



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA- IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERIA

“EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN

DE FENOL Y CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE

CATALIZADORES Ni-RU SOPORTADOS”

Que presenta

Omar Uriel Valdés Martínez

Para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesor:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Secretario: Dra. María Antonia Cortés Jácome

Vocal: Dr. Enelio Torres García



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00101

Matricula: 2133803079

EVALUACION CATALITICA EN LA
HIDRODESOXIGENACION DE FENOL
Y CARACTERIZACION
FISICOQUIMICA DE
CATALIZADORES Ni-Ru
SOPORTADOS

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 3 del mes de diciembre del año 2015 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA
DR. ENELIO TORRES GARCIA
DRA. MARIA ANTONIA CORTES JACOME

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: OMAR URIEL VALDES MARTINEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

a probar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



Omar Valdes
OMAR URIEL VALDES MARTINEZ
ALUMNO

REVISÓ

Julio Cesar de Lara Isassi
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Dr. Jose Gilberto Cordoba Herrera
DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

Dr. Jose Antonio de los Reyes Heredia
DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

VOCAL

Dr. Enelio Torres Garcia
DR. ENELIO TORRES GARCIA

SECRETARIA

Dra. Maria Antonia Cortes Jacome
DRA. MARIA ANTONIA CORTES JACOME

Abreviaturas

HDT	Hidrotratamiento
HDS	Hidrodesulfuración
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDM	Hidrodesmetalización
HDO	Hidrodeoxidación
DDO	Desoxigenación Directa
HYD	Hidrogenación
NiRu	Fase activa compuesta por níquel y rutenio
H ₂	Hidrogeno
Ni	Níquel
Ru	Rutenio
O ₂	Oxigeno molecular
N ₂	Nitrógeno molecular
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio
TiO ₂	Óxido de titanio
ZrO ₂	Óxido de zirconio
MCP	Metilciclopentano
h	Horas
F-N ₂	Fisorción de N ₂
DRX	Difracción de rayos X
TPR	Reducción a temperatura programada

TPD	Desorción a temperatura programada
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
HRTEM	Microscopía electrónica en modo de transmisión en alta resolución
TPD	Desorción a temperatura programada
ppm	Partes por millón
Sg	Área específica
BET	Brunauer Emmet y Teller
V _p	Volumen de poro
P	Presión de operación
P _o	Presión atmosférica
T	Temperatura ambiente
Å	Armstrong
R _o	Velocidad de reacción inicial (mol reactivo /mol de metal * s)

Índice

RESUMEN 1

CAPÍTULO I 4

Introducción

1.1.- Motivación	4
1.2.-Biocombustibles	4
1.3.-Reformación catalítica de bioaceite	6
1.4.-Hidrotratamientos	8
1.5.-Soporte	12
1.5.1 Al ₂ O ₃	12
1.5.2.- TiO ₂	13
1.5.2.- ZrO ₂	14
1.6.-Fase Activa	15
1.7 Conclusiones	16
1.8 Hipótesis	17
1.9.-Objetivos	17
General	17
Específicos	17
Referencias	18

CAPÍTULO II 20

Metodología experimental

2.1 Síntesis	20
2.2 Evaluación catalítica	22
2.2.1 Pruebas en reactor por lotes	22
2.2.2 Reacción en sistema en continuo	23
2.3.-Caracterización	24
2.3.1 DRX	24
2.3.2 TPR	24
2.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	24
2.3.4 XPS	24
2.3.5 Quimisorción de H ₂	24
2.3.6 TGA	25
2.3.7 TPD-NH ₃	25
Referencias	25

CAPITULO III 26

Resultados

3.1 Caracterización	26
3.1.1 DRX (Soportes sintetizados)	26
3.2.2 TPR	29

3.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	37
3.1.4 XPS	44
3.1.5 Quimisorción de H ₂	49
3.1.7 TPD NH ₃	50
3.2 Evaluación catalítica	51
3.2.1 Pruebas en reactor por lotes	51
3.2.2 Catalizadores no calcinados	57
3.2.3 Reacción en sistema en continuo	60
3.2.3 TGA	65
Referencias	68
<u>CAPITULO IV</u>	70
Conclusiones	
Apéndice A (Figuras TPD)	72
Apéndice B (Figuras Rendimiento-Conversion)	74

