda de iones nitrato mediante la técnica de espectroscopia de absorción Ultravioleta-visible (UV-vis).

Las soluciones acuosas obtenidas se caracterizaron por espectroscopia Raman y espectroscopia de absorción UV-vis.

III.1.1.1. Espectroscopia de absorción Uv-vis del ion Ni^{2+} en solución.

En una solución acuosa de nitrato de níquel, el ión níquel puede interactuar con los dos iones nitratos y con un ión hidroxilo, y son representados con los siguientes equilibrios:





De acuerdo a los equilibrios anteriormente mencionados, Murthy y colaboradores [3] desarrollaron un modelo matemático que predice la especiación de una solución de $\text{Ni(NO}_3)_2$ 1M (figura III.1), con este diagrama propuesto, ellos mostraron cálculos de equilibrio que indicaron que existen especies de $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Ni(OH)}_2\downarrow$ a un pH mayor a 6 y que la presencia de níquel que se compleja con otras especies dependiendo de la concentración del $\text{Ni(NO}_3)_2$.

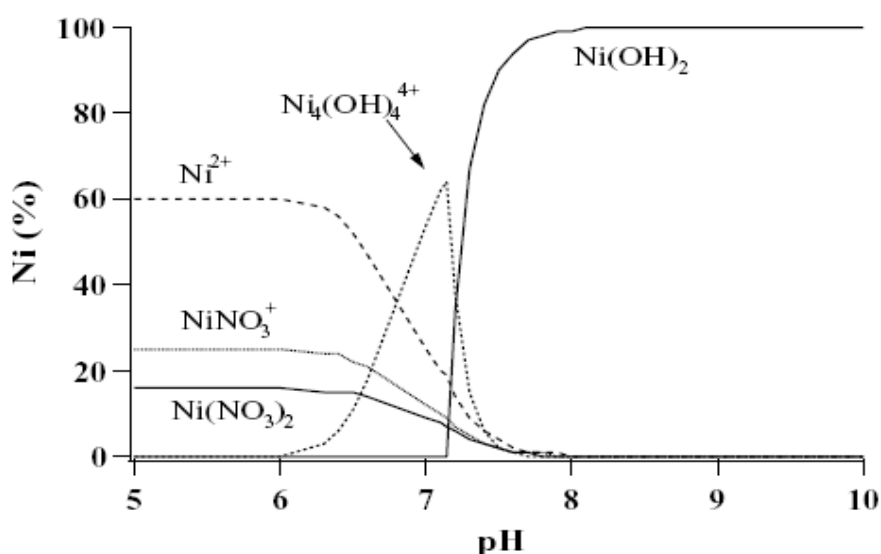


Figura III.1. Diagrama de distribución de especies, para una solución acuosa de $\text{Ni(NO}_3)_2$ 1M [3].

La figura III.1 ayuda a comprender que existe un límite en el pH cuando llegamos a un valor básico, el cual no se debe sobrepasar, para no tener una mayor cantidad de $\text{Ni(OH)}_2\downarrow$ precipitado, para la solución realizada a pH básico se llegó solo a pH de 8.01 donde tenemos muy poca cantidad de precipitado. En la solución analizada en espectroscopia Uv-Vis no se observó el precipitado.

Los espectros de absorbancia UV-Vis de las soluciones acuosas de $\text{Ni(NO}_3)_2$ fueron obtenidos en la región comprendida entre 200 -1100 nm (figuras III.2 y III.3). En la región situada entre 200 -350 nm se pueden observar las especies del ión nitrato, fue corroborado con una solución de nitrato de potasio (figura III.4) donde se pueden ver bandas similares a las que se presentan en la figura III.2, por lo que las bandas de 240

nm y 300 nm son asignadas a la especie de NO_3^- descartando la posibilidad de que se trate de alguna especie de níquel presente en la solución. Y aunque hubo variación del pH en las diferentes soluciones, las bandas del ión nitrato permanecieron constantes.

Para la región que se encuentra entre 400-1100 nm. Se asignan dos rangos uno que comprende de 620-660 nm y otro de 710-760 nm, los cuales se pueden asignar a las simetrías locales de los iones níquel en solución. Las bandas alrededor del de 620 nm y 660 nm es asignada al complejo $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$, donde el ión Ni^{2+} tiene una simetría en coordinación tetraédrica. Las bandas alrededor de 710-760 nm se asigna al ión Ni^{2+} con simetría en coordinación octaédrica $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ [4]. En cuanto a la banda que aparece aproximadamente en el rango de 400nm es asignada a la especie $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [5] donde el ion níquel presenta una simetría de coordinación octaédrica.

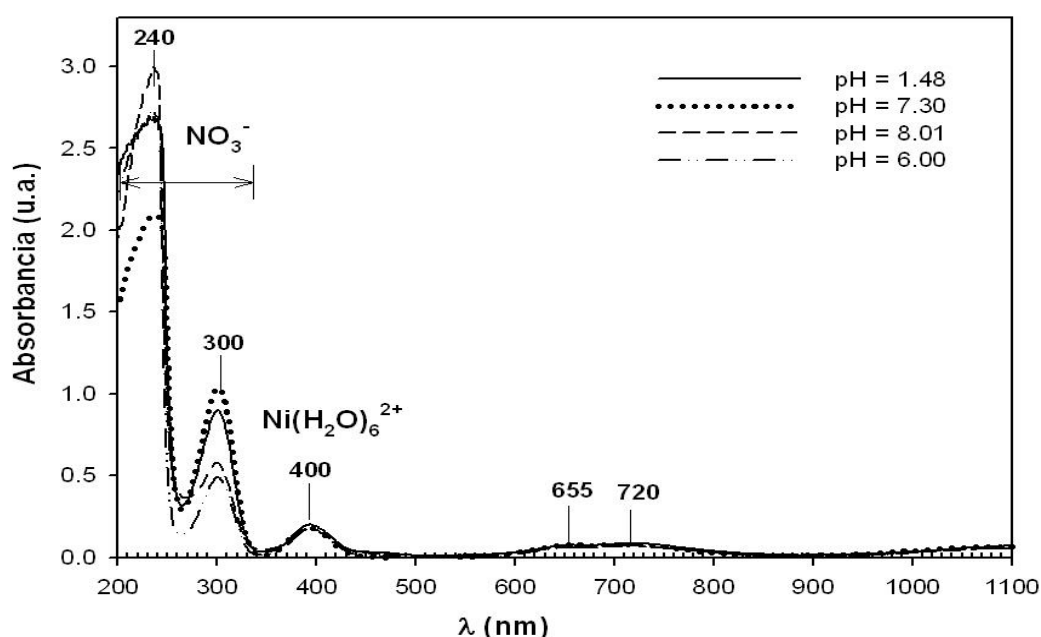


Figura III.2. Espectros de absorbancia UV-vis de las soluciones acuosas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.03438 M, como una función del pH, a $T=25^\circ\text{C}$.

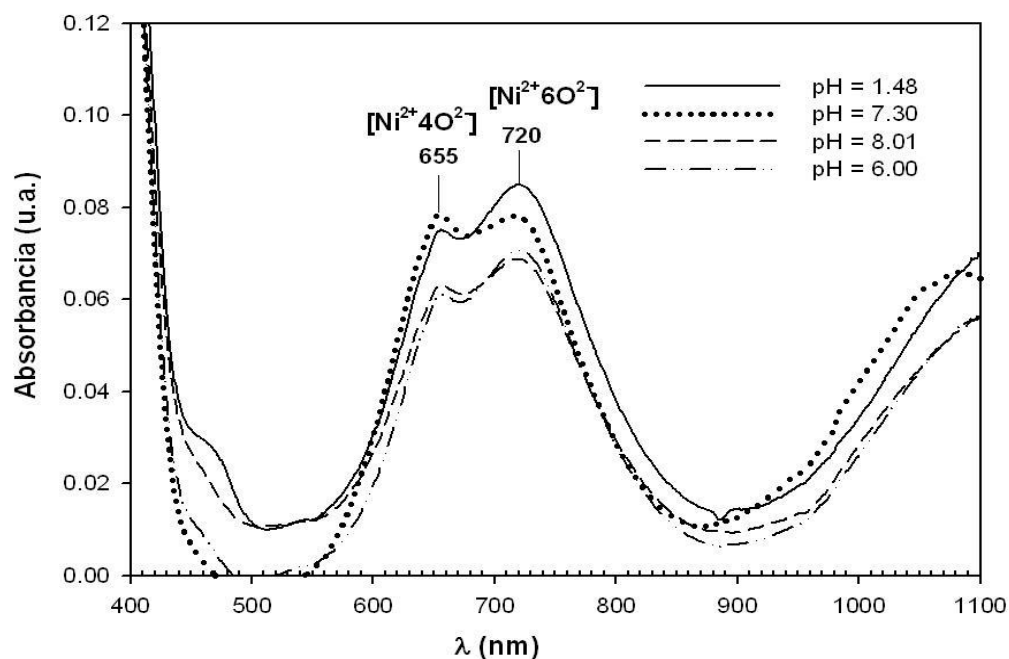


Figura III.3. Espectros de absorción UV-vis (400-1100nm) de las soluciones acuosas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.03438 M, como una función del pH, a $T=25^\circ\text{C}$.

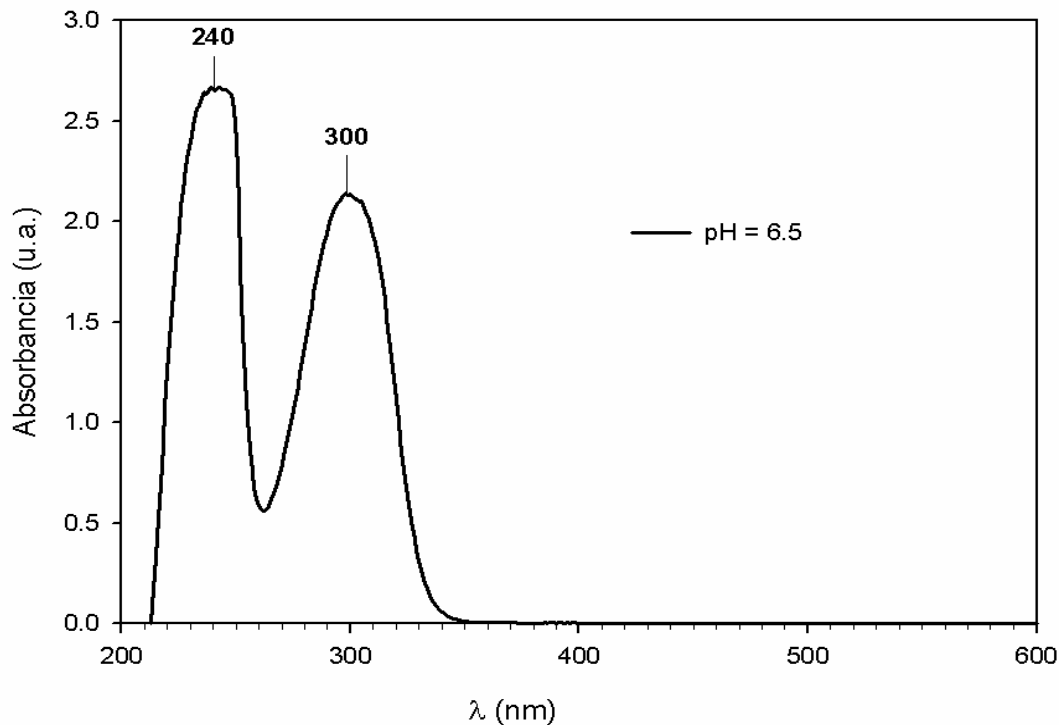


Figura III.4. Espectro de absorción UV-vis (200-600nm) de la solución acuosa de nitrato de potasio 0.03956 M, pH=6.5, a $T=25^\circ\text{C}$.

En todas las soluciones de nitrato de níquel a las cuales se les varió el pH, muestran ambas especies tanto octaédricas como tetraédricas.

En el caso de las soluciones a pH=8.01, 6.00 (solución inicial) y 1.48 se observa el predominio del complejo $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$, el ion Ni^{2+} con simetría en coordinación octaédrica, la especie de ion Ni^{2+} con simetría en coordinación tetraédrica, muestra una banda de menor intensidad. Para el caso donde la solución acuosa tiene un pH=7.30 se encuentran las especies de los iones Ni^{2+} tanto octaédrica como tetraédrica en una proporción muy similar, solo se observa una pequeña diferencia de intensidad.

III.I.1.2. Espectroscopia Raman del ion Ni^{2+} en solución.

Si bien estudios recientes acerca de la cuantificación de los efectos de la temperatura, y concentración de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sobre la constante de complejación, dieron como evidencia que la caracterización de las especies de níquel por medio de espectroscopia Raman no pueden ser reportadas directamente. J. C. Carter y colaboradores [6] han identificado la existencia de un modo de vibración polarizado a 490 cm^{-1} en el espectro Raman de una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 1M, la cual es atribuida a la especie de $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$. También encontraron tres vibraciones fundamentales amplias, simétricas y asimétricas a 3000 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} . Estas bandas son características de las soluciones acuosas, debido a los puentes de hidrogeno que presenta el agua [6] y se atribuyen a el agua.

La figura III.5 muestra el espectro Raman ($100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) para la solución de nitrato de níquel 0.03438 M en función del pH, muestras bandas a 1045 cm^{-1} que pertenecen al ion nitrato NO_3^- y está presente en los tres cambios de pH [7]. El dominio de 100 a 450 cm^{-1} , es ocasionado por el cuarzo de las celdas que se emplearon para realizar el estudio de Raman son de dicho material, entre mayor es la potencia del laser, la interferencia del cuarzo abarca un mayor intervalo. Lo que impide ver la existencia de la especie de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en Raman ubicada a 400 cm^{-1} .

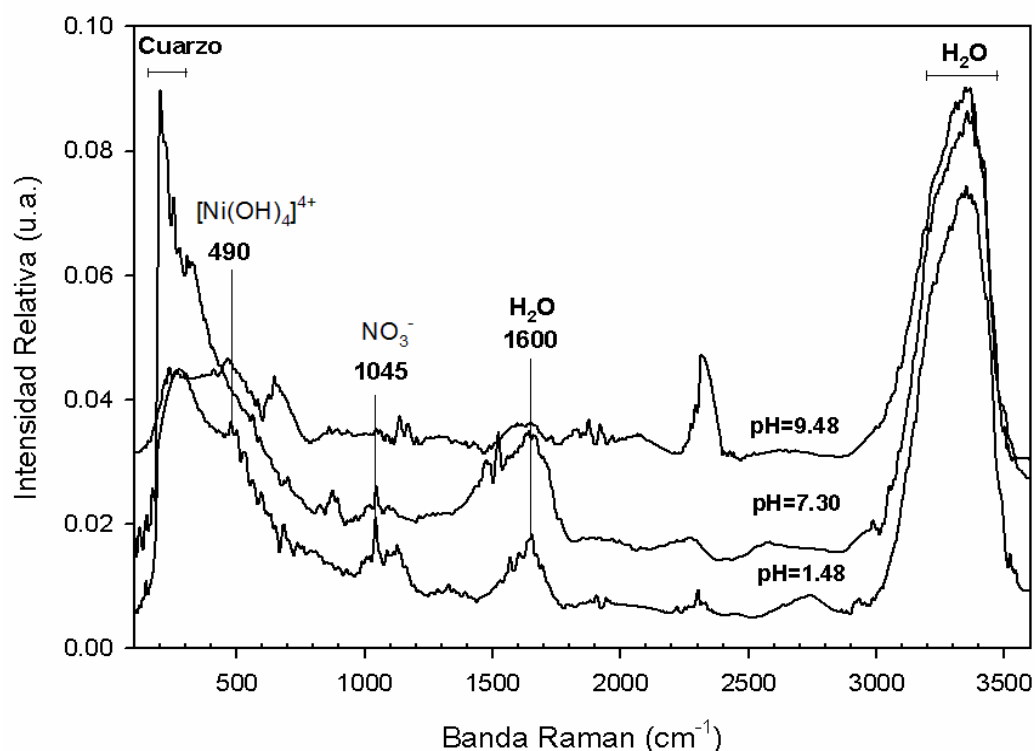


Figura III.12. Espectros Raman de las soluciones acuosas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.03438 M, como una función del pH, a $T=25^\circ\text{C}$.

II.1.2. Especies de molibdeno en solución.

Con la finalidad de conocer el comportamiento de los iones de molibdeno se preparo una solución 8.25×10^{-6} M de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada. A partir de esta concentración realizaron variaciones del pH, las soluciones acuosas evaluadas se muestran en la tabla II.2. El pH se modifico con hidróxido de amonio NH_4OH y ácido clorhídrico HCl 1M.

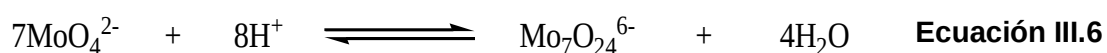
Tabla II.2. Valores de pH de la solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 8.25×10^{-6} M

Muestra	pH	Observaciones
1	1.72	
2	5.27	Muestra inicial
3	7.68	
4	10.04	

III.1.2.1. Espectroscopia de absorbancia Uv-visible del ion Mo^{6+} en solución.

Bajo condiciones ambientales las estructuras superficiales del óxido de molibdeno están controladas por el pH y en una solución acuosa a diferentes pH pueden estar las siguientes especies de molibdeno: MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ [8].

H. Jezlorowski y colaboradores [9] proponen el siguiente equilibrio para las especies de molibdeno a pH 6 y 11:



Donde a pH=6 se encuentra la especie aniónica de heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) con una simetría de coordinación octaédrica y para pH=11 la especie predominante es el ion molibdeno MoO_4^{2-} con una simetría de coordinación tetraédrica [9].

Israeli [10], Bartecki y colaboradores [11] reportaron los siguientes datos de espectroscopia absorbancia Uv-vis (tabla III.3), con respecto a las especies de molibdeno en solución.

Tabla III.3. Bandas de la espectroscopia Uv-vis características en las especies de molibdeno.

Especie	Coordinación	Bandas (nm)	Referencia
pH=9 (MoO_4) ²⁻	Tetraédrica	210 y 230	10
pH=11 (MoO_4) ²⁻	Tetraédrica	206, 210, 220 y 230	11, 12
$\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-----	375	13
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Octaédrica	225, 275 y 300	14

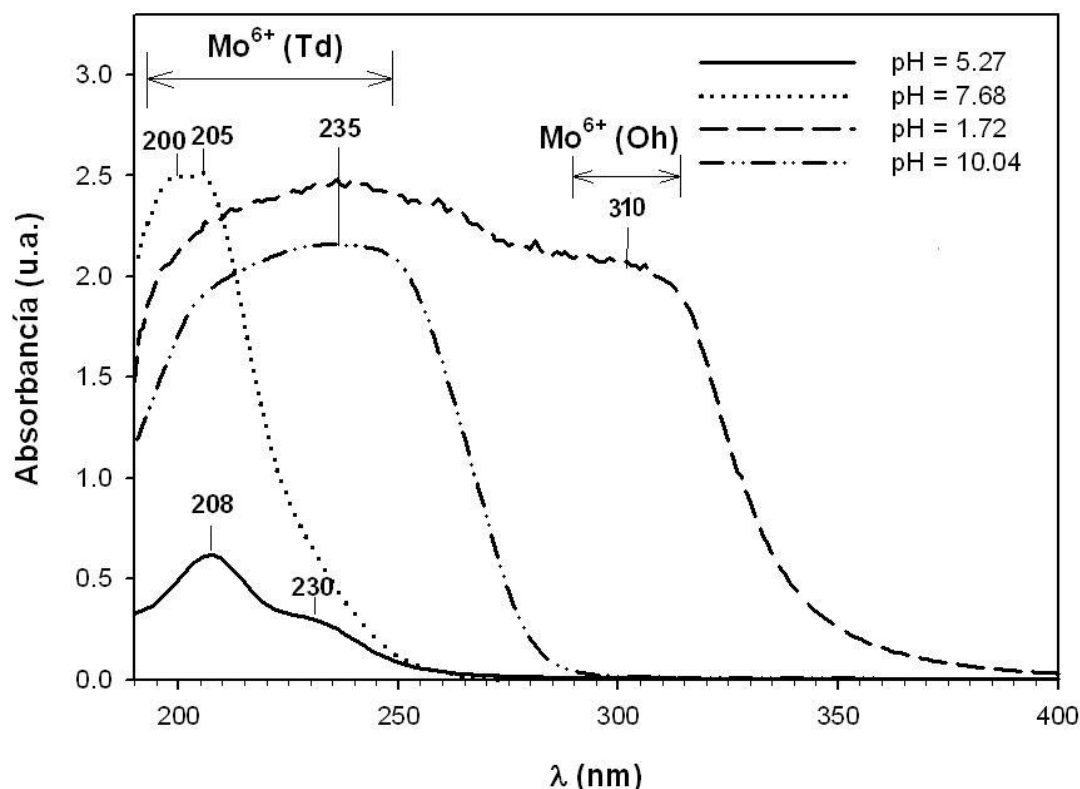


Figura III.6. Espectros de absorbancia UV-vis (200-400nm) de las soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 8.25×10^{-6} M, como una función del pH, a $T=25$ °C.

El espectro de absorbancia para la especie de Molibdeno es comprendido entre 200-1100 nm, se muestra en la figura III.6. Podemos observar bandas de las especies molibdeno con simetría de coordinación tetraédrica (MoO_4^{2-}) a 200, 205, 208, 230 y 235 nm. Mientras que la banda que pertenece a la especie de molibdeno con simetría de coordinación octaédrica ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) se observa en 301 nm.

Para la solución acuosa de con un valor de $\text{pH}=1.72$ podemos observar bandas a 235 nm que pertenecen a la especie de MoO_4^{2-} con simetría de coordinación tetraédrica para el ion Mo, y una banda a 310 nm que pertenece a la especie de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ con una simetría de coordinación octaédrica para el ion Mo. De acuerdo a la reacción planteada por H. Jezlorowski y colaboradores [9], esperaríamos tener solo a la especie de Mo con una simetría octaédrica, pero de acuerdo al diagrama de distribución de especies (figura III.7) [2], corroboramos que tenemos la presencia de ambas especies

a este pH, recordemos que el efecto de la concentración y el pH son factores que influyen en el predominio de las especies.