RESUMEN

La fuerte dependencia de los combustibles fósiles como principal recurso energético ha puesto en el centro de la investigación el estudio de fuentes alternas de energía, que atiendan a las necesidades del sector del transporte. La refinación de bioaceite vía Hidrodesoxigenación (HDO) permite modificar características indeseables relacionadas con su alto contenido de oxígeno. El producto obtenido posee propiedades similares a las fracciones refinadas del crudo, como la gasolina o el diesel, y podría ser procesado para ser compatible con los motores. Debido a la similitud con el proceso de Hidrodesulfuración (HDS), los catalizadores utilizados en este proceso, con base en sulfuros de Mo promovidos por Co o Ni, han sido ampliamente estudiados en HDO, si bien se trata de materiales activos, presentan problemas de desactivación por la ausencia de azufre, e inestabilidad por la gran cantidad de agua formada. En ese sentido, el desarrollo de nuevos materiales catalíticos para este tipo de procesos resulta relevante. El níquel ha sido ampliamente estudiado en hidrotratamiento por sus propiedades hidrogenantes y ha sido probado en HDO, siendo activo en soportes como ZrO_2 y Al_2O_3 , favoreciendo la ruta hidrogenante sobre la desoxigenación directa. Los metales nobles también han sido estudiados siendo el más prometedor el Ru, posiblemente relacionado por su alta afinidad por el oxígeno. Adicionalmente, la caracterización de sistemas bimetalicos Ru-Ni ha mostrado que existe una fuerte interacción entre metales y un efecto sinérgico en procesos como la reformación de CO. Sin embargo, este tipo de sistemas no ha sido estudiado ampliamente en HDO y existe evidencia para creer que puede llevar a cabo el proceso mejor que los catalizadores típicos de HDS.

El objetivo central de este trabajo fue la evaluación comparativa de catalizadores bimetalicos de Ni-Ru sobre distintos soportes (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3) para la HDO de fenol como compuesto oxigenado modelo. Debido a que los soportes TiO_2 y ZrO_2 generalmente presentan áreas superficiales pobres para las necesidades catalíticas, éstos fueron sintetizados mediante la técnica sol gel con un tratamiento solvotérmico para procurar áreas superficiales más atractivas desde el punto de vista catalítico. La γ Al_2O_3 utilizada fue comercial.

La síntesis de los sólidos se realizó mediante impregnación incipiente a partir de soluciones de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Ru(NO)(NO_3)_3$ como precursores metálicos. Además de los catalizadores bimetalicos, se impregnaron los sólidos con los metales de manera individual para encontrar una posible promoción por la adición de un segundo metal. Se procuró una carga baja del metal noble (0.6 átomos / nm^2) y una carga más alta de Ni (10 átomos/ nm^2). También se preparó una serie adicional (únicamente de los catalizadores

bimetálicos) para estudiar el efecto de la calcinación en el desempeño catalítico de los materiales.

Los sólidos se caracterizaron por reducción a temperatura programada (Temperature-Programmed Reduction, TPR). Los catalizadores de mayor interés también se caracterizaron por microscopía de transmisión de alta resolución (High Resolution Transmission Microscopy, HRTEM), espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), quimisorción de hidrógeno y Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis, TGA). Todos los materiales se evaluaron en la reacción de HDO de Fenol en un reactor cerrado, operando en modo batch de 100 ml a condiciones de 320 °C de temperatura y presión 800 psi de H₂. Algunos materiales también se evaluaron para la misma reacción pero en sistema en continuo.

La caracterización mediante TPR para los materiales calcinados de Ru-Ni en todos los soportes mostró el efecto del primer metal sobre la reducibilidad del Ni. Por un lado se encontró que la presencia del Ru reducido a menores temperaturas que el Ni facilitaría la reducción de éste al disociar hidrógeno, o se sugirió un contacto cercano entre metales y un posible efecto spillover entre metales.

Los estudios por HRTEM y quimisorción de hidrógeno indicaron que el proceso de calcinación afectó negativamente y de manera significativa la dispersión de los metales, con respecto a las muestras que no fueron sometidas previamente a este tratamiento. También se observó que la adición de Ru favoreció la dispersión del Ni. Adicionalmente, resultados de XPS señalaron que la adición del Ru favoreció la reducibilidad del Ni.

En cuanto al desempeño catalítico, en la evaluación por lotes se observó que para catalizadores de Ru-Ni/Al₂O₃ y Ru-Ni/ZrO₂ existía un efecto de sinergia entre metales, que es apreciada al encontrar velocidades iniciales de reacción mayores a las obtenidas de manera aditiva para ambos catalizadores monometálicos. En el TiO₂ no fue posible concluir acerca de este efecto, el catalizador de Ru sobre éste soporte mostró una actividad hasta 4 veces superior a la observada en los otros soportes. También se estudió el efecto de la calcinación en el desempeño catalítico y se encontró que los materiales no calcinados fueron hasta 4 veces más activos que los mismos calcinados. Gracias a los resultados de quimisorción y HRTEM podemos proponer que se debe a un efecto de mayor dispersión metálica asociado con la interacción metal soporte alcanzada al obtener partículas metálicas partiendo del óxido previamente formado con la calcinación o bien, provenientes de los precursores sin este tratamiento. Cabe mencionar que para todos los materiales se favoreció la ruta HYD sobre la DDO.