Para las soluciones acuosas con una valor de pH=5.27 (solución inicial), 7.68 y 10.04, se observan la especie de MoO_4^{2-} con una simetría de coordinación tetraédrica para el ion Mo^{6+} , esto es de acuerdo al diagrama de predominio de la especie de molibdeno (figura III.7), ya que la concentración de molibdeno es muy baja.

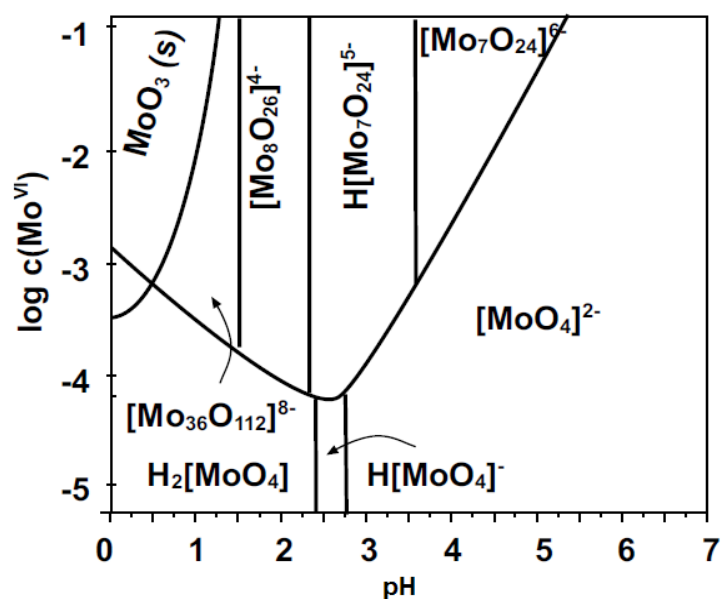


Figura III.7. Diagrama de predominio de la especie de molibdeno en solución acuosa [2].

III.1.2.2. Espectroscopía Raman del ion Mo^{6+} en solución.

Los iones de molibdeno son conocidos como heteropolianiones cuando se encuentran en solución acuosa, el estado de agregación de la soluciones depende del pH y de la concentración de molibdeno [8].

Varios autores caracterizaron polioxomolibdatos en una solución acuosa por espectroscopía Raman. Himeno [15] identificó seis y Griffith [16] cuatro diferentes isopolioxomolibdatos en una solución acuosa. Los resultados de Himeno son resumidos en la tabla III.4.

Tabla III.4. Especies de varios isopolioxomolibdatos en solución acuosa, en función al pH 0.5M [2].

Polioxomolibdato	Rango de pH
$[\text{MoO}_4]^{2-}$	14-7.5
$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	5.8-3.5
$[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$	4.4-2.9
$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$	2.8-1.9
$[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$	1.6-0.6

La concentración de especies MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ en solución depende del pH. La figura III.8 muestra los espectros Raman ($1300\text{-}100\text{ cm}^{-1}$) de las soluciones en función del pH de la solución.

El espectro Raman de la solución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado a $\text{pH}=9.05$ muestra bandas Raman, en orden descendente de intensidad, a 900 , 300 y 260 cm^{-1} , las cuales se asocian a especies aisladas de óxido de molibdeno con simetría de coordinación tetraédrica MoO_4^{2-} .

El espectro Raman de la solución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado a $\text{pH}=5.00$ muestra bandas Raman a 940 , 260 y 210 cm^{-1} , las cuales pueden atribuirse al ión $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, en donde el molibdeno posee una simetría de coordinación octaédrica. Y la banda a 1000 cm^{-1} es asignada a la especie MoO_3 , por último las bandas a 900 cm^{-1} es asignada a la especie de MoO_4^{2-} .

El espectro Raman de la solución de heptamolibdato de amonia tetrahidratado a $\text{pH}=2.19$ muestra bandas Raman 900 , 300 , 210 cm^{-1} , las cuales pueden atribuirse al ión $\text{H}(\text{MoO}_4^{2-})$.

Las regiones en las que se localizan las bandas permiten conocer los modos de vibración de los enlaces molibdeno-oxígeno. Las bandas Raman en las regiones entre $890\text{-}1000$ y $830\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a los modos de vibración simétrica y

asimétrica del enlace terminal de Mo=O, respectivamente. Las bandas a ~ 560 y 210 cm^{-1} son asignadas los modos de estiramiento simétrico Mo-O-Mo y deformación de Mo-O-Mo, respectivamente.

Las muestras se analizaron con una intensidad de láser menor a 300mW ya que a mayor intensidad el cuarzo de la celda en donde se midieron las muestras interfiere en el rango que comprende de 100 cm^{-1} a 300 cm^{-1} , lo cual no permite observar correctamente las bandas del ion molibdeno.

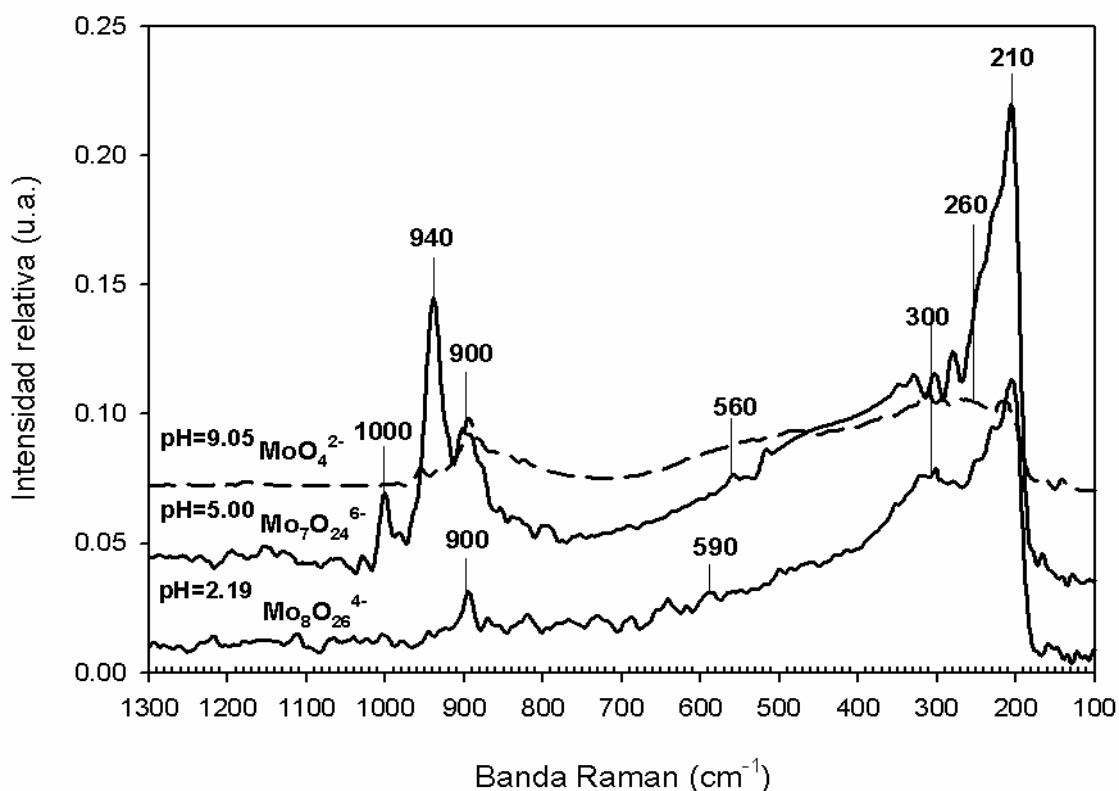


Figura III.8. Espectros Raman de las soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $8.25 \times 10^{-6} \text{ M}$, como una función del pH, a $T=25^\circ \text{C}$.

II.1.3 Especies de níquel y molibdeno en solución.

Se preparó una solución acuosa de Ni-Mo con una relación molar Ni/(Ni+Mo) de 0.3, se le agregó 0.14565 gramos de heptamolibdato de amonio tetrahidratado más 0.1028 gramos de nitrato de níquel hexahidratado en 12 ml de agua desionizada. Se vario el pH: ácido, neutro y básico (tabla II.5). El pH se modifico con hidróxido de amonio NH_4OH y ácido clorhídrico HCl 1M.

Tabla II.5. Valores de pH de la solución acuosa de Níquel Molibdeno con una relación molar Ni/(Ni+Mo)= 0.3.

Muestra	pH	Observaciones
1	2.06	Presenta color verde
2	4.58	Muestra inicial
3	6.07	
4	9.00	Presenta color azul

III.1.3.1. Espectroscopia de absorbancia Uv-visible del ion Ni^{2+} + Mo^{6+} en solución.

De acuerdo a los datos ya mencionados para las soluciones acuosas de nitrato de níquel y heptamolibdato de amonio, las cuales en primer lugar fueron caracterizadas por separado, con el fin de ver que especies predominan a diferentes valores de pH. Para poder ver si hay una interacción cuando ambas especies se encuentran juntas, se realizó una solución con un fracción molar $X=0.3$ (Ni/Ni+Mo), donde se modificó el pH.

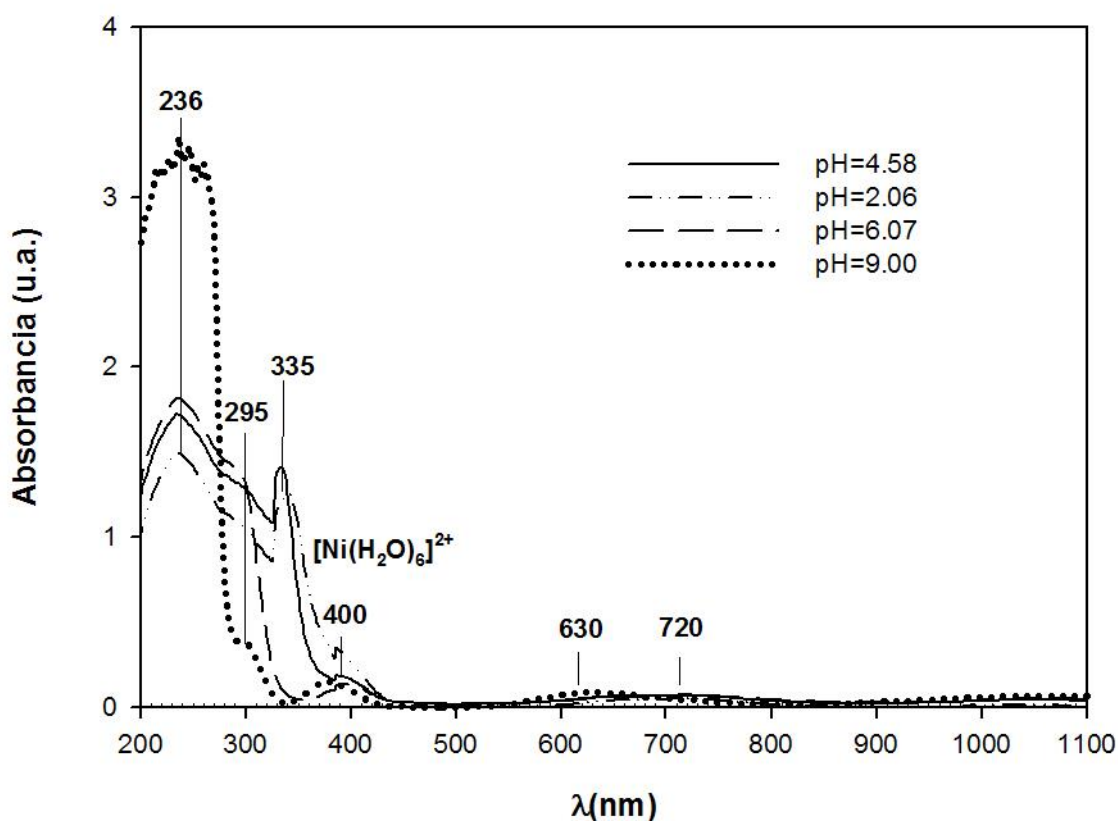


Figura III.9. Espectros de absorción UV-vis de las soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($X=0.03$ ($\text{Ni}/\text{Ni}+\text{Mo}$))), como una función del pH, a $T=25^\circ\text{C}$.

El espectro de absorción Uv-vis de las soluciones de nitrato de níquel + heptamolibdato de amonio fueron obtenidos entre la región comprendida entre 200-1100 nm (figuras III.9 y III.10). En la región situada entre 200-400 nm que corresponde al ion de molibdeno, se esperaba que se observaran tanto el ion con simetría octaédrica y tetraédrica, pero se tiene una traslape con las bandas del ion nitrato las cuales se compararon con la figura III.4 donde se tienen bandas en 240 nm y 300 nm, con lo que podemos descartar las bandas a 236 y 300 nm, que no se pueden asignar correctamente a la especie de molibdeno.

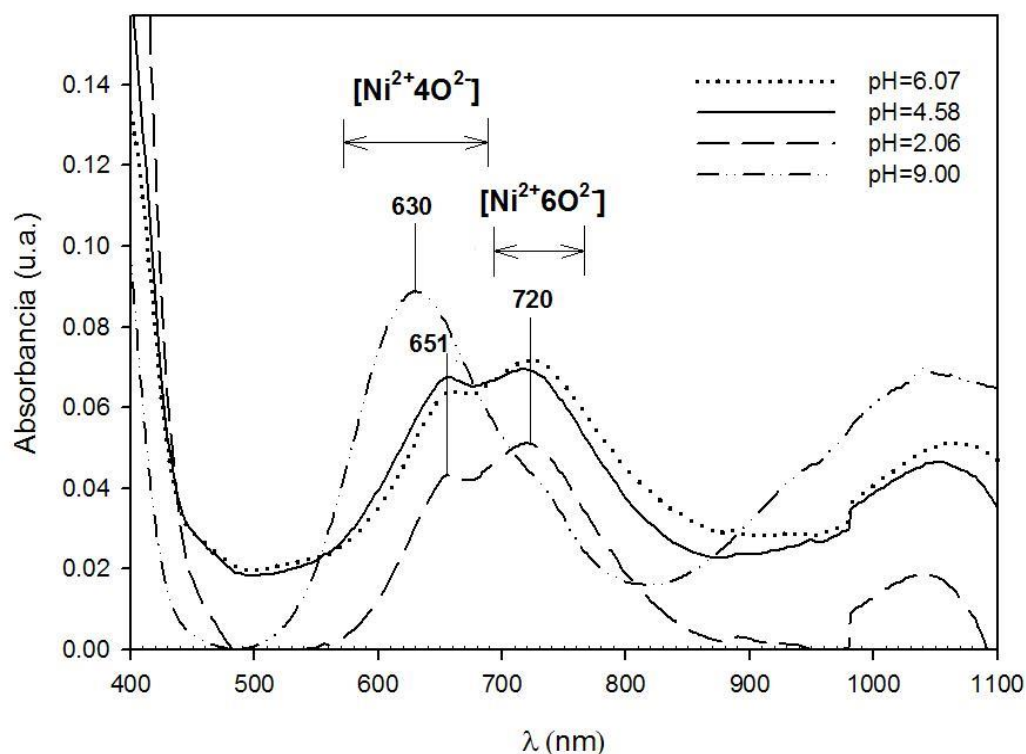


Figura III.10. Espectros de absorbancia UV-vis (400-1100 nm) de las soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($X=0.03$ (Ni/Ni+Mo)), como una función del pH, a $T=25^\circ\text{C}$

La figura III.10 pertenece al espectro de absorbancia Uv-Vis de 400 a 1100 nm. Se asignan dos rangos uno que comprende de 620-660 nm y otro de 710-760 nm, los cuales se pueden asignar a las simetrías locales de los iones níquel en solución. Las bandas a 630 y 651 nm son atribuidas al complejo $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$, donde el ión Ni^{2+} tiene una simetría en coordinación tetraédrica. La banda a 720 nm es atribuida al ión Ni^{2+} con simetría en coordinación octaédrica $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ [4].

Para el espectro de absorbancia Uv-vis de la soluciones que tiene un valor de pH=2.06 y 6.07, observamos la presencia de las dos especies de níquel (Td y Oh). Donde la banda que pertenece a la especie octaédrica es de mayor intensidad, lo que nos indica que es la especie que se encuentra predominando en la solución acuosa.

Para el espectro de absorbancia Uv-vis de la solución que tiene un valor de pH=4.58 (solución inicial), presenta la especie $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ (Td), y la especie de $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ (Oh),

Estas dos bandas se encuentran en una misma intensidad, por lo que podemos decir que ambas especies se encuentran en un equilibrio en la solución.

Para el espectro de absorbancia Uv-vis de la solución que tiene un valor de pH=9.00, solo tenemos la presencia de una banda muy intensa a 630 nm, que indica la presencia de la especie $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$, el ion níquel con simetría de coordinación tetraédrica.

III.1.3.2. Espectroscopia Raman del ion Ni^{2+} + ion Mo^{6+} en solución, $X=0.3$ (Ni/Ni+Mo).

La concentración de especies MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ en solución depende del pH. La figura III.11 muestra los espectros Raman ($1300\text{-}100\text{ cm}^{-1}$) de las soluciones en función del pH de la solución. Los tres espectros muestran una banda a 1045 cm^{-1} , que corresponde a los iones NO_3^- provenientes de la sal de níquel [18].

El espectro Raman de la solución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado a pH= 9.06 muestra bandas Raman, en orden descendente de intensidad, a 900, 310, 240 y 200 cm^{-1} , las cuales se asocian a especies aisladas de óxido de molibdeno con simetría de coordinación tetraédrica MoO_4^{2-} . El espectro Raman de la solución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado a pH= 7.05 muestra bandas Raman 900, 600, 362 y 310 cm^{-1} , las cuales pueden atribuirse al ión MoO_4^{2-} , en donde el molibdeno posee una simetría de coordinación octaédrica. La banda que se encuentra a 500 cm^{-1} pertenece a la especie de $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$, el ion Ni con una simetría de coordinación tetraédrica. El espectro Raman de la solución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado a pH= 2.02 muestra bandas Raman 950, 925, 575 y 220 cm^{-1} , las cuales pueden atribuirse al ión $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, en donde el molibdeno posee una simetría de coordinación octaédrica.

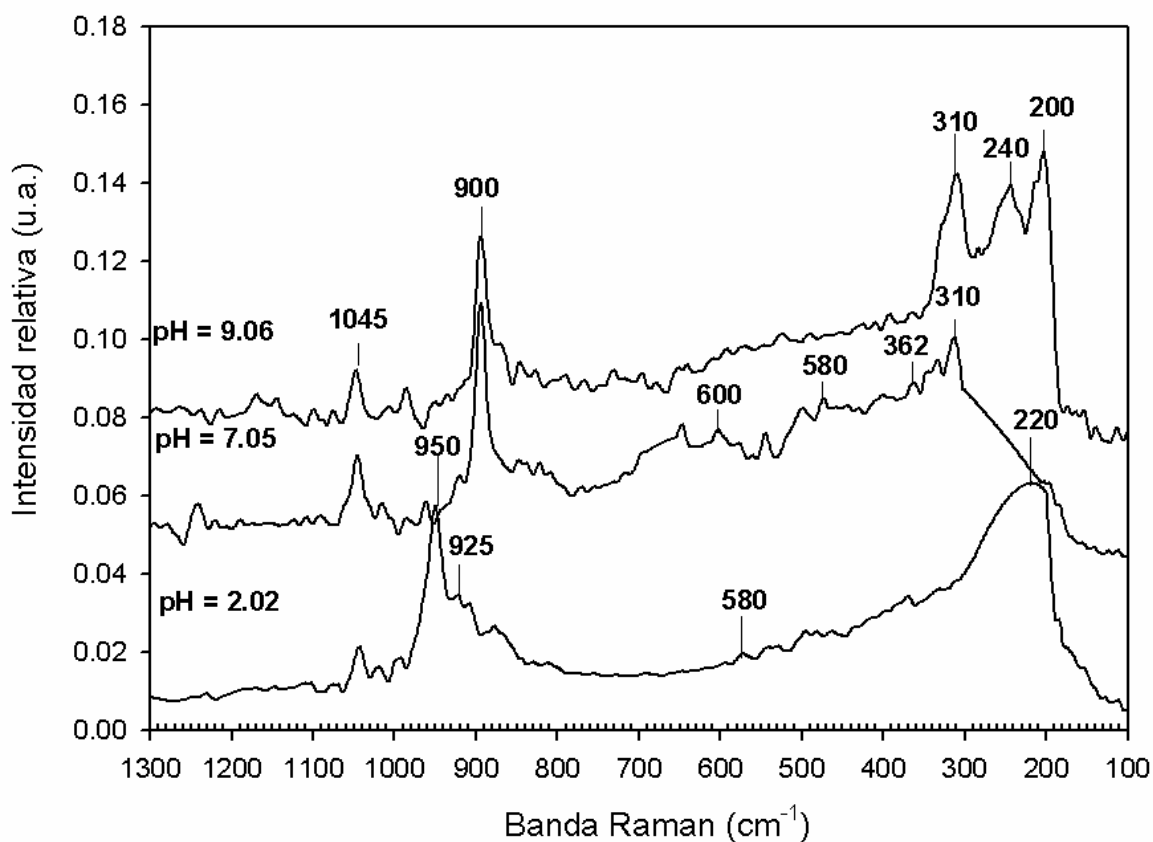


Figura III.11. Espectro Raman de las soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($X=0.03$ (Ni/Ni+Mo)), como una función del pH, a $T=25^\circ\text{C}$

La tabla III.6 muestra un resumen de los resultados obtenidos a partir de la espectroscopía de absorbanza UV-Visible. La ERD-UV-Vis permitió conocer las especies de Ni presentes en los catalizadores, así como su simetría, de igual forma para la especie de Mo.

Tabla III.6. Principales resultados de espectroscopia de absorción UV-Visible de las soluciones de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Solución	Espectroscopia de absorción UV-visible.			
	Especie de Mo	Simetría	Especie de Ni	Simetría
Solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 8.25×10^{-6} M				
Mo pH=1.72	MoO_4^{2-}	Td	NPB	NPB
	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	Oh		
Mo pH=5.27	MoO_4^{2-}	Td	NPB	NPB
Mo pH=6.58	MoO_4^{2-}	Td	NPB	NPB
Mo pH=10.04	MoO_4^{2-}	Td	NPB	NPB
Solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.03438 M				
Ni pH=1.48	NPB	NPB	$(\text{NiO}_4)^{6-}$ Y $\Delta (\text{NiO}_6)^{10-}$	Td Y Oh
Ni pH=6.00	NPB	NPB	$(\text{NiO}_4)^{6-}$ Y $\Delta (\text{NiO}_6)^{10-}$	Td Y Oh
Ni pH=7.30	NPB	NPB	$(\text{NiO}_4)^{6-}$ Y $(\text{NiO}_6)^{10-}$	Td Y Oh
Ni pH=8.01	NPB	NPB	$(\text{NiO}_4)^{6-}$ Y $\Delta (\text{NiO}_6)^{10-}$	Td Y Oh
Solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ X=0.3 (Ni/Ni+Mo)				
NiMo pH=2.06	NPB	NPB	$(\text{NiO}_4)^{6-}$	Td
			$\Delta (\text{NiO}_6)^{10-}$	Oh
NiMo pH=4.58	NPB	NPB	$(\text{NiO}_4)^{6-}$	Td
			$(\text{NiO}_6)^{10-}$	Oh
NiMo pH=6.07	NPB	NPB	$(\text{NiO}_4)^{6-}$	Td
			$\Delta (\text{NiO}_6)^{10-}$	Oh
NiMo pH=9.00	NPB	NPB	$(\text{NiO}_4)^{6-}$	Td

Δ = La especie da una banda muy intensa.

NPB = No presentaron bandas que demostraran su presencia en la solución acuosa, ya que no se encontraba presente ion fue empleado en la solución.

En la tabla III.6, se puede observar que el ion de Mo cuando se encuentra solo en la solución favorece la formación de $\text{Mo}_7\text{O}_6^{24-}$ al variar el pH, mientras que el ion de Ni solo en solución tiende a tener ambas simetrías tanto octaédrica como tetraédrica. Y al tener en solución estos dos iones no podemos ver un cambio en las simetrías para el ion de Mo ya que se encuentra el ion nitrato traslapándose con las bandas del ion Mo, pero para el ion níquel se puede observar que al tener un aumento de pH tenemos como especie predominante al ion níquel con simetría de coordinación tetraédrica.

La tabla III.7 muestra un resumen de los resultados obtenidos a partir de la espectroscopia Raman. La cual permitió conocer las especies existentes a cada pH en el que se manejaron las soluciones, así como conocer la simetría de las especies de Mo.

Tabla III.7. Principales resultados de espectroscopía Raman de las soluciones de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Solución	Espectroscopia Raman			
	Especie de Mo	Simetría	Especie de Ni	Simetría
Solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 8.25×10^{-6} M				
Mo pH=2.19	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	Oh	NPB	NPB
Mo pH=5.00	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	Oh	NPB	NPB
Mo pH=9.05	MoO_4^{2-}	Td	NPB	NPB
Solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.03438 M				
Ni pH=6.00	NPB	NPB	$\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$	Td
Ni pH=7.30	NPB	NPB	NPE	NPE
Ni pH=8.01	NPB	NPB	$\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$	Td
Solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ X=0.3 (Ni/Ni+Mo)				
NiMo pH=2.02	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	Oh	NPE	NPE
NiMo pH=7.05	MoO_4^{2-}	Td	$\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$	Td
NiMo pH=9.06	MoO_4^{2-}	Td	NPE	NPE

NPE = No se encuentra presente en el Espectro Raman, ya que es muy difícil identificarlo, por este método.

NPB = No presentaron bandas que demostraran su presencia en la solución acuosa, ya que no se encontraba presente ion fue empleado en la solución.

En tabla III.7, se pueden observar el ion de Mo en solución acuosa, que tiene una a pH menores que 8 se encuentra la especie octaédrica, y un mayor pH predomina el ion con simetría de coordinación tetraédrica. Mientras que para cuando tenemos solo al ion Ni en solución solo podemos observar el tetrámero $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ y el ion nitrato, por lo que al tener a los dos iones juntos no podemos saber con exactitud si estos se encuentran interactuando entre si, lo único que podemos observar es la simetría de coordinación para el ion de Mo.

III.II Conclusiones Parciales

- El ion de Mo en una solución acuosa, solo se puede caracterizar con una mayor precisión por medio de la espectroscopia Raman ya que al tener juntos el ion Mo y Ni, interfiere el ion nitrato que proviene de la sal de níquel.
- Para el ion Ni en una solución acuosa solo podemos ver con mayor exactitud los resultados por medio de espectroscopia de absorbancia Uv-visible, teniendo como resultado que las especies tetraédricas y octaédricas se encuentran en los diferentes valores de pH; solo cambia la intensidad de las bandas, lo que permite reportar que una especie se encuentra en mayor proporción que la otra. La espectroscopia Raman solo predijo que teníamos una especie más de Ni que es un tetrámero alrededor de 490 cm^{-1} .
- Cuando tenemos los dos iones tanto de Mo y Ni interactuando en una misma solución acuosa, podemos observar cambios significativos: para el ion de Ni su entorno cambio en la solución que tiene un pH=9.00, ya que solo presentó una banda de la especie tetraédrica, desapareciendo la banda octaédrica que se presentaba en la solución donde se encontraba solo. Mientras que el ion de Mo las bandas correspondientes a las especies octaédricas si pudieron ser asignadas en valores de 340 y 335 nm.

III.III Bibliografía

1. C. Coudum, F. Grillon, J. F. Hochepped, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng.*, 280, 2006, 23.
2. Von Martin Dieterle, Tesis de Doctorado "In situ Resonance Raman Studies of Molybdenum Oxido Based Selective Oxidation Catalysts" Departameny of inorganic Chemistry, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faraday weg 4-6, D-14195, Berlin Germany, 2001.
3. M. Murthy, G. S. Nagarajan, J. W. Weidner, J W. Van Zee, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1996, 2319.
4. G. L. Hernández, E. L. Ascencio, A. G. Lara, *Rev. Mex. Ing. Quím.*, 5, 2006, 311.
5. C. Lepetti, M. Che, *J. Phys. Chem.*, 100, 1996, 3137.
6. J. Ch. Carter, P. K. Khulbe, J. Gray, J. W. Van Zee, S. M. Angel, *Anal. Chim.*, 514, 2004, 241.
7. A. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy, Studies in phys". Theoretical Chem., 33; 2nd edition, Ed. Elsevier: Amsterdam, 1984, p.507
8. Hangchun Hu, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem*, 99, 1995, 10897.
9. H. Jezlorowski, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.*, 83, 1979, 1166.
10. Israeli, Y. J. *Bull Soc. Chim, Fr*, 1964, 2692.
11. A. Bartecki, D. Dembicka, *Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, 2907.
12. A. Iannibello, S. Marengo, P. Tittarelli, G. Morelli, A. Zecchina, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 80*, 1984, 2209.
13. P. C. H. Mitchell, F. Trifiro, *J. Chem. Soc. A.*, 1970, 2730.
14. J. H. Ashely, P. C. H. Mitchelli, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 2821.
15. S. Himeno, H. Niiya, T. Ueda, *Bull. J. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 1997, 631.
16. W. P. Griffith, P. J. B. Lesnia K., *J. Chem. Soc.*, (A), 1969, 1066.
17. M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. of Catal.*, 119, 1989, 400.

CAPÍTULO IV

POLIOXOMETALATO DE NiMo.

CAPÍTULO IV

IV.I. Preparación del heteropolioxomolibdato de tipo Anderson $((\text{NH}_4)_3[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O})$.

El heteropolioxomolibdato de Anderson $(\text{NH}_4)_3[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (también nombrado NiMo_6Am) fue obtenido por medio de precipitación de una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y peróxido de hidrógeno, variando el pH de acuerdo al método reportado en la literatura [1,2]. La metodología empleada en este trabajo se explica detalladamente a continuación.

IV.I.1 Método de síntesis del heteropolioxomolibdato de Anderson con H_2O_2 .

Se efectuaron los cálculos correspondientes para la obtención de 2 gramos de NiMo_6Am mezclando 0.5674 gramos de nitrato de níquel hexahidratado y 1.9859 gramos de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 20 ml de agua desionizada.

Los cambios del pH, con el método “swing”: la solución inicial tiene un $\text{pH}=4.5$, se sube a un pH básico aproximado a 10 (con NH_4OH 1M) para después disminuirlo a un pH ácido aproximadamente a 1 (con HNO_3 1M) y repitiendo cuatro veces. Finalmente se adicionaron 10 ml de peróxido de hidrógeno H_2O_2 al 18% y el resultado fue un precipitado amarillo. Esta última solución a un $\text{pH}=6.00$ se dejó evaporar a una temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ hasta la obtención de los cristales deseados los cuales se lavaron y filtraron al vacío.

IV.I.1.1 Lavado de los cristales del $(\text{NH}_4)_3[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Antes de efectuar el lavado correspondiente se probaron algunos disolventes, para ver la solubilidad del NiMo_6Am que se muestran en la tabla II.1 y tener un mejor resultado en el lavado.

Tabla II.1. Características de la purificación de la especie NiMo₆Am.

Reactivos	Resultado
1-Propanol + NiMo ₆ Am	No se disuelve
THF + NiMo ₆ Am	No se disuelve
Metanol + NiMo ₆ Am	Se disuelve parcialmente
Agua desionizada + NiMo ₆ Am	Se disuelve parcialmente

Tomando en cuenta la solubilidad parcial del compuesto se emplea agua desionizada para disolver NiMo₆Am, luego se filtró al vacío lavando con 5ml de metanol y 20ml de agua desionizada, como resultado se obtuvieron cristales amarillos. El residuo líquido de color verde del filtrado se evaporó a 60°C.

Nota.- El NiMo₆Am-1a pertenece a los cristales del lavado; el NiMo₆Am-1b pertenece a los cristales obtenidos por evaporación del residuo líquido del filtrado.

IV.1.1.2. Espectroscopía Raman del heteropolioxomolibdato de Anderson con H₂O₂.

La figura IV.1 muestra el espectro Raman del heteropolioxomolibdato de Anderson tanto para los cristales obtenidos después del lavado NiMo₆Am-1a. Como para los cristales obtenidos de evaporar el filtrado NiMo₆Am-1b.

Para ambos espectros tenemos bandas en común como son las siguientes: para los iones molibdenos se tienen las siguientes bandas: las bandas observadas a 970 cm⁻¹ [3] y 220 cm⁻¹ [4] son asignadas a la especie de Mo₈O₂₆⁴⁻, la banda a 890 cm⁻¹ corresponde al óxido de molibdeno MoO₃ [5], y la banda a 900 y 250 cm⁻¹ es característica de la especie MoO₄²⁻ [3]. La especie de Mo₈O₂₆⁴⁻ presentan un simetría de coordinación octaédrica y la especie MoO₄²⁻ presenta una simetría de coordinación tetraédrica.

Las regiones en las que se encuentran las bandas permiten conocer los modos de vibración de los enlaces molibdeno-oxígeno. Las bandas Raman en las regiones entre 890 cm^{-1} – 1000 cm^{-1} y 830 cm^{-1} - 970 cm^{-1} son atribuidas a los modos de vibración simétrica y asimétrica del enlace Terminal Mo=O, respectivamente. Las bandas a $\sim 560\text{ cm}^{-1}$ y 210 cm^{-1} son asignadas los modos de estiramiento simétrico Mo-O-Mo y deformación de Mo-O-Mo, respectivamente [6]. En el espectro podemos observar que tenemos modos de vibración terminales para las especies de MoO_3 y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ que se encuentran en el rango ya antes mencionado. Mientras que la deformación de los enlaces Mo-O-Mo, no se puede observar claramente ya que la banda a 220 cm^{-1} se podría traslapar.

Para los iones de níquel se tiene presentes las siguientes bandas: a 680 cm^{-1} es asignada a la especie de NiO [7], la banda a 490 cm^{-1} pertenece a la especie del ion Ni^{2+} complejoado $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ con una simetría de coordinación tetraédrica, mientras que la banda observada a 390 cm^{-1} se asigna al ion de Ni^{2+} del complejo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ con una simetría de coordinación octaédrica. Carter y colaboradores [8] reportaron que la presencia de estas especies del ion níquel tetraédricas en el espectro Raman solo se pueden observar a pH=6.10 y 6.31, mientras que para el ion níquel con simetría octaédrica pueden observarse en un rango de pH=5.81 a 6.31. Por lo que podemos decir que al momento de obtener nuestros cristales, la solución final se encontraba a un pH aproximado de 6.00, esto es por la existencia de las especie de níquel, ya que el ión níquel es muy difícil de visualizar en la espectroscopia Raman.

Para el espectro NiMo₆Am-1b, tenemos dos bandas más las cuales se encuentran a 815 cm^{-1} corresponden a una estructura parecida a un bloque formado por el óxido de molibdeno MoO_3 y la banda a 1045 cm^{-1} es representativa del ión NO_3^- , proviene de la sal de nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

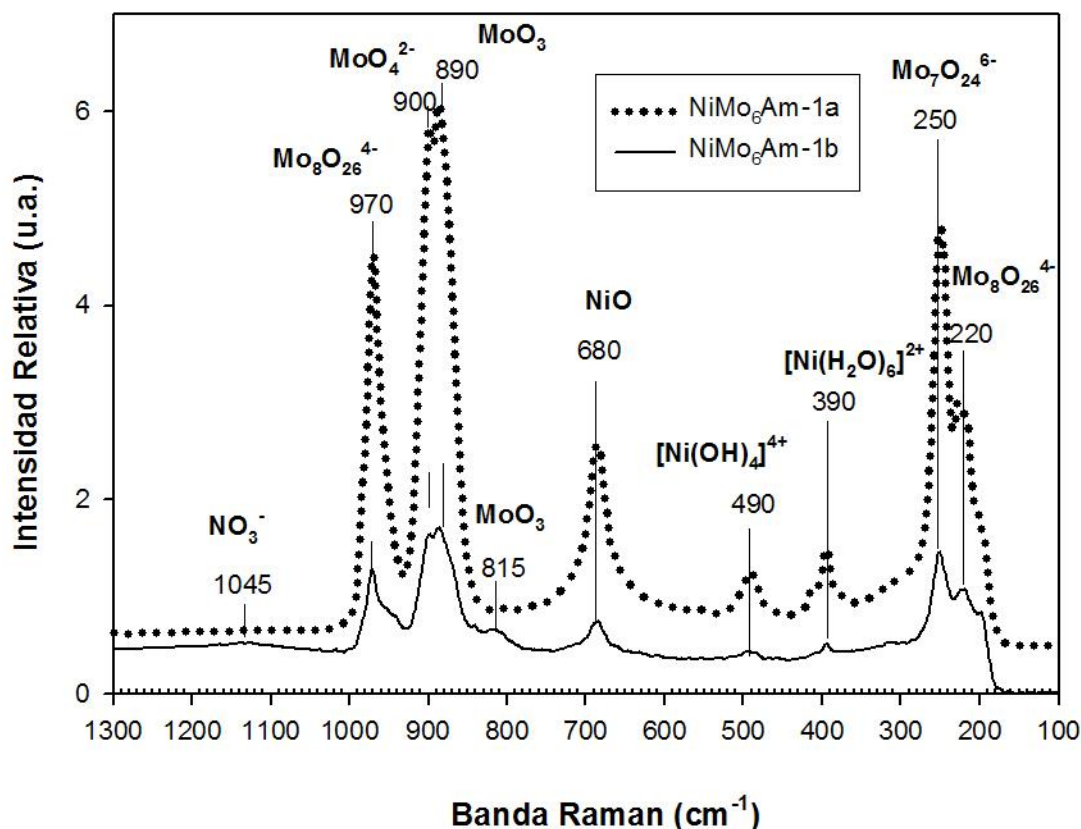


Figura IV.1. Espectro Raman del Heteropolioxomolibdato de Anderson (NiMo₆Am-1a y NiMo₆Am-1b), con H₂O₂.

IV.I.1.3. Espectroscopia de reflectancia difusa Ultravioleta-visible del heteropolioxomolibdato de Anderson con H₂O₂.

La técnica de espectroscopia de reflectancia difusa Uv-vis es empleada para confirmar el arreglo planar de los heteropolianiones [9].

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis del heteropolioxomolibdato de Anderson fueron obtenidos en la región comprendida entre 200-1100 nm (figura IV.2). El primer espectro del NiMo₆Am-1a corresponde a los cristales obtenidos después del lavado. En la

región entre 200-400 nm podrían observarse las especies de molibdeno, con simetría tetraédrica (200-280 nm) y octaédrica (300-320 nm) [10]. Después de 500 nm ya no se observan bandas, las cuales serían atribuidas a las especies de níquel. Para el espectro que corresponde a NiMo₆Am-1b, se cuenta con la interferencia del ion NO₃⁻, esto se puede corroborar con la figura IV.1, por lo que en este espectro es difícil de asigna la especie de molibdeno que corresponde a dichas bandas.

Para la especie de níquel la banda a 840 nm la cual asignaremos al ion Ni²⁺ con una simetría de coordinación octaédrica, aún cuando esta banda se encuentra desplazada con respecto al dominio que se maneja en la literatura, este desplazamiento se puede deber a la interacción con la especie de Mo al momento de realizar el lavado.

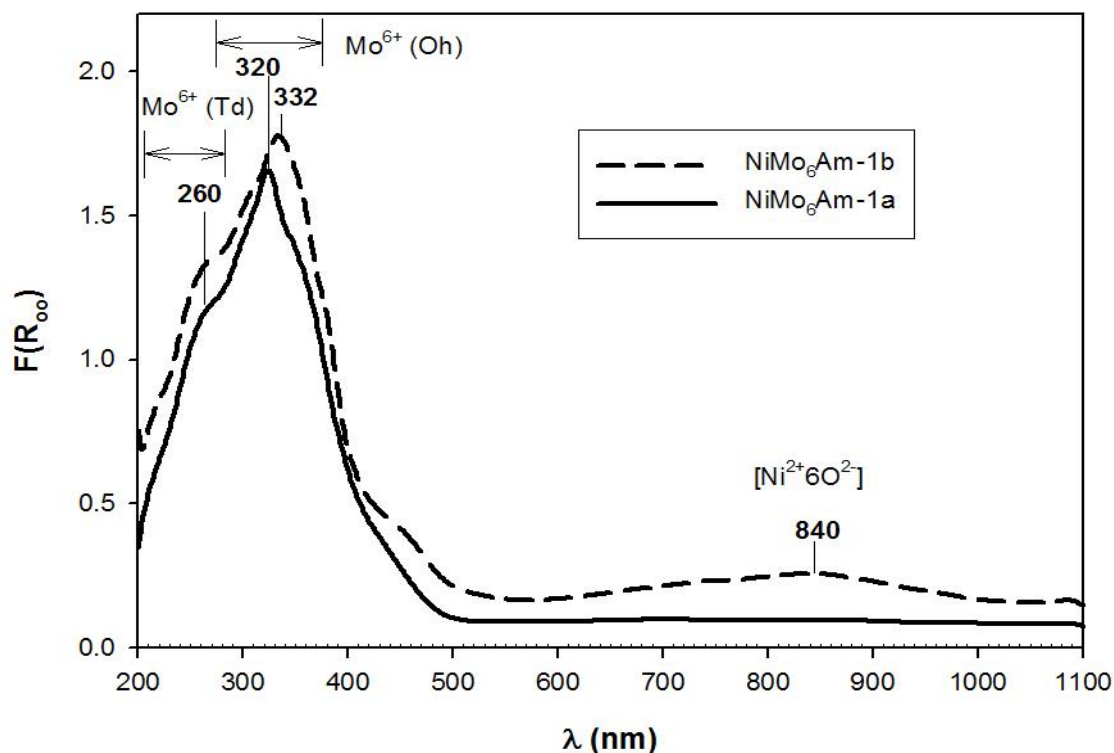


Figura IV.2. Espectro de reflectancia difusa UV-vis del Heteropolioxomolibdato de Anderson (NiMo₆Am-1a y NiMo₆Am-1b), con H₂O₂.

Con este método de preparación del heteropolioxomolibdato de la sal de Anderson, observamos que al momento de efectuar el paso de adición de H_2O_2 se forma un precipitado amarillo, el cual al momento de realizarse el lavado, se rompe la interacción de las especies de Ni y Mo; ya que el espectro Raman mostró al ion molibdeno mayoritariamente con una simetría de coordinación octaédrica que son representadas por las especies de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{-4}$ y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, también se vio la formación del óxido de molibdeno que indica que las interacciones entre el Mo-Ni se rompen.

Para las especies de níquel se ve la formación de los hidróxidos de níquel ya sea con simetría tetraédrica $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ u octaédrica $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, estas especies las relacionamos al pH aproximado a 6.00 al cual se encontraba el heteropolioxomolibdato de Anderson en la solución antes de ser evaporado el disolvente.

De igual manera vemos la formación de un óxido de níquel el cual también es atribuido al rompimiento de las interacciones entre en Mo-Ni, esta especie se encontró en ambos espectros sin ningún cambio alguno en la banda, para ambos la banda se presentó a 685 cm^{-1} . Las bandas de ambos espectros no tuvieron un gran cambio, en las especies encontradas, solo se observaron 2 bandas más en el espectro de los cristales obtenidos del filtrado.

IV.1.2 Método de síntesis del heteropolioxomolibdato de Anderson sin H_2O_2 .

Se disolvieron 0.5420 gr de nitrato de níquel hexahidratado y 1.9870 gr de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 20 ml de agua desionizada. La solución presentó un pH=4 inicial, se sube el pH básico a 10 y se baja a un pH ácido de 1, se repiten por tres veces los cambios de pH. Los cuales se realizaron con soluciones acuosas de NH_4OH y HNO_3 1M.

La solución resultante se evaporó a pH= 1 a una temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$. En el proceso de lavado y filtrado, no efectuamos ningún cambio.

Nota.- El NiMo₆Am-2a pertenece a cristales purificados, mientras que el NiMo₆Am-2b pertenece a cristales obtenidos de la evaporación del filtrado.

IV.1.2.1. Espectroscopia Raman del heteropolioxomolibdato de Anderson sin H₂O₂.

Claramente la adición de H₂O₂ destruye el heteropolioxomolibdato de Anderson, por lo cual se procedió a no adicionarlo, ya que los espectros de Raman y EDR-UV-vis mostraron que el filtrado presenta la mayor parte del níquel y en el lavado tenemos la especie de molibdeno mayoritariamente.

La figura IV.3 muestra el espectro Raman del heteropolioxomolibdato de Anderson del NiMo₆Am-2a y NiMo₆Am-2b los cuales presentaron las siguientes bandas en común: para los iones de Mo a 220 cm⁻¹ son características de la especie Mo₈O₂₆⁻⁴, a 350 cm⁻¹ pertenece a la especie Mo₇O₂₄⁶⁻, mientras que para el ion Ni²⁺ presenta una sola banda en común a 490 cm⁻¹ es asignada a la especie de Ni₄(OH)₄⁴⁺, el ion Ni²⁺ presenta un simetría de coordinación tetraédrica. Al observarse esta banda del ion níquel tetraédrico, indica que la solución antes de ser evaporado el disolvente se encontraba a pH aproximado a 6.00.