Mediante las reacciones en el sistema en continuo se pudo apreciar una aparente promoción en los catalizadores de TiO_2 . Esta diferencia se podría asociar con la naturaleza del contacto entre el catalizador y el fenol, además de la disponibilidad de hidrógeno debido al alto flujo alimentado. Los catalizadores bimetálicos no calcinados, que fueron los que mostraron mayor actividad en batch, también fueron evaluados con concentraciones de reactivo más altas, los catalizadores soportados sobre TiO_2 y Al_2O_3 mostraron ser estables y activos a las condiciones de reacción, sin embargo para el catalizador soportado sobre ZrO_2 se observó un proceso de desactivación a lo largo del tiempo.

No hay evidencia en la literatura de materiales de Ru-Ni en reacciones de HDO: Este primer estudio nos permitió encontrar que este tipo de materiales son altamente activos y por lo tanto prometedores en la reacción de HDO de fenol. En ese sentido resultan de gran interés para futuros estudios que permitan entender el sistema y el desarrollo de nuevos materiales catalíticos para la HDO de bioaceite.

CAPÍTULO I

Introducción

1.1.- Motivación

La mayoría de las actividades industriales de la sociedad moderna tienen una fuerte dependencia del petróleo y sus derivados, ya sea de manera directa como fuente de materias primas para el desarrollo de productos o bien, por su relación con el sector energético. En el año 2013 el 88 % de la energía consumida a nivel mundial se produjo a partir de combustibles fósiles¹.

Desde finales del siglo pasado, la investigación para el desarrollo de fuentes alternas de energía como reemplazo a la gasolina o diesel ha ido en aumento. También se ha puesto un particular interés en el desarrollo de combustibles equivalentes a los típicamente usados, pero con fuentes de materia prima distintas al petróleo, que además puedan ser procesados con la infraestructura existente. En ese sentido, encontramos a los denominados “biocombustibles”. Este tipo de alternativa resulta de gran interés para la industria del transporte, hecho comprensible si tomamos en cuenta que ésta consume 1/5 del total de la energía producida a nivel mundial².

1.2.-Biocombustibles

De acuerdo con la “*International Energy Agency*” podemos clasificar a los biocombustibles en tres grandes grupos³(Figura 1):

- *Biocombustibles de primera generación*: En general proceden de cultivos que utilizan técnicas similares a las de las cosechas agrícolas alimenticias, o incluso utilizan a éstas como materia prima como los azúcares y aceite vegetal.
- *Biocombustibles de segunda generación*: no compiten por la utilización de suelos agrícolas, sino que son producidos a partir de biomasa lignocelulósica, como la contenida en paja, tallos, hierbas, madera etc.
- *Biocombustibles de tercera generación*: son principalmente los aceites procedentes de algas y otros microorganismos. Este tipo de procesos se encuentran muy lejos de su desarrollo a gran escala.