Para ambos espectros se observa la banda a 1045 cm⁻¹ es representativa del ión NO₃⁻, ya que este proviene de la sal de nitrato de níquel Ni(NO₃)₂.

Ahora bien para el espectro del NiMo₆Am-2a presenta bandas a 970 cm⁻¹ es característica de la especie Mo₈O₂₆⁻⁴, la banda a 890 cm⁻¹ es asignada un óxido de molibdeno MoO₃ [11] y por último la banda a 290 cm⁻¹ es característica de la especie de MoO₄²⁻ [4]. En este espectro también tenemos bandas en el rango entre 890 cm⁻¹ – 1000 cm⁻¹ y 830 cm⁻¹ – 970 cm⁻¹ son atribuidas a los modos de vibración simétrica y asimétrica del enlace Terminal Mo=O, esto es para las especies de Mo₈O₂₆⁻⁴ y MoO₃ que sus bandas se encontraron en esos rangos. También observamos una banda en 220 cm⁻¹, que puede estar traslapando a la banda de la deformación de los enlaces Mo-O-Mo. En el caso del ion Ni²⁺ la banda a 720 cm⁻¹ es asignada a la especie de H₂NiO [12].

En el espectro NiMo₆Am-2b se observan dos bandas a 200 y 220 cm⁻¹ son asignadas a la especie Mo₈O₂₆⁴⁻ y la banda a 710 cm⁻¹ esta banda es asignada a HNiOH.

Las especies de Mo₈O₂₆⁴⁻ y Mo₇O₂₄⁶⁻, el ion Mo presenta un simetría de coordinación octaédrica, mientras que la especie de MoO₄²⁻, el ion molibdeno presenta una simetría de coordinación tetraédrica.

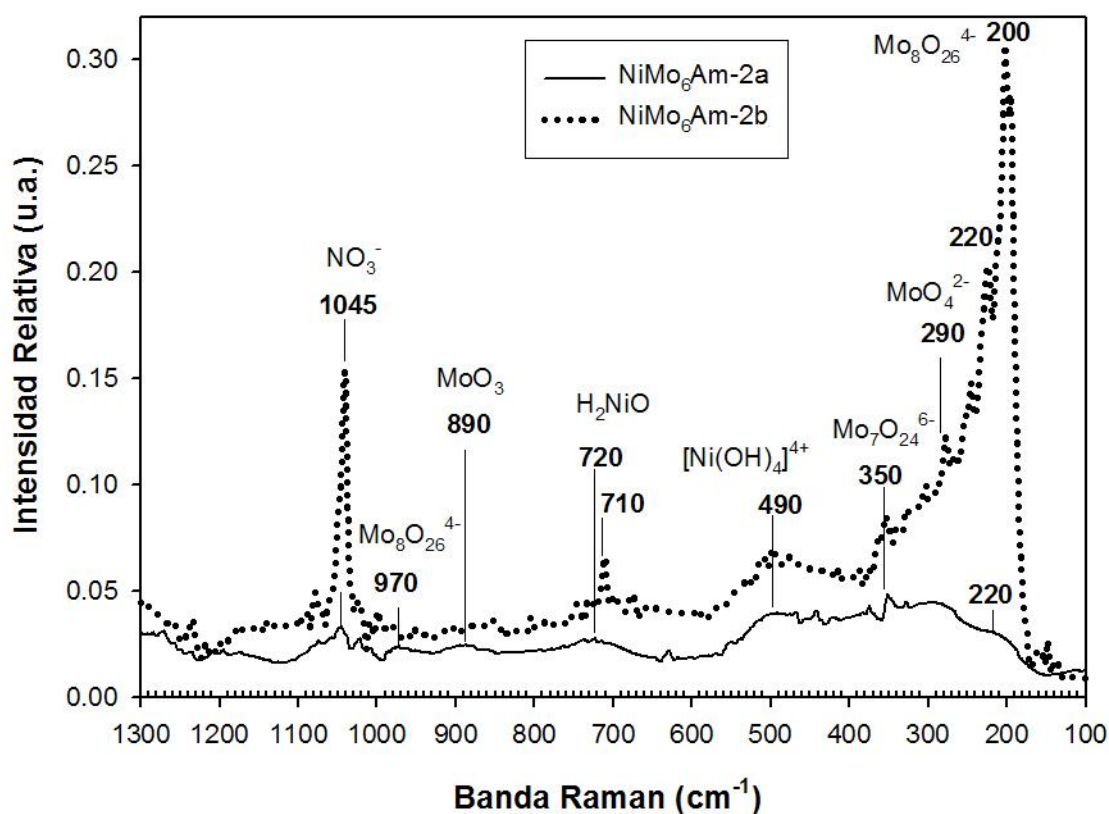


Figura IV.3. Espectro Raman del Heteropolioxomolibdato de Anderson (NiMo₆Am-2a y NiMo₆Am-2b), sin H₂O₂.

IV.I.2.2. Espectroscopia de reflectancia difusa Uv-visible del heteropolioxomolibdato de Anderson sin H₂O₂.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis del heteropolioxomolibdato de Anderson fueron obtenidos en la región comprendida entre 200-1100 nm (figura IV.4). Para la región de 200 – 400 nm en los espectros del NiMo₆Am-2a y NiMo₆Am-2b, no se pueden asignar con certeza las especies de molibdeno ya que como se observó en la figura IV.3, tenemos presente al ion nitrato y sus bandas aparecen en esta región, por lo que las bandas de ambas especies se encuentran traslapándose. Para las especies de níquel la banda a 420 nm y 442 nm es asignada a la especie de [Ni(H₂O)₆]²⁺ que probablemente se formó con el lavado de los cristales. La región de 600-1100nm, se observan las especies de [Ni²⁺6O²⁻] con simetría de coordinación octaédrica, para el espectro de NiMo₆Am-2a, presenta una sola banda en 750nm y para el espectro NiMo₆Am-2b, presenta dos bandas a 735 y 840nm

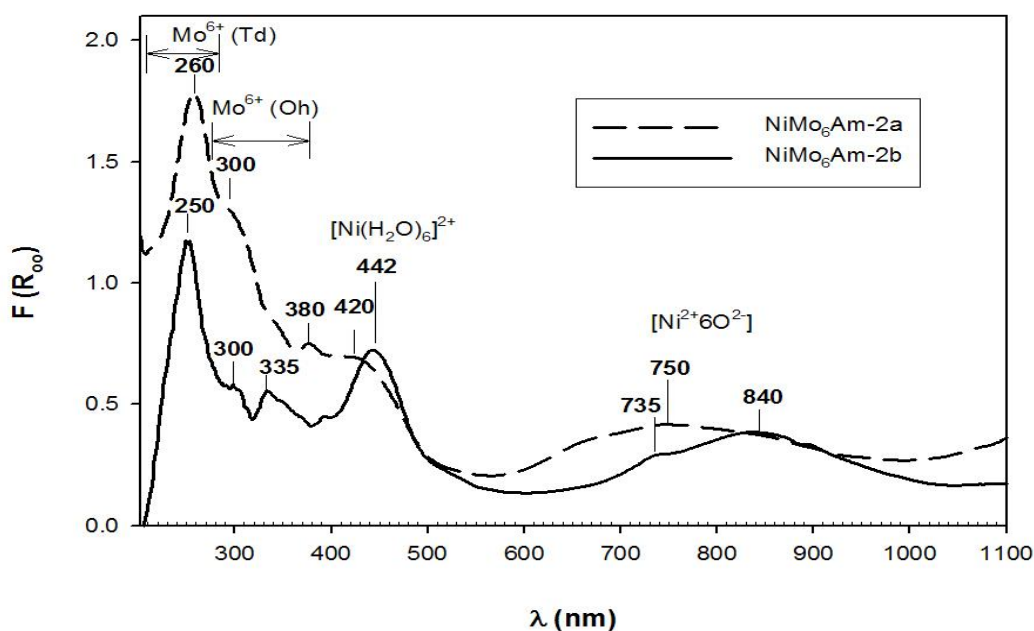


Figura IV.4. Espectro de reflectancia difusa UV-vis del Heteropolioxomolibdato de Anderson, del NiMo₆Am-2a y NiMo₆Am-2b. Sin H₂O₂.

Con respecto a la modificación de no incluir el H_2O_2 en la metodología podemos ver que las especies de níquel y molibdeno siguen estando presentes cuando se lavan los cristales y en el filtrado. Los cristales obtenidos después de evaporar el filtrado y los del lavado, ambos mostraron la presencia de las especie de níquel, lo que indica que esta vez la ruptura de las especies no se dio por completo ya que no empleamos el H_2O_2 , proponiendo que este proceso puede ser factible para la formación del heteropolioxomolibdato de Anderson.

El emplear estos cambios en la metodología, de igual forma da como resultado la ruptura de interacciones entre Mo-Ni, pero no por completo ya que en el espectro Raman de los cristales lavados podemos observar que tenemos en mayor proporción el ión Mo con simetría octaédrica, pero el ion níquel sigue presente, mientras que para el espectro que pertenece a los cristales obtenidos después de evaporar el disolvente del filtrado, aquí solo tenemos en muy pequeñas cantidades al ion de Mo, y el ion Ni^{2+} , su banda es de una intensidad muy pequeña por lo que se puede decir que la mayor parte de las especies níquel y molibdeno se quedo en los cristales lavados.

IV.1.3 Método de síntesis del heteropolioxomolibdato de Anderson sin pH swing.

Otra manera de preparar el heteropolioxomolibdato de Anderson sin peróxido de hidrógeno y sin pH swing se llevó a cabo disolviendo 0.5723 gramos de nitrato de níquel hexahidratado y 1.9910 gramos de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 20 ml de agua desionizada. La solución inicial presenta un $\text{pH}=4.2$, a la cual solo se realizó un cambio de pH de básico a ácido (8.5 a 1), con una solución acuosa de hidróxido de amonio y ácido nítrico 1M. (tabla II.7). Se dejó evaporar en $\text{pH}=1$ a una temperatura de 60°C . Para el lavado y filtrado al vacío de la especie NiMo_6Am , se siguió la metodología ya antes mencionada.

Nota.- El NiMo_6Am -3a pertenece al producto después del lavado; el NiMo_6Am -3b pertenece a los cristales obtenidos de la evaporación del filtrado.

IV.I.3.1. Espectroscopia Raman del heteropolioxomolibdato de Anderson sin pH swing.

La figura IV.5 muestra el espectro Raman del heteropolioxomolibdato de Anderson del NiMo₆Am-3a y NiMo₆Am-3b.

Para el primer espectro de NiMo₆Am-3a tenemos las siguientes bandas para los iones de molibdeno las bandas a 970 cm⁻¹ y 220 cm⁻¹ son características de la especie Mo₈O₂₆⁴⁻, la banda a 900 cm⁻¹ es asignada a la especie de MoO₄²⁻, las bandas a 890 cm⁻¹ y 800 cm⁻¹ son asignadas al óxido de molibdeno MoO₃ y por último la banda a 250 cm⁻¹ es asignada a la especie de Mo₇O₂₄⁶⁻, las especies de Mo₇O₂₄⁶⁻ y Mo₈O₂₆⁴⁻ el ion Mo tiene una simetría de coordinación octaédrica, y para la especie de MoO₄²⁻, el ion Mo presenta una simetría de coordinación tetraédrica. También tenemos bandas en el rango entre 890 cm⁻¹ – 1000 cm⁻¹ y 830 cm⁻¹ – 970 cm⁻¹ son atribuidas a los modos de vibración simétrica y asimétrica del enlace Terminal Mo=O, esto es para las especies de Mo₈O₂₆⁴⁻, MoO₄²⁻ y MoO₃ las cuales se encontraron en estos rangos. También observamos una banda en 220 cm⁻¹, que puede estar sobreponiéndose a la banda de la deformación de los enlaces Mo-O-Mo. Para los iones de níquel se tiene presentes las siguientes bandas: a 690 cm⁻¹ es asignada a la especie de NiO, la banda a 490 cm⁻¹ pertenece a la especie del ion Ni²⁺ complejoado [Ni₄(OH)₄]⁴⁺ con una simetría de coordinación tetraédrica, mientras que la banda observada a 400 cm⁻¹ es asigna al ion de Ni²⁺ en el complejo [Ni(H₂O)₆]²⁺ con una simetría de coordinación octaédrica. Al tener presentes estas dos últimas especies podemos indicar que al momento en que se estaba evaporando el disolvente para obtener los cristales, la solución se podía encontrar dentro de un pH=5.85 a 6.31, lo que ayuda a la formación del complejo [Ni(H₂O)₆]²⁺.

Sin embargo para el espectro correspondiente a NiMo₆Am-3b, solo observamos una banda a 1050 cm⁻¹, es asignada al ion NO₃⁻, que proviene de la sal de nitrato de níquel Ni(NO₃)₂.

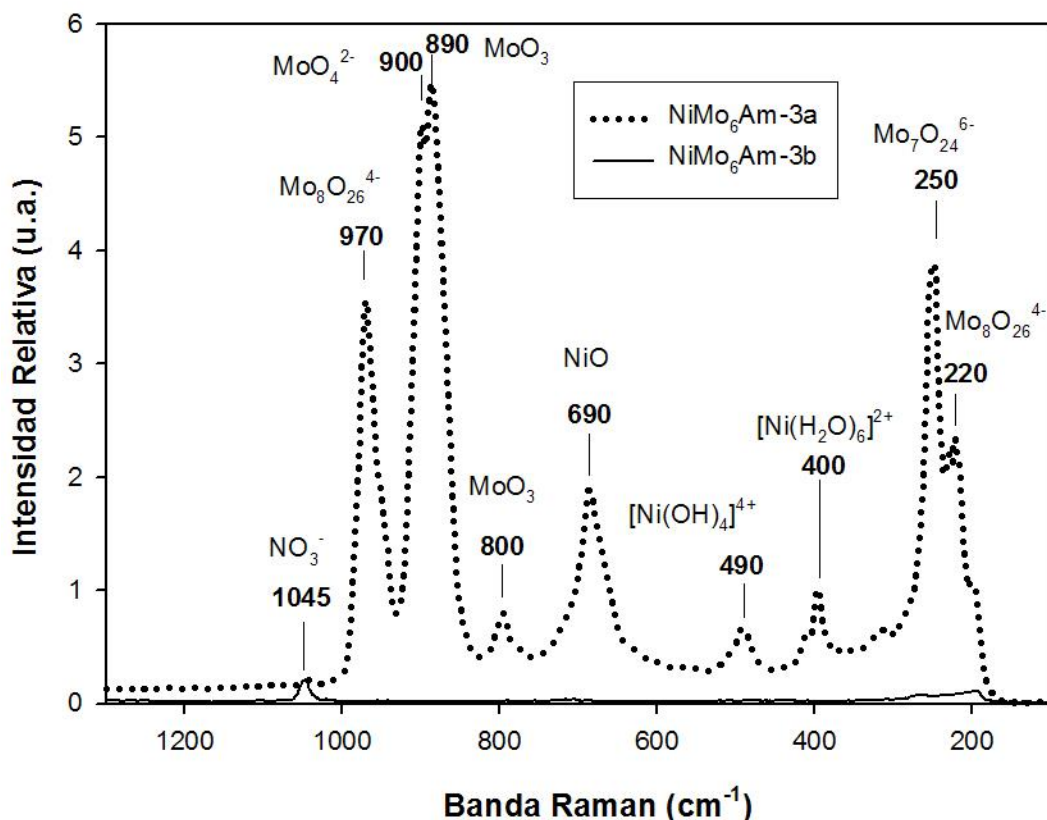


Figura IV.5. Espectro de Raman UV-vis del Heteropolioxomolibdato de Anderson (NiMo₆Am-3a y NiMo₆Am-3b), sin pH swing.

IV.I.3.2. Espectroscopia de reflectancia difusa del heteropolioxomolibdato de Anderson sin pH swing.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis del heteropolioxomolibdato de Anderson fueron obtenidos en la región comprendida entre 200-1100 nm (figura IV.6). En la región situada entre 200-400 nm podrían observarse las especies de molibdeno, con simetría tetraédrica (200-280 nm) y simetría octaédrica (300-320 nm) [7].

En el espectro NiMo₆Am-3a, se observan bandas en 245 y 290 nm que corresponden al molibdeno con una simetría de coordinación tetraédrica. Y la banda que se encuentra a 350 nm pertenece a la especie de molibdeno con una simetría de coordinación octaédrica, esta banda tiene una mayor intensidad con respecto a la de las especies tetraédrica. Para la especie de níquel complejada [Ni²⁺4O²⁻] con una simetría de coordinación tetraédrica [2], se observa solo una banda a 680 nm. Esta banda es de muy baja intensidad, a lo que podemos confirmar que la especie mayoritaria en estos cristales obtenidos es el molibdeno octaédrico.

En el espectro del NiMo₆Am-3b, las bandas correspondientes a los iones molibdeno no se pueden asignar ya que tenemos la interferencia del ion nitrato en esta región del espectro, este dato se puede corroborar con la figura IV.5. En este espectro observamos una banda del ion níquel a 445 nm que es asignada a la especie de [Ni(H₂O)₆]²⁺. Y las bandas a 740 nm y 830 nm son asignadas al ion Ni²⁺ con simetría de coordinación octaédrica. En este espectro se observa mayoritariamente la formación del [Ni(H₂O)₆]²⁺, que las especies de molibdeno las cuales se encuentran en una proporción menor que las de níquel, lo que nos indica que al momento de realizar el lavado rompemos las interacciones entre las especies de níquel y molibdeno.

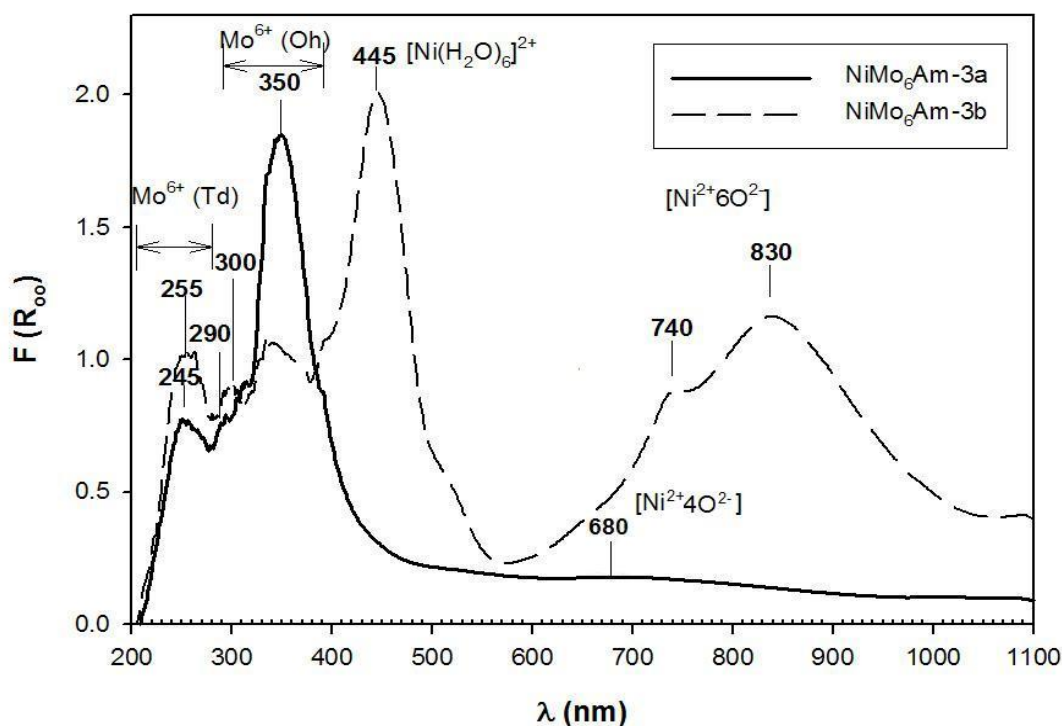


Figura IV.8. Espectro de reflectancia difusa UV-vis del Heteropolioxomolibdato de Anderson (NiMo₆Am-3a y NiMo₆Am-3b), sin pH swing.

Como resultado de este método empleado, logramos verificar que cuando se lavan los cristales obtenidos solo con dos cambios de pH, se rompe la interacción entre la especie de níquel y molibdeno. Al ser evaporado el disolvente del filtrado, se obtuvieron cristales con una mayor proporción de la especie de níquel, mientras que los cristales obtenidos después del lavado presentaron mayor proporción de la especie de molibdeno, lo que comprueba la ruptura de Mo-Ni.

Este cambio en la metodología dio como resultado en la espectroscopia Raman la formación de óxidos de molibdeno y óxidos de níquel, que interfieren en las interacciones de Ni-Mo. En el espectro NiMo₆Am-3a podemos observar que tenemos tanto iones de Mo octaédricos como tetraédricos, al igual que los iones de níquel, pero estos están

complejados a iones hidróxilo y agua, lo que provoca que se tenga una interacción más débil con el ion de Mo.

IV.1.4. Método de síntesis del heteropolioxomolibdato de Anderson sin lavado.

Se efectuaron los cálculos correspondientes para la obtención de 10 gramos de NiMo_6Am . Se disolvieron 2.7134 gramos de nitrato de níquel hexahidratado y 9.9350 gramos de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 100 ml de agua desionizada. Los cambios de pH, se realizaron con soluciones acuosas de hidróxido de amonio NH_4OH y ácido nítrico HNO_3 1M. El $\text{pH}=4.71$ fue el valor inicial, del cual se partió para incrementar el pH a 9.02 y después disminuirlo a 1, este procedimiento se repitió por tres veces.

La solución final tuvo que llevarse hasta un $\text{pH}=6.61$ y se evaporó a una temperatura de 38.7°C .

Nota.- A la especie formada se le denominará $\text{NiMo}_6\text{Am-4a}$.

IV.1.4.1. Espectroscopía Raman del heteropolioxomolibdato de Anderson sin lavado.

La figura IV.7 muestra el espectro Raman del heteropolioxomolibdato de Anderson obtenido mediante, método swing, sin la adición de peróxido de hidrógeno y sin emplear el lavado. Para los iones molibdenos se tienen las siguientes bandas: la banda a 930 cm^{-1} corresponde a la especie de molibdeno de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, la banda a 900 cm^{-1} es asignada a la especie de MoO_4^{2-} , la banda a 890 cm^{-1} es asignada a la especie de MoO_3 y por último las bandas a 560 cm^{-1} , 360 cm^{-1} y 200 cm^{-1} son asignadas a la especie de molibdeno $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Las especies de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, el ion Mo tiene una simetría de coordinación octaédrica, y para la especie de MoO_4^{2-} su simetría de coordinación del ion Mo es tetraédrica.

En este espectro también tenemos bandas en el rango entre $890\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$ y $830\text{ cm}^{-1} - 970\text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a los modos de vibración simétrica y asimétrica del enlace

Terminal Mo=O, en este rango tenemos la presencia de las especie de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, MoO_3 y MoO_4^{2-} .

La banda observada a 1040 cm^{-1} , es asignada al ion NO_3^- , que proviene de la sal de nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Para las especies de níquel solo se observa una banda a 710 cm^{-1} la cual es asignada a la especie de níquel H_2NiO .

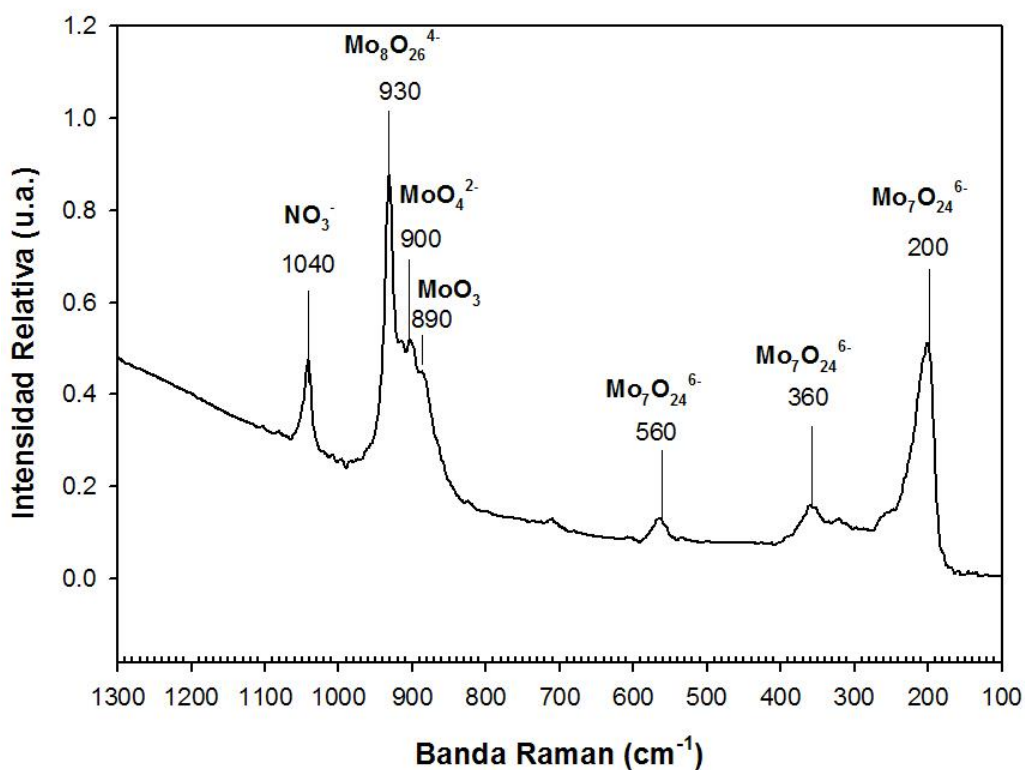


Figura IV.7. Espectro de Raman del Heteropolioxomolibdato de Anderson ($\text{NiMo}_6\text{Am-4a}$), sin lavado.

IV.1.4.2 Espectroscopía de reflectancia difusa del heteropolioxomolibdato de Anderson sin lavado.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis del heteropolioxomolibdato de Anderson ($\text{NiMo}_6\text{Am-4a}$) fueron obtenidos en la región comprendida entre 200-1100 nm (figura IV.8). En la región situada entre 200-400 nm podrían observarse las especies de molibdeno, pero de acuerdo a la figura IV.7 tenemos la presencia del ion nitrato, lo que impide asignar correctamente las bandas del ion molibdeno. Para la región que se encuentra entre 400-1100 nm, se pueden asignar a las especies de níquel. La banda observada a 420 nm es asignada a la especie $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Las bandas a 735 nm y 790 nm son asignadas a la especie $[\text{Ni}^{2+}_6\text{O}^{2-}]$ con una simetría de coordinación octaédrica para el ion Ni^{2+} .

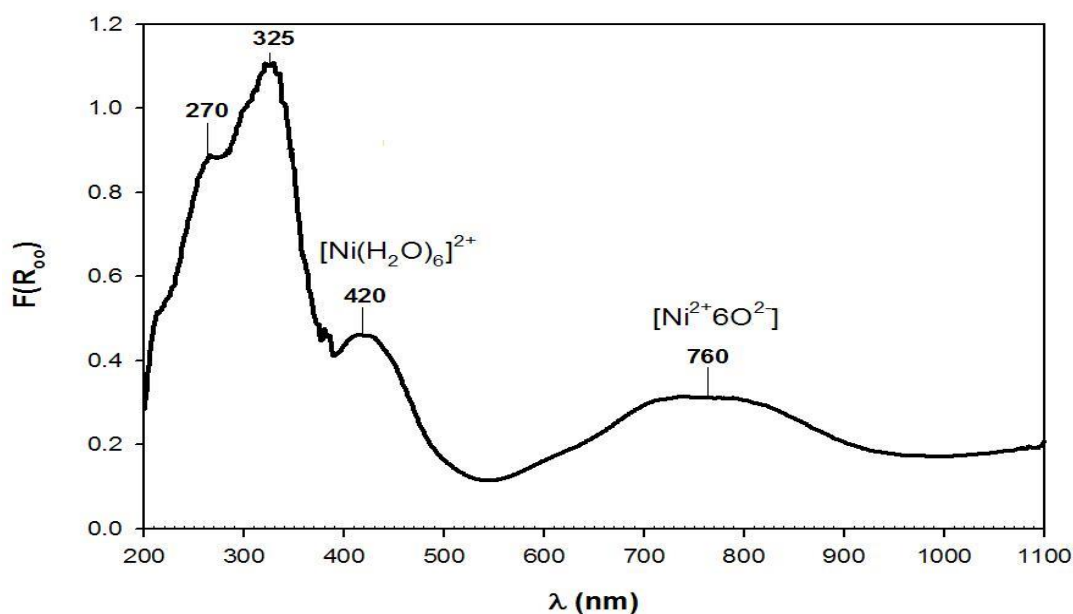


Figura IV.8. Espectro de reflectancia difusa UV-vis del Heteropolioxomolibdato de Anderson ($\text{NiMo}_6\text{Am-4a}$), sin lavado.

Este último cambio en la metodología fue el que dio como resultados interacciones ente el ion níquel y molibdeno más estables, comparado con los otros métodos empleados, la formación del hidróxido de níquel fue menor con respecto a los otros cambios propuestos, lo que favorece a una mayor interacción del níquel octaédrico con las especies de

molibdeno. La eliminación del paso de lavado es más conveniente, ya que como se observó en los espectros anteriores, al realizarla se filtran algunas especies de níquel y podemos decir que cuando se recrystaliza esto ayuda a la formación de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$, lo que hace que el níquel no interactúe con el molibdeno en mayor proporción.

La tabla II.2 muestra los cambios que se realizaron en los diferentes procesos de síntesis del NiMo_6Am .

Tabla II.2. Resumen de los cambios en la metodología para la síntesis del heteropolioxomolibdato de Anderson.

H_2O_2	pH swing	Recristalización	Resultado
✓	✓	✓	$\text{NiMo}_6\text{Am-1a}$
✓	✓	✓	$\text{NiMo}_6\text{Am-1b}$
NSE	✓	✓	$\text{NiMo}_6\text{Am-2a}$
NSE	NSE	✓	$\text{NiMo}_6\text{Am-2b}$
NSE	NSE	✓	$\text{NiMo}_6\text{Am-3a}$
NSE	✓	NSE	$\text{NiMo}_6\text{Am-3b}$
NSE	✓	NSE	$\text{NiMo}_6\text{Am-4a}$

NSE.- No se empleo para la síntesis del NiMo_6Am .

✓.- indican que se empleó en la síntesis del NiMo_6Am .

La tabla IV.3 muestra un resumen de los resultados obtenidos a partir de la espectroscopia Raman. Permitió conocer las especies existentes en función del método de síntesis de la sal de Anderson $((\text{NH}_4)_3[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O})$, así como conocer la simetría de las especies de Mo y ver la existencia de los iones de níquel presentes en un $\text{pH}=6$ aproximadamente.

Tabla IV.3. Principales resultados de espectroscopia Raman en función del método de síntesis de la sal de Anderson $((\text{NH}_4)_3[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O})$.

Método de preparación	Espectroscopia Raman			
	Especie de Mo	Simetría	Especie de Ni	Simetría
Formación de $(\text{NH}_4)_3[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por adición de H_2O_2.				
NiMo ₆ Am-1a	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ , Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Oh Oh	(NiO ₆) ¹⁰⁻ y [Ni ₄ (OH) ₄] ⁴⁺	Oh y Th
NiMo ₆ Am-1a	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ , Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Oh Oh	[Ni ₄ (OH) ₄] ⁴⁺	Th
Formación de $(\text{NH}_4)_3[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sin H_2O_2.				
NiMo ₆ Am-2a	MoO ₄ ²⁻ Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Th Oh Oh	[Ni ₄ (OH) ₄] ⁴⁺	Th
NiMo ₆ Am-2b	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Oh Oh	[Ni ₄ (OH) ₄] ⁴⁺	Th
Formación de $(\text{NH}_4)_3[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sin H_2O_2, sin pH swing.				
NiMo ₆ Am-3a	MoO ₄ ²⁻ Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Td Oh Oh	(NiO ₆) ¹⁰⁻ y [Ni ₄ (OH) ₄] ⁴⁺	Oh y Th
NiMo ₆ Am-3b	NPB	-----	NPB	-----
Formación de $(\text{NH}_4)_3[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sin recristalización.				
NiMo ₆ Am-4a	MoO ₄ ²⁻ Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Td Oh Oh	NPB	NPB

NPB = No presentaron bandas que demostraran su presencia en el sólido formado.

En la tabla IV.3, se pueden observar que casi todos los iones de Mo tanto octaédricos como tetraédricos se encuentran principalmente en los cristales purificados, por el contrario los iones níquel con una simetría de coordinación tetraédrica aparecen en casi todos los espectros obtenidos por Raman. Ahora bien, el heteropolioxomolibdato de Anderson que se empleó para los demás procedimientos solo se pudieron observar las

especies de molibdeno, ya que en ese espectro fue muy difícil poder asociar la presencia de alguna especie de níquel.

La tabla IV.4 muestra un resumen de los resultados obtenidos a partir de las espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible. La ERD-UV-Vis permitió conocer las especies de Ni presentes en los catalizadores, así como su simetría, de igual forma para la especie de Mo.

Tabla IV.4. Principales resultados de espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de la obtención del heteropolioxomolibdato de Anderson, en función del método de preparación.

Método de preparación	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis			
	Especie de Mo	Simetría	Especie de Ni	Simetría
Formación de NiMo ₆ H ₆ O ₂₄ (NH ₄) ₃ por adición de H ₂ O ₂ .				
NiMo ₆ Am-1a	MoO ₄ ²⁻	Td	NPB	NPB
	Δ Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Oh		
NiMo ₆ Am-1b	MoO ₄ ²⁻	Td	[Ni ²⁺ 6O ²⁻]	Oh
	Δ Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Oh		
Formación de NiMo ₆ H ₆ O ₂₄ (NH ₄) ₃ sin H ₂ O ₂ .				
NiMo ₆ Am-2a	Δ MoO ₄ ²⁻	Td	[Ni ²⁺ 6O ²⁻]	Oh
	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Oh		
NiMo ₆ Am-2b	Δ MoO ₄ ²⁻	Td	[Ni ²⁺ 6O ²⁻]	Oh
	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Oh		
Formación de (NH ₄) ₃ [NiMo ₆ O ₂₄ H ₆]·7H ₂ O sin H ₂ O ₂ , sin pH swing.				
NiMo ₆ Am-3a	MoO ₄ ²⁻	Td	[Ni ²⁺ 4O ²⁻]	Th
	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Oh		
NiMo ₆ Am-3b	MoO ₄ ²⁻	Td	Δ [Ni ²⁺ 6O ²⁻]	Oh
	Δ Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Oh		
Formación de NiMo ₆ H ₆ O ₂₄ (NH ₄) ₃ sin recristalización.				
NiMo ₆ Am-4a	MoO ₄ ²⁻	Td	[Ni ²⁺ 6O ²⁻]	Oh
	Δ Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Oh		

NPB = No presentaron bandas que demostraran su presencia en el sólido formado.

Δ = La especie da una banda muy intensa.

En la tabla IV.4, se puede observar que el ion Mo esta presente tanto con simetría tetraédrica como simetría octaédrica en todos los cambios de la metodología para la preparación del heterpolioxomolibdato de Anderson. Con respecto al ion Ni^{2+} , este suele prevalecer con una simetría de coordinación octaédrica, solo cambia cuando tenemos una variación de pH, se encontró que en los cristales purificados su simetría es tetraédrica.

IV.II Conclusiones Parciales.

- Con la adición de H_2O_2 se observó que los cristales lavados solo contiene a la especie de molibdeno mayoritariamente, corroborándolo por medio de la espectroscopia Raman y ERD-UV-vis. Los iones níquel se encuentran interactuando con moléculas de agua, lo que no ayuda a que tengamos una buena interacción entre el molibdeno y el níquel. Mientras que los cristales obtenidos de la evaporación del filtrado, al ser estudiados por espectroscopia Raman y ERD-Uv-Vis se observó que las especies de níquel son filtradas, lo que explica que la interacción entre el Ni-Mo se rompa.
- Cuando eliminamos el peróxido de hidrógeno H_2O_2 y dejamos la recristalización y analizamos las dos especies de cristales obtenidos, podemos observar que en la espectroscopía de reflectancia difusa Uv-vis y espectroscopía Raman, para los primeros cristales tenemos ambas especies de níquel y molibdeno, lo que confirma que al emplear peróxido estas especies dejan de interactuar desde que se encuentran en la solución. Pero aun así analizando los cristales del filtrado se observa que algunas iones de níquel pierden interacción con el ion de molibdeno, por tal motivo se pretende omitir el paso de recristalización, para obtener una mayor interacción entre el Ni y Mo.
- Cuando solo se emplea una variación de pH de ácido a básico, los iones de níquel y de molibdeno no llegan a interactuar por completo, para una siguiente prueba, se propone variar varias veces el pH con el fin de tener una mayor interacción entre estas dos especies. Los espectros de Raman y de reflectancia difusa Uv-vis

mostraron que las especies de molibdeno y níquel se encuentran presentes en ambos cristales obtenidos, solo que en proporciones diferentes no como se esperaba, y en el espectro de reflectancia difusa Uv-vis para los cristales obtenidos del filtrado, la especie mayoritaria es el $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

- Por último, el método que logró una mayor interacción entre los dos iones fue donde solo se empleo la técnica swing sin el lavado, este resultado satisfactorio mostrado en los espectro de Raman y en la espectroscopia de reflectancia difusa Uv-vis. Ya que se pudo observar los iones de Mo y Ni^{2+} .

IV.III Bibliografía.

1. C. Martin, C. Lamonier, M. Fournier, O. Mentré, V. Harlé, D. Guillaume, E. Payen, *Inorg. Chem.*, 43, 2004, 4636.
2. C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, *Appl. Catal.*, 197, 2000, 79.
3. L. Wang, W. K. L. Hall, *J. Catal.*, 66, 1980, 251.
4. G. L. Hernández, E. L. Ascencio, A. G. Lara, *Rev. Mex. Ing. Quím.*, 5, 2006, 311.
5. J. Mazurelle, C. Lamonier, C. Lancelot, E. Payen, C. Pichon, D. Guillaume, *Catal. Today*, 2007, article in press:10.1016/j.cattod.2007.07.008.
6. H. Hu, S. R. Bare, y I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 99, 1995, p.10897-10910.
7. Libro de la web de química: National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/Chemistry>, número de registro CAS 14522-82-8.
8. J. Ch. Carter, P. K. Khulbe, J. Gray, J. W. Van Zee, S. M. Angel, *Anal. Chim.*, 514, 2004, p.241-245.
9. C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, *Appl. Catal. A.*, 197, 2000, 79.
10. M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. of Catal.*, 119, 1989, 400.
11. Libro de la web de química: National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/Chemistry>, número de registro CAS18868-43-4.
12. Libro de la web de química: National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/Chemistry>, número de registro CAS12-6990-82-7.

CAPÍTULO V

SOPORTE MgO-Al₂O₃.

CAPÍTULO V

V.I. Efecto del método de preparación y la concentración sobre el óxido mixto de MgO-Al₂O₃(95:5).

Como se mencionó en los antecedentes, la actividad de las fases depende de la estructura y estabilidad del soporte. El óxido de magnesio es inestable bajo las condiciones de evaluación catalítica, y presenta sitios básicos que tiene una estrecha relación con el área superficial de los sólidos, por lo que se propuso obtener dos óxidos mixtos de MgO-Al₂O₃ por medio del método sol-gel con contenidos de 95% mol de MgO y 5% mol de Al₂O₃ para mejorar la estabilidad y obtener soportes con áreas superficiales propias para los catalizadores de hidrodesulfuración ya que con la ayuda de la alumina estabilizaremos los sitios básicos que presenta el óxido de magnesio. En este capítulo se presentan los resultados de fisisorción de nitrógeno, potencial- ζ , espectroscopía Raman y de reflectancia difusa Ultra Violeta-Visible de los soportes sintetizados. Para comparar sus características morfológicas y ver como afectan los precursores empleados en el método sol-gel.

V.II. Preparación de óxidos mixtos de MgO-Al₂O₃.

Los óxidos mixtos de MgO-Al₂O₃ con concentraciones de 95 y 5 % mol respectivamente, se sintetizaron por el método de sol-gel.

V.II.1. Método sol-gel.

Los óxidos mixtos MgO-Al₂O₃ con concentraciones de 95 y 5% mol respectivamente se prepararon por el método sol-gel, a partir de isopropóxido de aluminio (Al(C₃H₇O)₃, Aldrich, 98%) y etóxido de magnesio (Mg(C₂H₅O)₂, Aldrich, 98%) figura V.1. Se prepararon dos soportes de las mismas concentraciones pero con diferentes alcoholes (disolventes) para los precursores. En uno de los soportes solo se emplea el 1-propanol para disolver ambos alcóxidos pero por separado, el cual llamaremos MgO-Al₂O₃(95:5)-a.

En el segundo soporte se emplea 1-propanol para disolver el isopropóxido de aluminio y metanol para disolver el etóxido de magnesio, el cual llamaremos $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3(95:5)\text{-b}$. Se emplea la relación de 1g de óxido por 10 mL de alcohol.

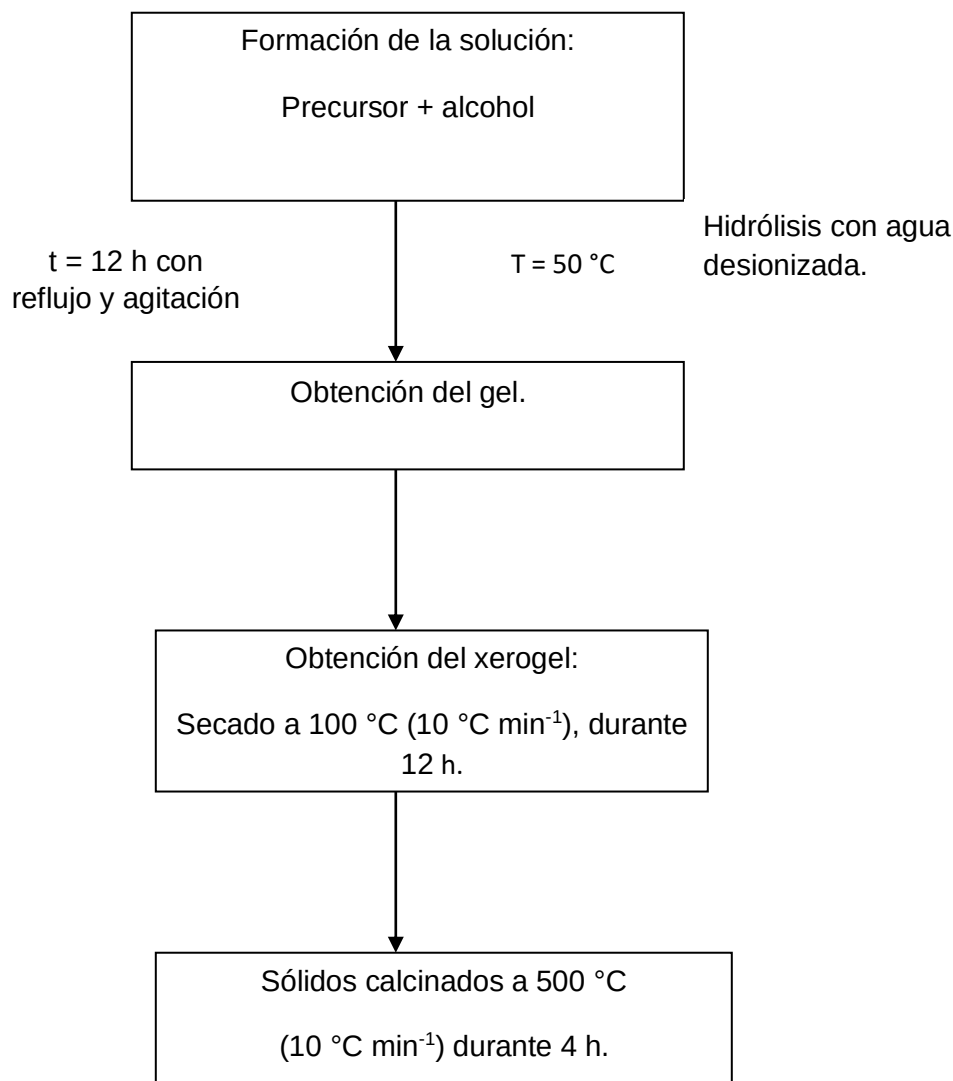


Figura V.1. Esquema de la preparación de los óxidos mixtos de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ por el método sol-gel.