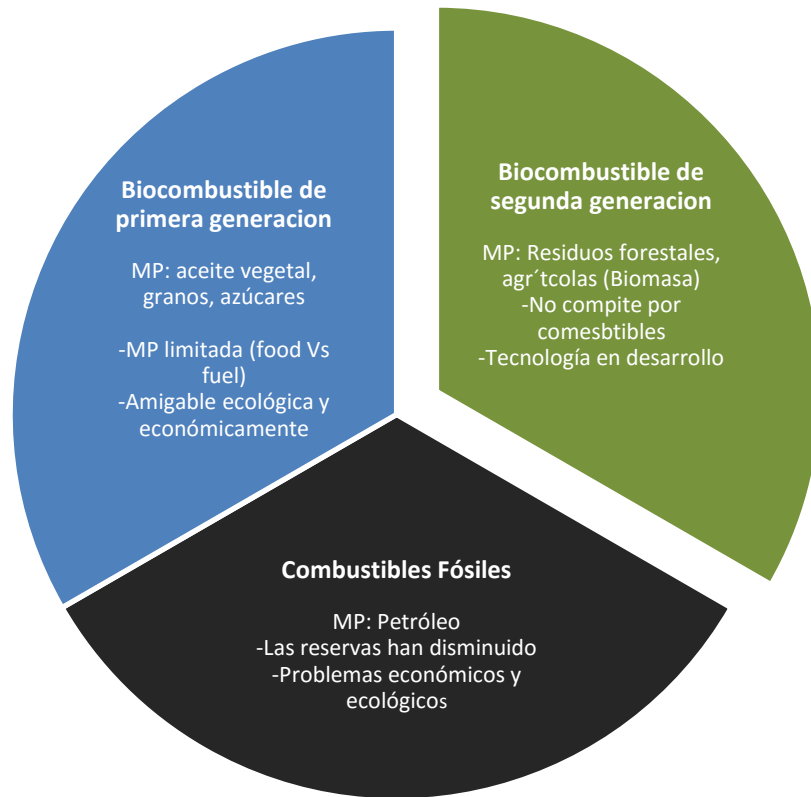


Figura 1.- Generalidades de los biocombustibles de primera y segunda generación y su comparación con los combustibles fósiles.

La biomasa puede ser tratada mediante distintos métodos para su transformación a combustibles. En una primera etapa (generalmente, gasificación, pirólisis o hidrogenólisis) se contempla la transformación de la biomasa a un producto de composición menos robusta que sirva como materia prima para un proceso posterior. En la figura 2 se esquematiza las posibles rutas de tratamiento.

La pirólisis consiste en la descomposición térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno u otros agentes para obtener productos en fase líquida preferentemente, mientras que mediante la gasificación, la materia se trata con algún agente gasificante, generalmente, vapor de agua y aire, para la obtención de gas de síntesis. La hidrólisis se efectúa mediante enzimas o mediante algún agente químico como el ácido clorhídrico y sulfúrico (hidrólisis ácida) o con una base fuerte (hidrólisis alcalina), para la obtención de azúcares.