V.III. Caracterización de óxidos mixtos MgO-Al₂O₃(95:5) por fisisorción de nitrógeno.

V.III.1 Clasificación de las isothermas de adsorción de N₂ [1].

La adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77°K) es la técnica más empleada para determinar el área superficial del catalizador y para caracterizar su textura porosa y conocer su área superficial. El fundamento de la técnica de la fisisorción de N₂, es la determinación de la isoterma de adsorción de N₂, que es la gráfica de volumen de N₂ adsorbido contra la presión relativa. La forma de ésta depende de la textura del sólido poroso. De acuerdo con la IUPAC se distingue la clasificación de seis diferentes tipos, pero solamente cuatro son usados en la caracterización de catalizadores, los cuales se describen a continuación:

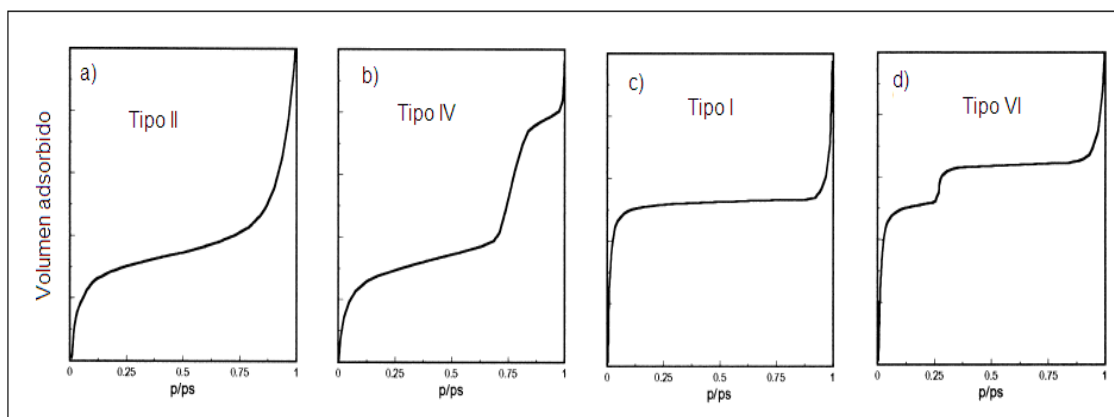


Figura V.2. Tipos de isothermas de adsorción de N₂ usualmente empleados en la caracterización de catalizadores [2].

- 1) **Sólidos macroporosos (tipo II):** a baja presión relativa prevalece en el proceso la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, mientras que a elevada presión relativa se lleva a cabo una adsorción de multicapas: el grosor del adsorbato aumenta progresivamente hasta que se alcanza la presión de condensación (figura V.2a).

- 2) **Sólidos mesoporos (tipo IV):** a baja presión relativa el proceso no difiere de lo que sucede en los sólidos macroporosos; a elevada presión relativa la adsorción en mesoporos conduce a la formación de multicapas hasta que toma lugar una condensación según de las reglas de Kelvin (mesoporo más largo = mayor presión), lo que origina un aumento de volumen adsorbido más pronunciado. Los mesoporos se llenan mientras la adsorción continua en la superficie externa (figura V.2b). La mayoría de los óxidos y catalizadores son de este tipo.
- 3) **Sólidos microporosos (tipo I):** la adsorción se lleva a cabo a bajas presiones relativas debido a la fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato. Para completar el llenado se requiere de un poco más de presión, que es favorecida por la interacción de las moléculas adsorbidas. Una vez llenados los microporos la adsorción continua en la superficie externa siguiendo la conducta descrita para los sólidos meso y macroporosos (figura V.2c). Esta isoterma es característica del carbón activado y las zeolitas.
- 4) **Sólidos ultramicroporosos uniformes (tipo VI):** ya que la presión a la que se lleva a cabo la adsorción depende de la interacción superficie adsorbato, si el sólido es energéticamente uniforme, el proceso de adsorción ocurre completamente a una presión bien definida (figura V.2d).

La desorción del adsorbato después de que se alcanza la saturación, es lo contrario a la adsorción, pero la evaporación desde los mesoporos usualmente se lleva a cabo a presiones menores a las de la condensación capilar, dando lugar a la histeresis. Esta propiedad está ligada a la forma del poro y de acuerdo a la IUPAC existen cuatro diferentes tipos, así tenemos:

- 1) **Histeresis tipo H1 y H2 (figuras V.3a y V.3b):** características de los sólidos conformados por conglomerados y partículas cortadas por canales cilíndricos. El tamaño y forma son uniformes en el tipo H1 y no uniformes en el tipo H2. En el caso de los poros con forma de botella, la histeresis es atribuida usualmente a la diferencia de tamaño de la boca y el cuerpo del poro y en el caso de los cilindros

se le atribuye al diferente comportamiento en la adsorción y desorción. En el caso de los poros con forma de botella, la condensación se lleva a cabo en cada sección a una presión relativa de acuerdo a la ley de Kelvin (el líquido formado a bajas presiones en la boca del poro provee el vapor para la adsorción y condensación a lo largo del poro). Los mesoporos son por lo general de este tipo.

- 2) **Histeresis tipo H3 y H4 (figuras V.3c y V.3d):** son características de los sólidos con poros en forma de placas. El tamaño y forma son uniformes en el tipo H4 y no uniformes en el tipo H3. En poros formados por platos paralelos el menisco es plano durante la adsorción y cilíndrico durante la desorción, por lo tanto, la condensación se lleva a cabo a cualquier presión relativa. El carbón activado y las zeolitas presentan este tipo de histeresis.
- 3) **No histeresis:** es el caso de los cilindros ciegos y en forma de cuña o cono. La presión relativa a la que cierra la gráfica de histeresis es siempre de 0.42 independientemente del adsorbente y de la distribución del tamaño de poro y está relacionada con las propiedades del adsorbato líquido.

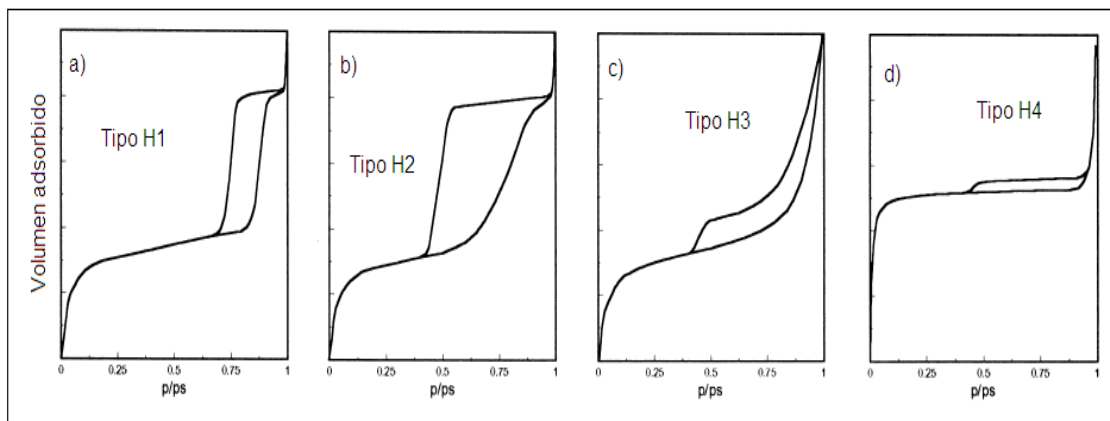


Figura V.3. Formas de las histeresis de adsorción de N_2 usualmente obtenidas por fisisorción de N_2 [2].

Los sólidos de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3(95:5)$ sintetizados por el método sol-gel se sometieron a fisisorción de N_2 , con la que se calculó su área superficial BET, tamaño y volumen de

poro, además se obtuvieron las isothermas de adsorción y desorción de N₂, las cuales permitieron conocer la forma de los poros que presentan los óxidos mixtos MgO-Al₂O₃(95:5).

La figura V.4 muestra la isoterma de adsorción-desorción de N₂ del sólido MgO-Al₂O₃(95:5)-a en donde los precursores fueron disueltos en 1-propanol. La cual presenta una isoterma del tipo IV, asociada con la formación de mesoporos. La histéresis formada entre las isothermas de adsorción y desorción permite identificar la forma de los poros, de acuerdo con la IUPAC el sólido MgO-Al₂O₃(95:5)-a presenta una histéresis tipo H3 con poros cilíndricos o conglomerados de partículas esféricas, con forma y tamaño uniforme.

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ del sólido MgO-Al₂O₃(95:5)-b, en donde los precursores fueron disueltos en metanol y 1-propanol es mostrada en la figura V.3. La cual presenta una isoterma del tipo IV, asociada con la formación de mesoporos. La histéresis formada entre las isothermas de adsorción y desorción permite identificar la forma de los poros, de acuerdo con la IUPAC el sólido MgO-Al₂O₃(95:5)-b presenta una histeresis tipo H1 característica de los sólidos con poros en forma de placas, el tamaño y su forma no son uniformes.

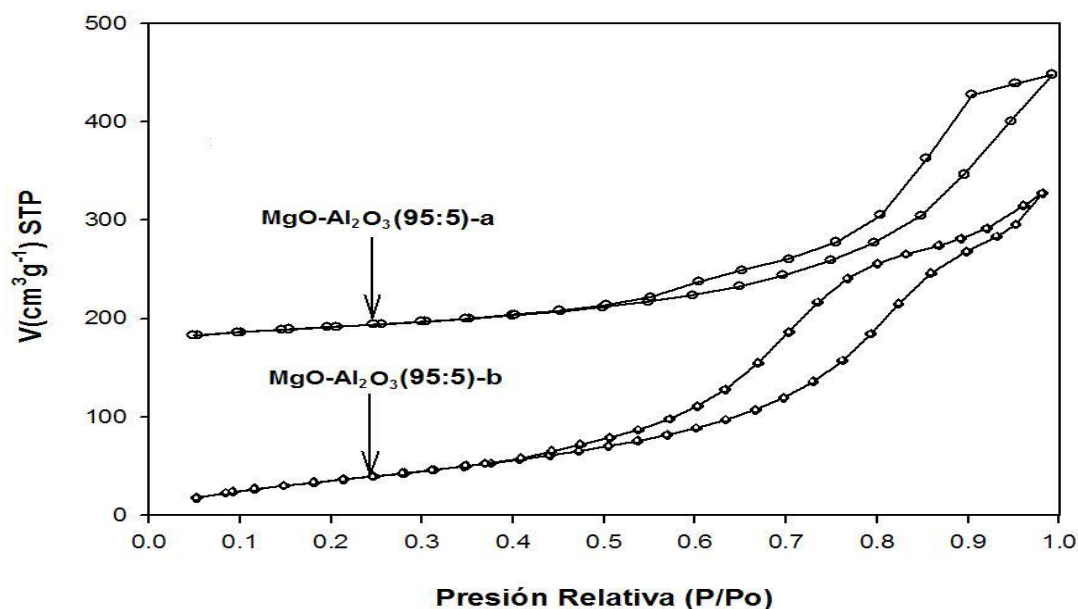


Figura V.4. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los sólidos MgO-Al₂O₃(95:5)-a y MgO-Al₂O₃(95:5)-b, calcinados a 500 °C.

La tabla V.1 muestra los resultados obtenidos de la medición del área superficial BET, así como el tamaño y volumen de poro obtenidos de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes de óxidos mixtos MgO-Al₂O₃(95:5).

Tabla V.1 Propiedades morfológicas y área superficial BET de los óxidos mixtos MgO-Al₂O₃ calcinados a 500°C.

Disolventes	Sólidos	A _{BET} (m ² /gr)	Volumen de poro (cm ³ /gr)	Tamaño de poro (Å)
1-propanol	MgO-Al ₂ O ₃ (95:5)-a	130	0.5	14.0
Metanol y 1-propanol	MgO-Al ₂ O ₃ (95:5)-b	273	0.6	8.4

El sólido de MgO-Al₂O₃(95:5)-b, sintetizado a partir de etóxido de magnesio e isopropóxido de aluminio disueltos en metanol y 1-propanol, respectivamente, presenta un mayor volumen de poro y por lo tanto una mayor área superficial BET, que los sintetizados a partir de etóxido de magnesio e isopropóxido de aluminio disueltos ambos en 1-propanol MgO-Al₂O₃(95:5)-a. De acuerdo con el tamaño promedio de poro, todos los sólidos presentan una superficie conformada por mesoporos.

V.IV. Efecto del contenido de Al₂O₃ sobre el pH neto superficial del MgO-Al₂O₃(95:5): potencial- ζ .

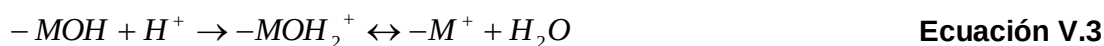
Durante el proceso de impregnación de los soportes, éstos se ponen en contacto con una solución acuosa de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ + Ni(NO₃)₂, lo que puede dar como resultado distintas interacciones entre los iones de la solución y los óxidos metálicos, la cual depende de la distribución de la carga, la cual es formada por sitios activos ácidos o básicos, provistos sobre la superficie del soporte.

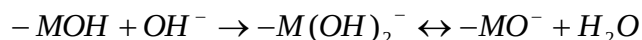
Esto se debe a que algunas de las propiedades de los sistemas son determinadas indirectamente o directamente por las cargas eléctricas (o potencial sobre las partículas). La adsorción de los iones o de moléculas dipolares es determinada por la carga y la distribución del potencial.

El método de potencial- ζ se basa en la suposición de que cuando el óxido es colocado en una disolución con pH igual al punto de carga cero (pcc), éste no causará cambios en el pH de la suspensión coloidal. De esta manera podemos asociar el pcc o punto isoeléctrico (pie) al pH neto superficial del óxido [2]. En una gráfica de potencial- ζ en función del pH de una solución coloidal, el punto en donde $\zeta=0$ es llamado el punto isoeléctrico (pie), y siendo independiente de la fuerza iónica del KNO₃, se sugiere que el pie es en este caso, el mismo que el pcc.

El pcc de un catalizador con soporte de óxido metálico depende del soporte de óxido y del molibdeno contenido, ya que la adición de éste disminuye el pH superficial del soporte óxido (pH MoO₃ $\approx$ 2.3) [3]. Aunque se ha propuesto que el pH final de la solución en los poros cubiertos del soporte es cercano al pcc del soporte debido a su alta capacidad amortiguadora del soporte. En este sentido, la técnica de potencial- ζ permite analizar la carga superficial y los cambios que sufre la superficie debido al proceso de humectación que ocurre durante la impregnación.

En su revisión, Parks y colaboradores [4] reportan que las interacciones entre óxidos metálicos y los protones (H⁺) o los hidroxilos (OH⁻) del medio acuoso se pueden representar por las ecuaciones III.1 y III.2 si la interacción se cataloga como una adsorción física y por las ecuaciones III.3 y III.4 si es una adsorción química.



**Ecuación V.4**

Donde M es el metal, ya sea Al ó Mg.

En la figura V.5 se observan las intersecciones de las curvas a $\zeta = 0$ para los dos sólidos MgO-Al₂O₃(95:5)-a y MgO-Al₂O₃(95:5)-b. Los pH netos superficiales son MgO-Al₂O₃(95:5)-a=6.6, MgO-Al₂O₃(95:5)-b=7.6.

La curva del sólido MgO-Al₂O₃(95:5)-a muestra un descenso en el potencial- ζ alrededor de un pH de 2-3.7, lo que significa un aumento en la cantidad de hidroxilos y una saturación de las cargas superficiales positivas, representada en la ecuación V.4, seguido de un aumento en el potencial- ζ a pH 3.7-4.3, sugiriendo una saturación de OH⁻ por fisorción, ecuación V.2, seguido de un descenso en el potencial- ζ a pH 4.3-7.5, sugiriendo una saturación de las cargas superficiales positivas, seguido de un aumento en el potencial- ζ a pH 7.5-8.7, sugiriendo un aumento en la cantidad de hidroxilos y finalmente un descenso en el potencial- ζ a pH 8.7-9.6, sugiriendo una saturación de cargas superficiales positivas.

La curva del sólido MgO-Al₂O₃(95:5)-b muestra un aumento en el potencial- ζ de un pH 2-6, sugiriendo una saturación de OH⁻ por fisorción y finalmente muestra un descenso en el potencial- ζ alrededor de un pH 6-12, lo que significa un aumento en la cantidad de hidroxilos y una saturación de cargas superficiales positivas.

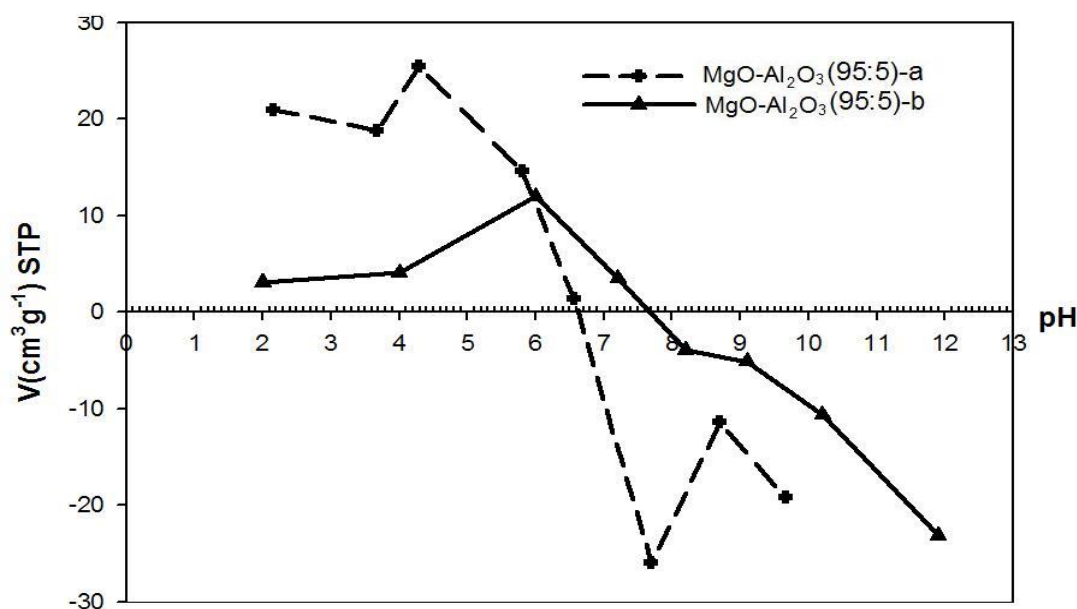


Figura V.5. Variación del potencial- ζ en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 g de los sólidos MgO-Al₂O₃(95:5)-a y MgO-Al₂O₃(95:5)-b en una solución 1 M de KNO₃.

La tabla V.2 muestra los resultados del punto de carga cero que se obtuvieron por el método de potencial- ζ aplicado a las soluciones de los sólidos de MgO-Al₂O₃(95:5)-a y MgO-Al₂O₃(95:5)-b dispersos en una disolución de KNO₃ 0.1M para la formación de una suspensión coloidal.

Tabla V.2. Punto de carga cero (*pcc*) obtenido por el método de potencial- ζ aplicado a los óxidos mixtos MgO-Al₂O₃(95:5)-a y MgO-Al₂O₃(95:5)-b, calcinados a 500°C.

Sólidos.	Punto de carga cero (<i>pcc</i>)
MgO-Al ₂ O ₃ (95:5)-a	6.6
MgO-Al ₂ O ₃ (95:5)-b	7.6

V.V. Espectroscopía Raman de soportes con óxidos mixtos de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3(95:5)$.

La figura V.6 corresponden a los espectro Raman de los sólidos preparados por el método de sol gel, El espectro muestra bandas alrededor de 210 cm^{-1} asociado a la vibración de Al-OH . No se observan bandas asociadas a la especie de ago lo que sugiere que el soporte se oxida a MgO . Ambos espectros nos servirán como referencia al comparar los resultados obtenidos para los catalizadores discutidos en el siguiente capítulo.

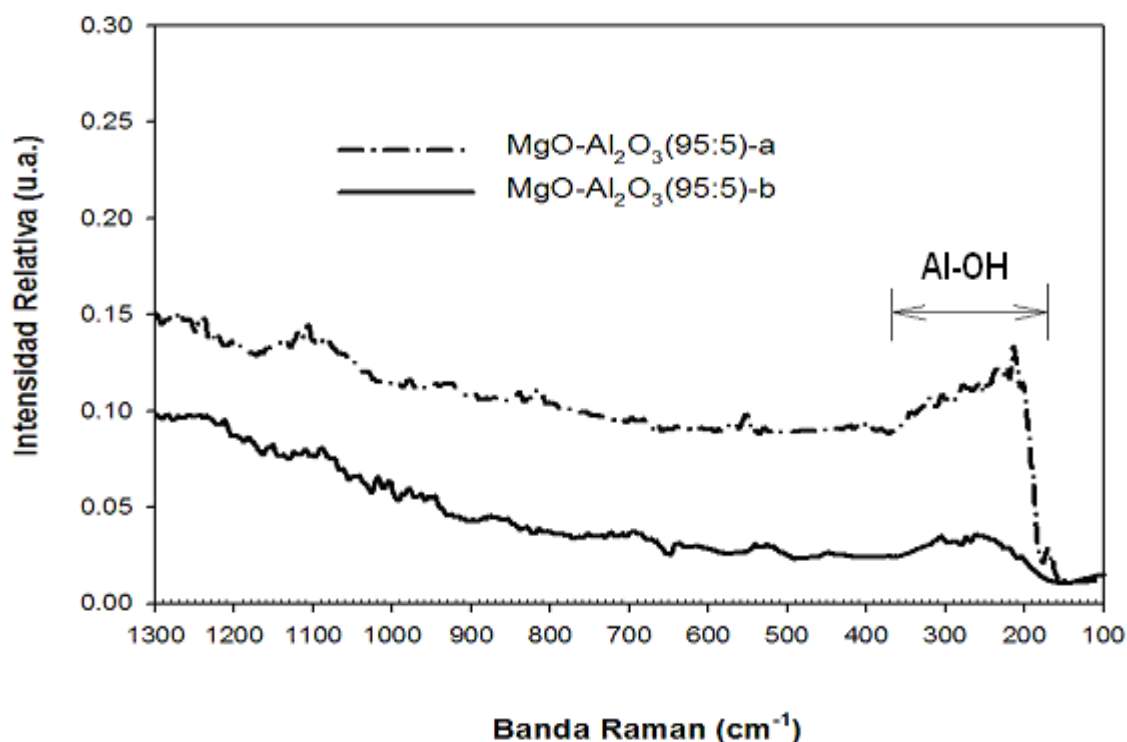


Figura V.6. Espectros Raman de los sólidos de óxidos mixtos de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3(95:5)$ -a y $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3(95:5)$ -b. Calcinado a 500°C .

V.VI. Espectroscopia de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible (EDR-UV-Vis) de los soportes con óxidos mixtos MgO-Al₂O₃(95:5).

La figura V.7 corresponden a los espectro de reflectancia difusa Uv-vis de los sólidos preparados por el método de sol gel, MgO-Al₂O₃(95:5)-a y MgO-Al₂O₃(95:5)-b. No se observa bandas, debido a que las transferencias de carga $O^{2-} \rightarrow Mg^{2+}$ y $O^{2-} \rightarrow Al^{3+}$, no presentan bandas en esta región. Aun así ambos espectros servirán como referencia al comparar los resultados obtenidos para los catalizadores discutidos en el siguiente capítulo.

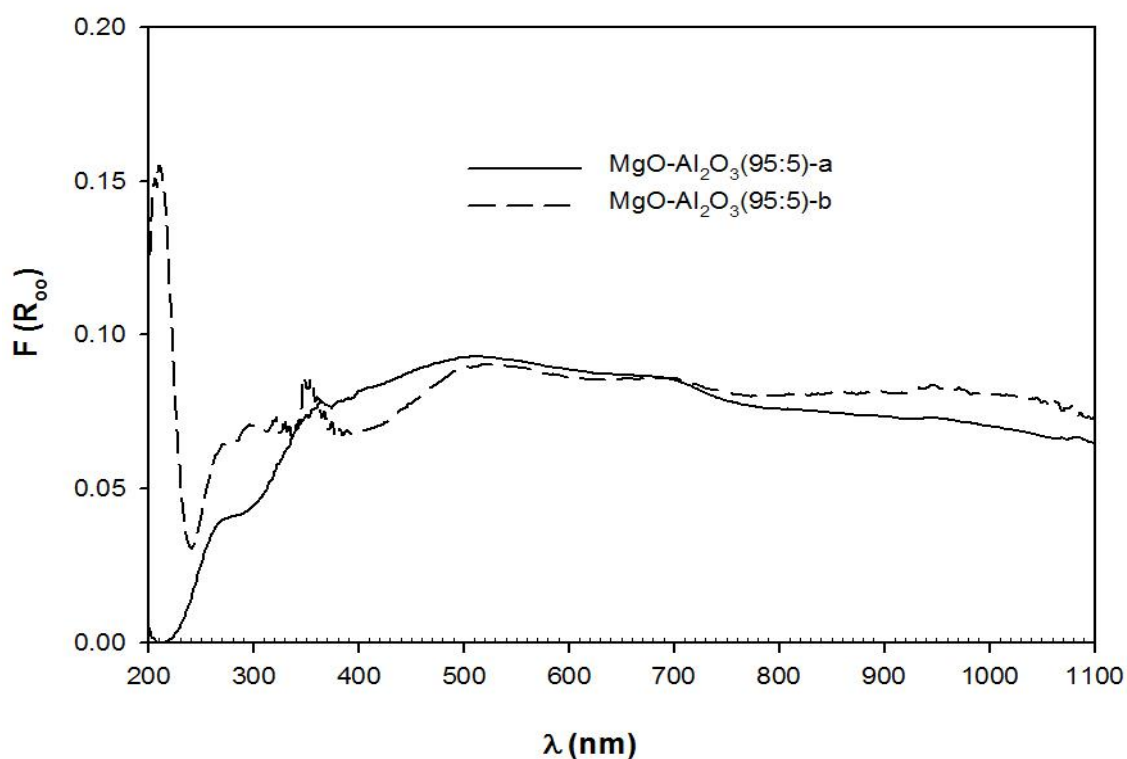


Figura V.7. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del sólido MgO-Al₂O₃ (95:5)-a y MgO-Al₂O₃ (95:5)-b, calcinados a 500°C.

V.VII. Conclusiones Parciales.

- Mediante la técnica sol-gel se obtuvieron sólidos MgO-Al₂O₃ (95:5) con áreas superficiales apropiadas al proceso de HDS.
- Las características morfológicas como volumen, tamaño y forma de poro, y por consiguiente el área superficial de los sólidos de óxidos mixtos de MgO-Al₂O₃(95:5) están controladas por los factores que intervienen en su síntesis, principalmente por los precursores empleados.
- El sólido MgO- Al₂O₃(95:5)-b sintetizado a partir de etóxido de magnesio e isopropóxido de aluminio disueltos en metanol y 1-propanol respectivamente, presentó una mayor área superficial en comparación con el otro sólido.
- El uso de alcóxidos como precursores favorece la formación de sólidos mesoporosos, con mayor volumen de poro y área superficial BET elevada.
- El pH neto superficial de los óxidos mixtos de MgO-Al₂O₃(95:5)-a y MgO-Al₂O₃(95:5)-b, está en función de los precursores empleados durante su síntesis, el cual no se modificó mucho al cambiar los disolventes, su pH permaneció en el rango de 6-8.

V.VIII. Bibliografía.

1. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *Catal. Today*, 41, 1998, 207.
2. R. J. Hunter, "Zeta potential in colloid science: Principles and applications", Ed. R.H. Ottewill, R. L. Rowell London, 1981.
3. H. Hu, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 99, 1995, 10897.
4. A. G. Parks, *Chem. Rev.* 65, 1965, 177.
5. S. R. Bare, *Langmuir*, 14, 1998, 1500.

CAPÍTULO VI

CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.

CAPÍTULO VI.

VI.I. Efecto del soporte sobre el heteropolioxomolibdato de Anderson.

Como ya se mencionó anteriormente en los antecedentes la mayoría de las aplicaciones de los polioxometalatos se enfoca a la catálisis en fase líquida. Esto es debido a que tiene un bajo costo y no son tan agresivos con el medio ambiente. Cabello y colaboradores [1] realizaron un estudio sobre estos materiales empleando como catalizador el molibdeno y como promotor el cobalto soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Demostrando que estos sistemas pueden ser considerados una nueva alternativa para la tradicional catálisis bimetálica.

En esta tesis se sintetizaron los heteropolioxomolibdatos de Anderson; $\text{NiMo}_6\text{Am-1a}$ y $\text{NiMo}_6\text{Am-1b}$, $\text{NiMo}_6\text{Am-2a}$ y $\text{NiMo}_6\text{Am-2b}$, $\text{NiMo}_6\text{Am-3a}$ y $\text{NiMo}_6\text{Am-3b}$ por último el $\text{NiMo}_6\text{Am-4a}$. Los resultados de espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (ERD UV-Vis) y Raman del capítulo IV, indicaron que el $\text{NiMo}_6\text{Am-4a}$ presenta la mejor interacción entre el Ni y Mo. Por lo anterior, se eligió el heteropolioxomolibdato $\text{NiMo}_6\text{Am-4a}$ para ser impregnado sobre el soporte $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3(95:5)\text{-b}$.

En este capítulo se presentan los resultados de espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectancia difusa Ultravioleta-Visible y Calorimetría Diferencial de Barrido. Con la finalidad de tratar de explicar el efecto del soporte sobre los heteropolioxomolibdatos impregnados, la discusión de resultados se realizará en función de los efectos de la temperatura de calcinación. En este sentido, la calcinación tienen como propósito anclar a la superficie del soporte las especies de Mo y Ni, este anclaje debe ser producto de una interacción óptima que permita a las especies de Mo y Ni ser sulfuradas y formar la fase activa “NiMoS” (sección I.II.8). Si la interacción soporte- $\text{NiMo}_6\text{Am-4a}$ es muy fuerte, el heteropolioxomolibdato se descompondrá y no permitirá una interacción Ni-Mo adecuada. Si es muy débil, el $\text{NiMo}_6\text{Am-4a}$ será lixiviado durante el proceso de sulfuración o bien durante la reacción. Lo que se desea tener es una interacción entre el Ni-Mo que permita la unión al soporte y que a su vez no se modifique la estructura del

heteropolioxomolibdato de Anderson, cuando sea sulfurado se forme la fase activa NiMoS y dar como resultado una buena conversión y selectividad en el proceso de HDS del DBT.

VI.II. Preparación de catalizadores NiMo/MgO-Al₂O₃.

Con el propósito de obtener catalizadores con 12% peso de MoO₃ y una relación molar de Ni/(Ni+Mo)= 0.3, el soporte sintetizado se impregnó por el método de llenado de poro con una solución acuosa de la sal de amonio de Anderson (NH₄)₃[NiMo₆O₂₄H₆]·7H₂O.

Con la técnica descrita se impregnaron 4 muestras. El sólido impregnado se dejó reposar por 2 horas a temperatura ambiente y cada una de las muestras fue tratada a diferentes temperaturas: secó a 110°C, 120°C, 200°C, por 12 horas. Finalmente, de la muestra seca a 110°C se calcinó a 400°C y 500°C (10 °C min⁻¹) durante 4 h. En la Tabla VI.1, se indica el tratamiento que se le dió a las muestras.

Tabla VI.2. Temperaturas de las muestras que fueron secadas y calcinadas.

Muestra Impregnada	Secado	Calcinado
1	110 °C	500 °C
2	110 °C	400 °C
3	120 °C	----
4	200 °C	----

VI.III. Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC) del heteropolioxomolibdato de Anderson.

La figura VI.1 corresponde al Termograma de calorimetría diferencial de barrido del heteropolioxomolibdato de Anderson (NiMo₆Am-4a), el cual se obtuvo por DSC. Esto con el fin de poder analizar el termograma que a continuación se presentan en los siguientes subtemas de este capítulo.

En la literatura no se encuentran reportes sobre termogramas de las especies de heteropolioxometatos, que podamos asociar con nuestra especie, por lo que solo es una propuesta en base a los resultados de espectroscopía Raman.

Con la finalidad de estudiar los cambios estructurales del $\text{NiMo}_6\text{AM-4a}$, por medio del estudio termodinámico podemos observar los siguientes picos endotérmicos a 191.7°C , 362.5°C y 410°C los cuales indican que alguna especie de $\text{NiMo}_6\text{AM-4a}$ pasan de una fase sólida a una líquida, el pico a 362.5°C es asociado a la ruptura de los enlaces Ni-Mo, podemos sugerir que si se sobrepasa está temperaturas no tendremos la especie $\text{NiMo}_6\text{AM-4a}$. Los picos exotérmicos a 312°C y 380°C se asocian al fenómeno de recristalización

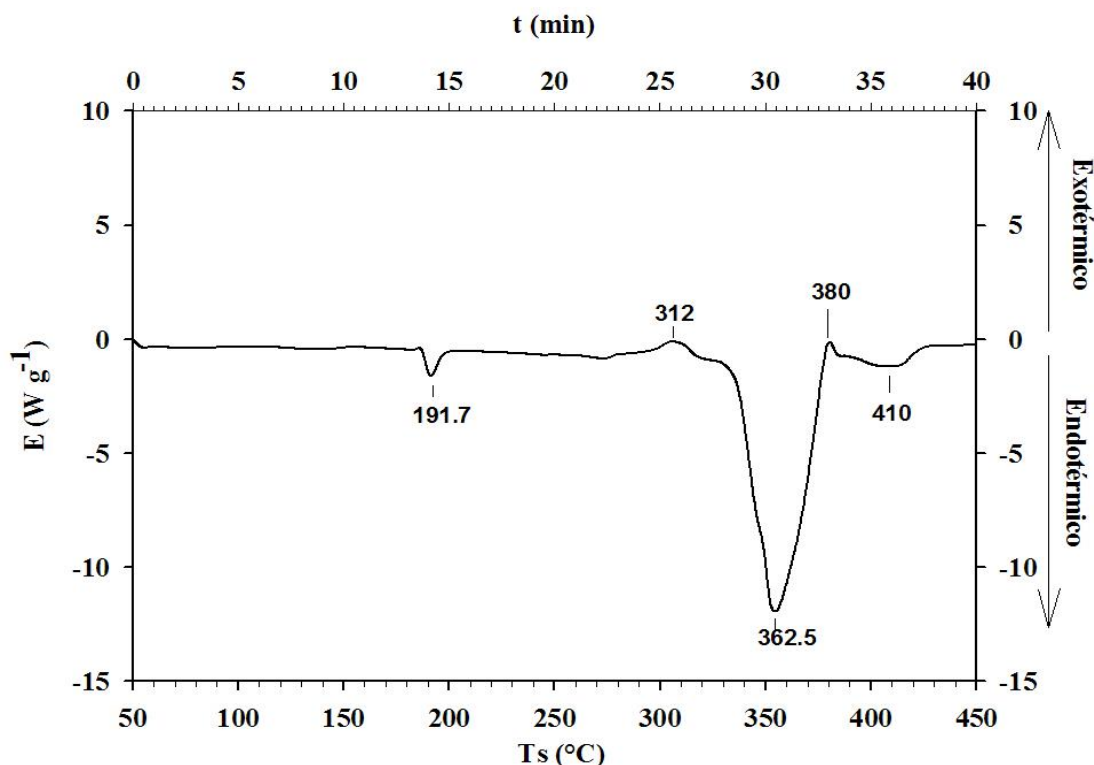


Figura VI.1. Termograma de Calorimetría diferencial de barrido del heteropolioxomolibdato de Anderson ($\text{NiMo}_6\text{AM-4a}$).

VI.IV. Estudio de las interacciones moleculares entre el heteropolioxomolibdato de Anderson NiMo₆Am-4a y el soporte MgO-Al₂O₃(95:5)-b.

VI.IV.1. Espectroscopía Raman.

Con la finalidad de conocer el efecto del soporte sobre el NiMo₆Am-4a, el catalizador se trato a temperaturas de 120°C, 200°C, 400°C y 500°C. Cada muestra se caracterizó por espectroscopia Raman. La figura VI.2 muestra los espectros Raman obtenidos de los catalizadores en función de la temperatura, como referencia se muestra el espectro Raman del NiMo₆Am-4a sin soportar. La banda a 1050cm⁻¹ es característica del ion NO₃⁻. El NiMo₆Am-4a muestra bandas a 930 cm⁻¹, 900 cm⁻¹, 890 cm⁻¹ y 360 cm⁻¹ las cuales se asocian a las especies Mo₈O₂₆⁴⁻, MoO₄²⁻, MoO₃ y Mo₇O₂₄⁶⁻, respectivamente [1,2]. Después de impregnar y secar a 120°C se observan bandas a 920 cm⁻¹ y a 360 cm⁻¹ asociadas a la especie Mo₇O₂₄⁶⁻ y por último la banda a 200 cm⁻¹ se asocia a la especie Mo₈O₂₆⁴⁻. Lo anterior sugiere que durante la impregnación, NiMo₆Am-4a se descompone, aun así muestra la presencia de molibdeno octaédrico. Para el catalizador calcinado a 500°C, muestra cuatro bandas a 320 cm⁻¹ y 200 cm⁻¹ son asignadas a la especie Mo₈O₂₆⁴⁻, la banda a 250 cm⁻¹ se asigna a la especie MoO₄²⁻, la banda a 690 cm⁻¹ [3] es asignada a la formación del NiO este sólido no es activo catalíticamente. Los espectros de las muestras calcinadas a 200°C y 400°C no muestran bandas. La falta de bandas Raman sugiere que no existen modos de vibración Mo=O terminal y Mo-O-Mo. También, estos modos de vibración pueden ser similares a los de la superficie del soporte. La acidez del heteropolioxometalato de Anderson y la basicidad del soporte serían las causas de la alta interacción Mo-soporte.

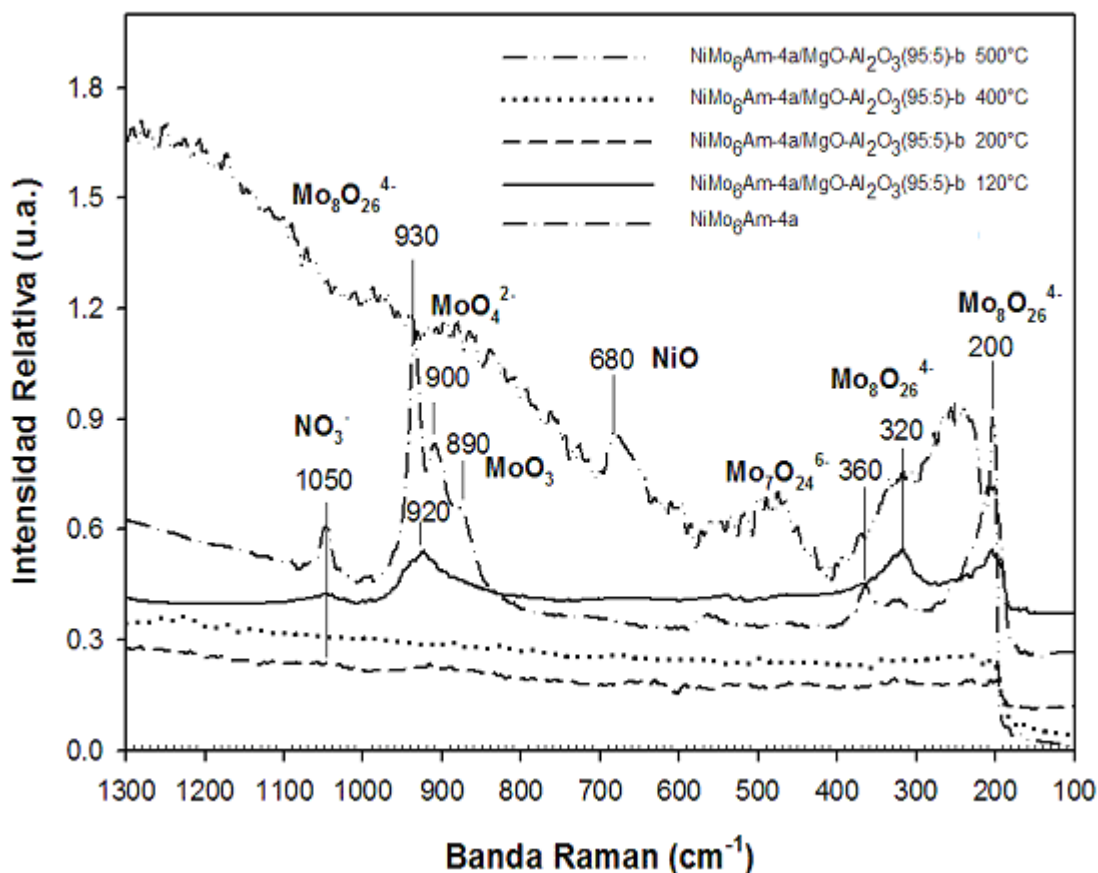


Figura VI.2. Espectroscopia Raman del catalizador $\text{NiMo}_6\text{Am-4a/MgO-Al}_2\text{O}_3(95:5)\text{-b}$ en función de la temperatura.

VI.IV.2. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible.

La Figura VI.3 muestra los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores $\text{NiMo}_6\text{Am-4a}$ soportados sobre $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3(95:9)\text{-b}$. En la región de 200-400 nm se podrían observar las bandas de las especies de Mo [4], pero también en esta región se observan las bandas de las especies de NO_3^- . Lo anterior sugiere una incertidumbre en la asignación de bandas para las especies de Mo. Por tal motivo se usará para analizar las especies de Ni presentes, las cuales se encuentran en la región de 400-1100 nm.

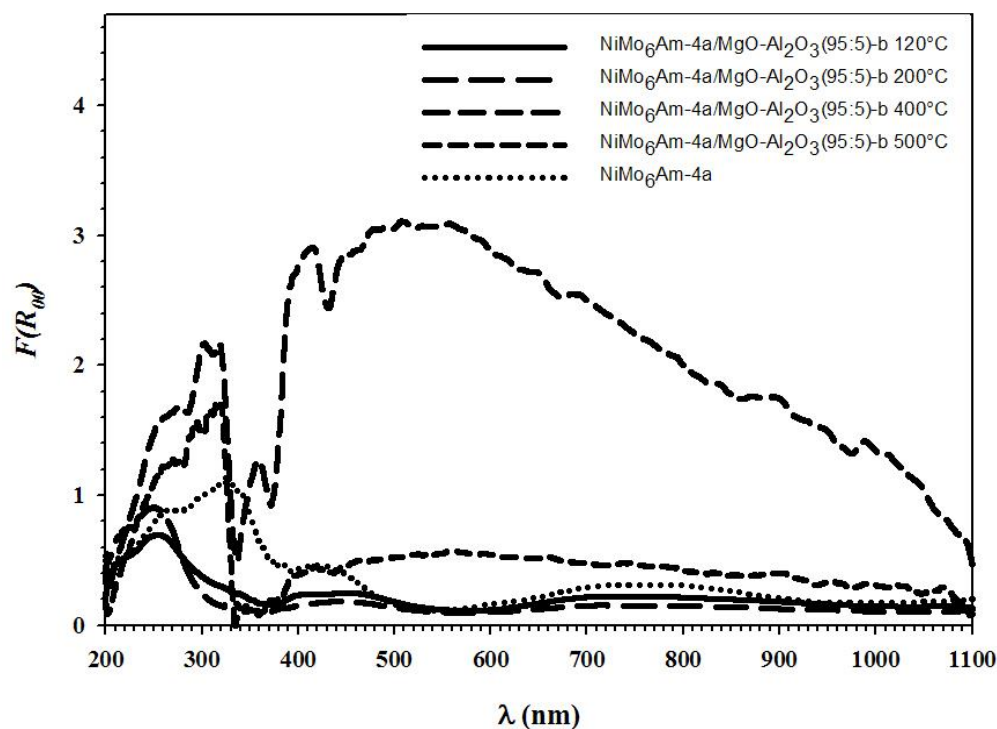


Figura VI.3. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis del catalizador NiMo₆Am-4a/MgO-Al₂O₃(95:5)-b en función de la temperatura.

La figura VI.4 muestra una ampliación de la figura VI.3, en la región de 400-1100 nm. El NiMo₆Am-4a muestra bandas a 710 y 790 nm, las cuales corresponden a ion níquel con simetría local octaédrica [Ni²⁺6O²⁻] [5]. El catalizador tratado a 120°C y 200°C muestran bandas similares al NiMo₆Am-4a, al aumentar la temperatura a 400°C y 500°C, estas bandas desaparecen. Lo anterior sugiere que el Ni²⁺ interactúa fuertemente con el soporte.

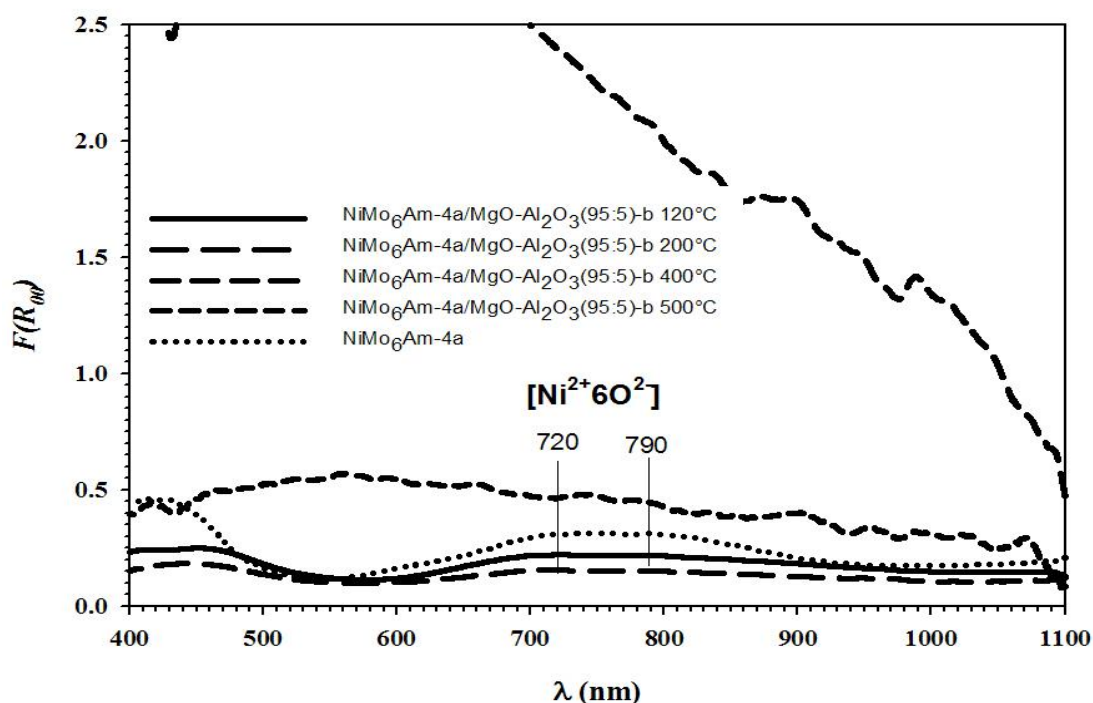


Figura VI.4. Espectro de reflectancia difusa UV-vis (región de 400 nm a 1100 nm) del catalizador $\text{NiMo}_6\text{Am-4a/MgO-Al}_2\text{O}_3(95:5)\text{-b}$ en función de la temperatura.

VI.IV.3. Calorimetría diferencial de barrido del catalizador $\text{NiMo}_6\text{Am-4a}$ soportado sobre $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3(95:9)\text{-b}$.

La figura VI.5 muestra el termograma de calorimetría diferencial de barrido del catalizador $\text{NiMo}_6\text{Am-4a}$ soportado sobre $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3(95:5)\text{-b}$ en función de la temperatura, donde se observan los cambios termodinámicos de las especies según dependiendo de la temperatura y el tiempo. Para el catalizador seco a 120°C presenta un pico exotérmico a 320°C asociado a un fenómeno de recristalización el cual podemos sugerir que se debe a la disminución de la banda a 920 cm^{-1} presentada en el espectro Raman (figura VI.2), también presenta picos endotérmicos a 187°C , 266°C , 330°C y 410°C asociados a un cambio de fase de sólido a líquido. El catalizador seco a 200°C presenta 3 picos

endotérmicos a 180°C, 205°C y 370°C asociados a un cambio de fase (sólido a sólido). Estos dos espectros presentan una tendencia similar, a lo que podemos sugerir que está presente la especie NiMo₆Am-4a, ya que como se observó en la figura VI.1, para la existencia de esta especie era necesario no elevar la temperatura más allá de 362.5°C. Para el catalizador calcina a 400°C se observa un pico a 170°C, mientras que el catalizador calcinado a 500°C este pico se ve desplazado a 255°C, ambos picos son endotérmicos asociados a un cambio de fase (sólido-sólido), esta tendencia a presentar solo un pico puede deberse a la inexistencia de las interacciones Ni-Mo dadas por el NiMo₆Am-4^a.

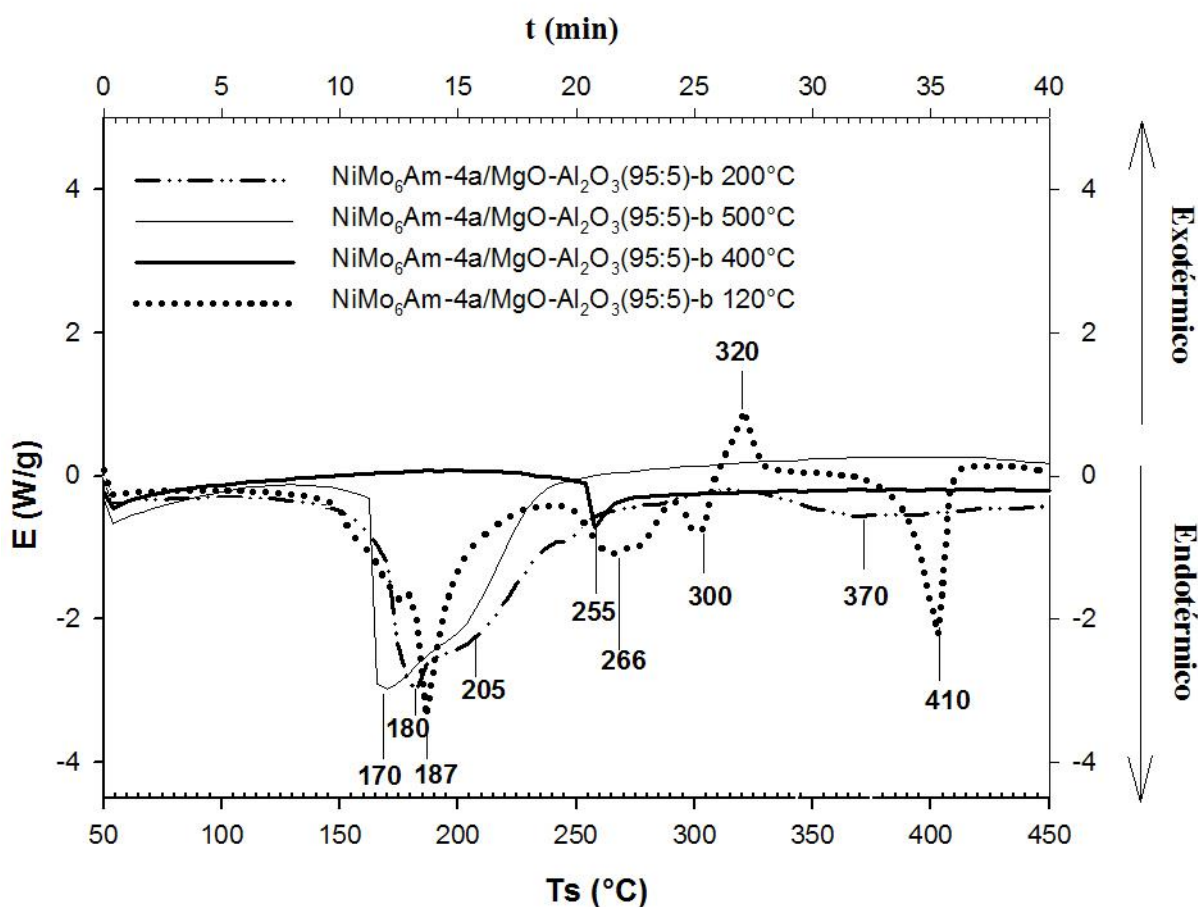


Figura VI.5. Termograma de calorimetría diferencial de barrido del catalizador seco a 120°C NiMo₆Am-4a/MgO-Al₂O₃(95:5)-b.

La tabla VI.2 muestra un resumen de los resultados obtenidos a partir de la espectroscopia Raman y de reflectancia difusa UV-Visible. La ERD-UV-Vis permitió conocer las especies de Ni presentes en los catalizadores, así como su simetría; mientras que las especies de Mo y su simetría fueron identificadas por medio de espectroscopia Raman.

Tabla VI.2. Principales resultados de la espectroscopia Raman y reflectancia difusa UV-visible de los catalizadores NiMo₆Am-4a/MgO-Al₂O₃(95:5)-b.

Catalizador NiMo ₆ Am-4a/MgO-Al ₂ O ₃ (95:5)-b	Raman		UV-Visible	
	Especies Mo	Simetría	Especies Ni	Simetría
Calcinado a 500°C	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Oh	NPB	NPB
Calcinado a 400°C	NPB	NPB	NPB	NPB
Seco a 200°C	NPB	NPB	[Ni ²⁺ 6O ²⁻]	Oh
Seco a 120°C	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻ MoO ₄ ²⁻	Oh Td	[Ni ²⁺ 6O ²⁻]	Oh

NPB = No presentaron bandas que demostraran su presencia en el sólido formado.

En la tabla IV.2, se puede observar que se favorece la formación de especies octaédricas tanto de Mo como de Ni sobre la superficie de los catalizadores, además de que durante el proceso de impregnación la estructura de la especie NiMo₆Am-4a se ve modificada, por lo que se puede concluir que la distribución de especies en la superficie del catalizador está controlada en gran parte por la naturaleza del soporte y por la temperatura.

VI.V. Conclusiones parciales

- Al momento de realizar la impregnación se pierden la mayoría de los heteropolianiones existentes en el NiM₆Am-4a, por la fuerte interacción que se da entre el soporte y los iones de Ni y Mo.
- A mayor temperatura de calcinación las especies de níquel octaédricas desaparecen, ya que una menor temperatura como lo es a 120°C, en el espectro de Uv-vis se observa con mayor claridad la banda a 720 nm de la especie de níquel octaédrica.
- A temperaturas intermedias se ve la formación del sólido cristalino MoO₃, el cual puede afectar en la evaluación catalítica.
- Los termogramas DSC de los catalizadores sirven de apoyo para comprobar con los espectros Raman que en realidad se están llevando a cabo las transformaciones debidas. Aunque claramente no podemos asignar un pico a cada especie.
- La mejor temperatura para manejar la impregnación es a 120°C ya que se conservan mayoritariamente las especies este resultado es visto en espectroscopia de reflectancia Uv-vis para níquel, la espectroscopia Raman mostró que la especie mayoritaria en la superficie de nuestro soporte es el Mo₇O₂₄⁶⁻.
- Las propiedades del soporte afectan a la especie que se impregna en él, cambiando las interacciones entre los iones, el soporte participa en la formación de una nueva interacción con la especie de níquel, al tener una temperatura menor de secado no eliminamos por completo todos los iones OH⁻ de la superficie del soporte MgO-Al₂O₃(95:5)-b, lo que hace que el ion Ni²⁺ puede interactuar con los hidroxilos.

VI.VI. Bibliografía

1. C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, *Appl. Catal.*, 197, 2000, 76.
2. L. Wang. W. K. L. Hall, *J. Catal.*, 66, 1980, 251.
3. J. Mazurelle, C. Lamonier, C. Lancelot, E. Payen, C. Pichon, D. Guillaume, *Catal. Today*, 2007, article in press:10.1016/j.cattod.2007.07.008.
4. M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. Catal.*, 119, 1989, 400.
5. G. L. Hernández, E. L. Ascencio, A. G. Lara, *Rev. Mex. Ing. Quím.*, 5, 2006, 311.

CAPÍTULO VII

ACTIVIDAD CATALÍTICA.

CAPÍTULO VII.

VII.I. Reacción general.

De acuerdo con el principio de Sabatier “existe una óptima interacción reactivo-catalizador, por la cual la velocidad de reacción es máxima”. La interacción no será débil para que no ocurra la formación del complejo superficial y no será muy fuerte para que no permita la desorción de los productos de reacción. Así, un catalizador aumenta la velocidad de aproximación a una posición de equilibrio la cual es química y termodinámicamente posible en su ausencia [1]. Por lo tanto al considerar que la reacción general es de primer grado se calculará la velocidad de reacción con respecto al consumo de dibenzotiofeno.

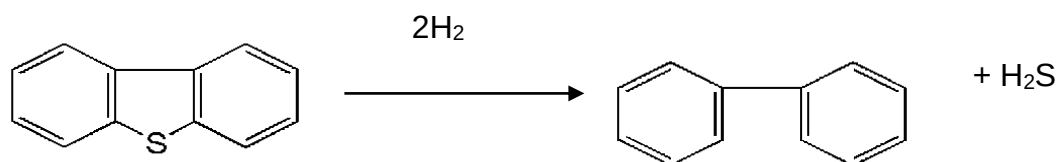


Figura VII.1. Reacción general de primer orden en función del consumo de dibenzotiofeno (DBT) [2].

La reacción de HDS de DBT sugiere, según las propiedades del catalizador, dos vías de reacción: a) la desulfuración directa que consume poco H_2 y produce principalmente bifenilo y b) la hidrogenación en la cual se observa como principales productos dicitclohexilo y ciclohexilfenilo, esta última consume valioso H_2 .

En esta sección se discuten los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los catalizadores NiMo soportados en $MgO - Al_2O_3$ secos a $120^\circ C$, $200^\circ C$ y calcinados a $400^\circ C$ a partir de una reacción modelo de HDS de DBT.

VII.II Evaluación de la actividad catalítica.

Los catalizadores secos a 120°C, 200°C y calcinados a 400°C se activaron por sulfuración con una corriente gaseosa de 4L h⁻¹ de 10% v/v H₂S/H₂ a T=400°C (5°Cmin⁻¹) durante 4h. Los catalizadores activos se evaluaron en la reacción modelo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en una micro-planta piloto a T=300°C y P=30bar usando un reactor de lecho fijo alimentado por 1.2 X 10⁻⁴ Lh⁻¹ de una solución de 0.37 mol de dibenzotiofeno por litro de heptano y un flujo de 2.2 Lh⁻¹ de H₂. La actividad se evaluó durante 8 horas, tomando muestras cada hora. Los productos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo Perkin Elmer AUTOSYSTEM XL equipado con detector de ionización de flama FID y columna capilar ULTRA2 (L= 24m,D.I = 0.32 mm). Los tiempos de retención de los componentes de la reacción se muestran en la tabla VII.1 [6]. El bifenilo (BF), es el producto de la hidrodesulfuración directa del dibenzotiofeno; el ciclohexilfenilo (CHF) y dicitclohexilo (DCH) son productos de desulfuración vía hidrogenación del dibenzotiofeno. El hexadecano es usado como disolvente y el dodecano como referencia interna.

Tabla VII.1. Tiempos de retención de cromatografía de gases de los productos de la reacción modelo de HDS de DBT. [1].

Componentes	Tiempo de retención (min).
Dodecano	5.5
Ciclohexilfenilo (CHF)	8.12
Bifenilo (BF)	9.50
Dicitclohexilo (DCH)	10.22
Hexadecano	16.5
Dibenzotiofeno (DBT)	18.5

La conversión se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$X_{DBT} = \frac{C_{DBT_0} - C_{DBT}}{C_{DBT_0}} = \frac{\left(\frac{A_{DBT_0}}{A_{Dodecano}} \right) - \left(\frac{A_{DBT}}{A_{Dodecano}} \right)}{\left(\frac{A_{DBT_0}}{A_{Dodecano}} \right)}$$

Donde:

A= área obtenida del cromatograma.

X_{DBT}= conversión del dibenzotiofeno.

DBT₀= dibenzotiofeno al inicio de la reacción.

DBT= dibenzotiofeno a un tiempo de la reacción.

La velocidad de reacción se estimó a partir de:
$$-r = \frac{(F_{0DBT}) * (X_{DBT})}{(m_{catalizador})}$$

Donde:

F_{DBT}= flujo molar de DBT a la entrada.

X_{DBT}= conversión de DBT.

m= masa del catalizador (gramos).

-r= velocidad de transformación.

VII.III. Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores NiMoS/MgO-Al₂O₃(95:5), seco 200°C, 120°C y calcinado a 400°C.

En la tabla VII.1 se muestra la velocidad, conversión y selectividad de la transformación del DBT en el proceso de HDS en presencia del catalizador NiMoS soportado en MgO-Al₂O₃(95:5), impregnados a pH=6, secos a 120°C, 200°C y calcinado a 400 °C. Las muestras se tomaron cada hora durante un lapso de 8 horas de reacción.

Tabla VII.2. Velocidad de reacción, selectividad y conversión catalizador NiMoS soportado en MgO-Al₂O₃(95:5) seco a 120°C, 200°C y calcinado a 400 °C.

Catalizador	r (1E-8 mol s ⁻¹ g ⁻¹) 8 h	Selectividad		% Conversión
		CHB	Bifenil	
NiMo seco 200°C	8.0	16%	84%	37
NiMo seco 120°C	1.6	NPS	100%	21
NiMo calcinado 400°C	0.78	NPS	100%	3

NPS.- No presento selectividad para este compuesto.

En la tabla VII.2 se observa que el catalizador NiMoS impregnado a pH=6, calcinado a 400°C es el que presenta actividad catalítica baja, aun teniendo el efecto promotor del níquel, lo anterior sugiere que como no presenta especies de Mo ni de Ni, esto se puede observar en la figura VI.2 y figura VI.3.

El catalizador seco a 200°C, presenta mayor actividad catalítica, obteniendo una velocidad de reacción mayor, así como la selectividad fue para dos compuestos (CHB y Bifenil), su conversión fue mayor a la de los otros dos catalizadores. El catalizadores seco a 120°C mostro una actividad catalítica menor a la del catalizador seco a 200°C pero mayor a la del catalizador calcinado a 400°C. Por otro lado, considerando que el catalizador NiMoS seco a 120°C, el cual presenta mayoritariamente la formación del sólido cristalino de MoO₃, y en menor parte las especies de Mo₈O₂₆⁴⁻ y [Ni²⁺6O²⁻] con simetría octaédrica (tabla VI.2) estas especies pueden, ser la causantes de su baja actividad catalítica.

VII.IV. Conclusiones parciales

- Los catalizadores NiMo seco a 120 C y calcinado a 400 C, su actividad catalítica fue muy baja debido a la pérdida de las interacciones entre el Ni-Mo.
- La actividad del catalizador seco a 200°C fue mucho mayor comparado con el seco a 120°C y calcinado a 400°C, esto se debe a que en su composición se encuentran las especies octaédricas de Mo y Ni.
- El proceso de calcinación favorece al rompimiento de las interacciones entre el ion níquel y el ion molibdeno, como se observa en la espectroscopia de reflectancia difusa Uv-vis, ya que a mayor temperatura empleada en el catalizador, menor será la intensidad de la banda que presenta el ion níquel con simetría de coordinación octaédrica.
- El proceso de secado a temperaturas bajas favorece a las bandas de las especies de níquel y molibdeno del NiMo₆Am-4a no se han tan afectadas por la interacción con el soporte.
- Entre mayor cantidad de sólido cristalino MoO₃ o NiO se forme en la superficie del catalizador, este se vuelve menos activo.
- Se propone eliminar el paso de calcinación para tener una mejor actividad catalítica.

VII.V. Bibliografía.

1. A. E. Cruz, “Efecto del soporte en la hidrodeshulfuración de Diesel: Síntesis de catalizadores NiO-MoO₃ soportados en óxidos mixtos MgO-TiO₂.”, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2007.
2. H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massot “Hydrotreating Catalysis science and technology”, Ed. Springer, 1996, p.112.
3. Topsøe, H. Clausen, H. 1996. Hydrotreating Catalysis. Edit. Springer. Alemania.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSIONES GENERALES.

CAPÍTULO VIII

VIII.I. Conclusiones generales.

- 1) La caracterización de las soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, permitieron conocer el pH adecuado para poder obtener a los iones de Ni y Mo, interactuando entre sí.
- 2) Las características morfológicas y el pH neto superficial de los óxidos mixtos $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ son controlados por los factores que intervienen en su síntesis, principalmente por los precursores empleados y por el disolvente empleado.
- 3) La distribución de especies en la superficie de los catalizadores está controlada por el pH neto superficial del soporte y no por el pH al que se impregno, al igual que la temperatura a la que secamos o calcinamos afecta a la distribución de las especies. A mayor temperatura de calcinación la especie de níquel se pierde, de acuerdo a los resultados obtenidos por medio de espectroscopia de reflectancia difusa Uv-vis.
- 5) La actividad catalítica del catalizador NiMoS soportados en $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3(95:5)$ -b calcinado a 400°C , fue muy baja en las primeras cuatro horas y después de la quinta hora comenzó a disminuir la actividad, por lo que se concluye que al calcinar el catalizador este rompe interacciones entre el Ni y Mo, y no se puede formar la fase NiMoS. Como se pudo observar en la espectroscopia Raman se confirmó la formación del sólido cristalino MoO_3 .
- 6) El efecto de la temperatura de secado es importante para estabilizar a las especies que se encuentran en la superficie, la temperatura a 120°C es la más apta para tener a los iones Ni y Mo interactuando.

7) La eliminación del paso de calcinación, concuerda con lo descrito en la literatura por Cabello y colaboradores, siendo esta la mejor ruta para que se siga manteniendo la estructura del HPM de Anderson al momento de realizarse la impregnación.

8) La actividad y selectividad esta dada por el catalizador de NiMoS soportado en MgO-Al₂O₃(95:5)-b seco a 200°C.

VIII.II. Perspectivas.

- Realizar la síntesis de óxidos mixtos de MgO-Al₂O₃ con mayor área superficial empleando alcóxidos (etóxido de magnesio e isopropóxido de aluminio) como precursores a diferentes concentraciones.

- Realizar la impregnación del catalizador en un soporte con un menor pH neto superficial, esto con el fin de que los iones OH⁻ no interactúen con el ion Ni²⁺.

- Caracterizar los catalizadores en fase sulfuro por medio de la espectroscopia Raman y la espectroscopia de reflectancia UV-vis.

Caracterizar los heteropolioxomolibdatos de Anderson por medio de difracción de rayos X.