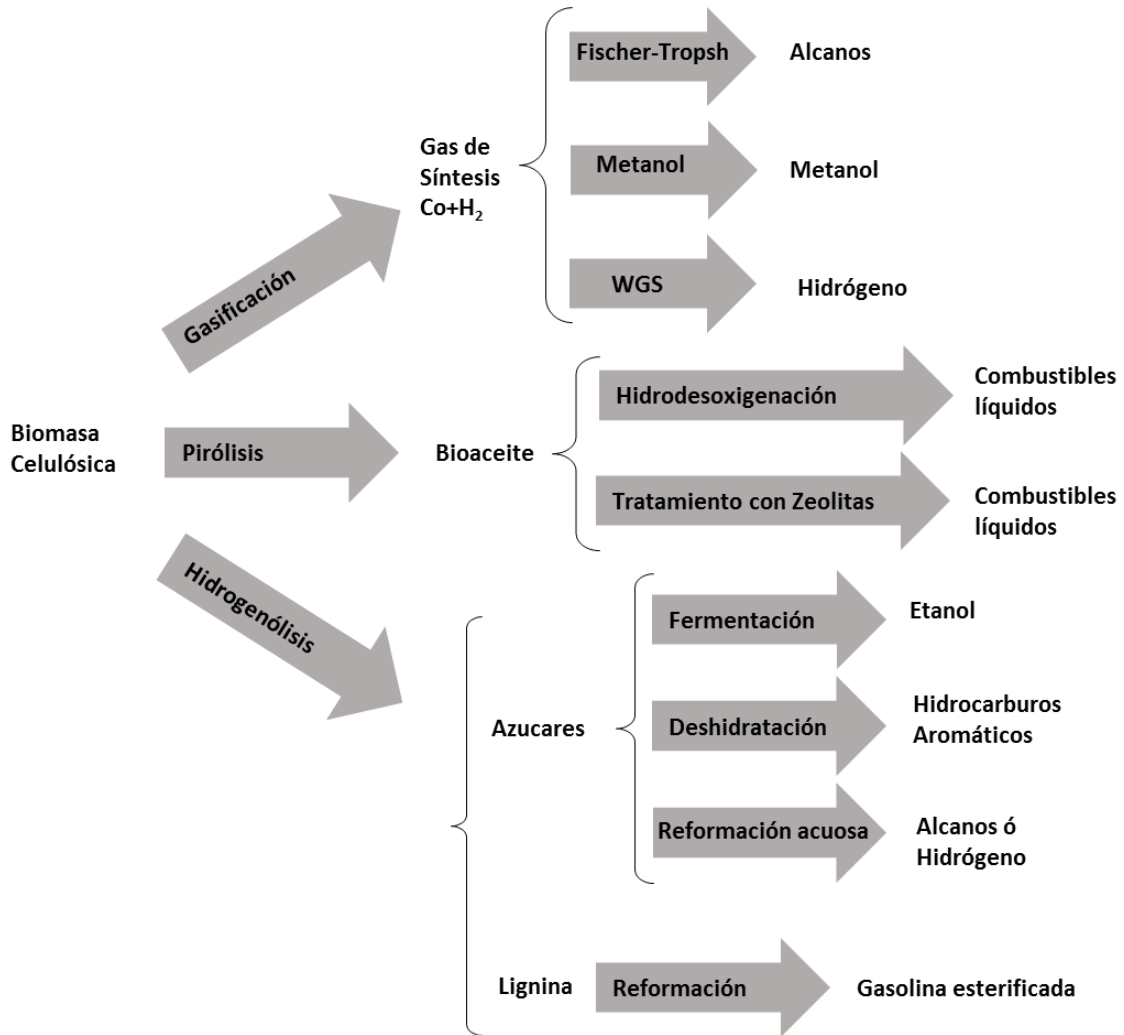


Figura 2.-Estrategia para la producción de biocombustibles a través de biomasa lignocelulosa. Adaptado de Hubber⁴.

1.3.-Reformación catalítica de bioaceite

Como se mencionó anteriormente, para la obtención de hidrocarburos combustibles a partir de la biomasa, una de las rutas posibles consiste en la pirólisis de ésta para la obtención de bioaceite. Posteriormente el cracking por zeolitas y la hidrodesoxigenación (HDO) ofrecen una opción para su reformación catalítica y su posible procesamiento en refinerías de crudo. Sin embargo, la gran diferencia en la composición elemental y propiedades físicas del petróleo y el bioaceite dificultan el proceso. La tabla 1 muestra algunas de ellas.⁵

Tabla 1. Comparacion de la composicion elemental y propiedades fisicas del bioaceite y el crudo

Analisis Elemental, wt %	Aceite de pirólisis	Petróleo
Carbono	40-50	85
Hidrógeno	6.0-7.6	11-13
Oxígeno	36-52	0.1-1.0
Azufre	0-0.02	1.0-1.8
Nitrógeno	0-0.15	0.1
Agua, wt %	17-30	0.02-0.1
pH	2.4-2.8	-
Viscosidad cP	13-30	180
Densidad	1.2-1.3	0.9-1.0

Como se puede observar en la tabla 1, existe una notable diferencia en el contenido de oxígeno del bioaceite con respecto al crudo. La remoción de éste elemento resulta el reto principal para que el producto posea características fisicoquímicas similares al petróleo. Se han identificado más de 300 compuestos oxigenados de distinta naturaleza química y su composición será función de la fuente de biomasa y las condiciones de pirólisis⁶. Específicamente para el caso de los bio-aceites obtenidos por pirólisis de biomasa lignocelulosa, los fenoles sustituidos y guayacoles son los principales componentes y por lo tanto los más usados como compuesto modelo. El grado de reactividad de cada grupo funcional se muestra en la figura 3⁷.

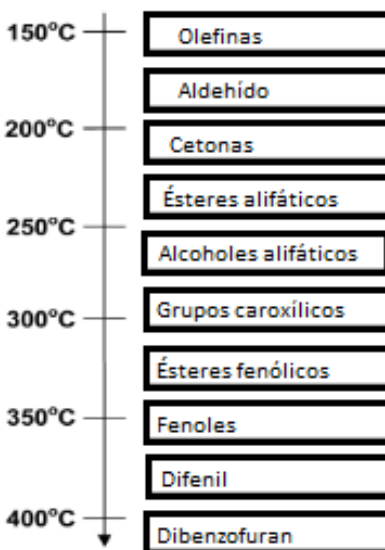


Figura 3.- Reactividad de los compuestos oxigenados de acuerdo con el grupo funcional⁶

Este orden en la reactividad resulta consistente cuando se observa la tabla 2, donde se muestra la energía necesaria para romper el enlace C-O de acuerdo con el grupo funcional asociado.

Tabla 2. Energía de disociación para distintas moléculas oxigenadas

Enlace	Energía de disociación kJ/mol
R-OR	339
R-OH	385
Ar-OR	442
Ar-OH	468

El hidrotratamiento es la ruta más viable para la eliminación de oxígeno a través de la hidrodeseoxigenación para formar hidrocarburos y agua. La HDO de bioaceites consiste típicamente en 2 etapas⁸: en una primera etapa de estabilización, que ocurre a temperaturas menores de 300 °C para evitar la formación de coque y polimerización de los compuestos oxigenados durante la etapa de desoxigenación, se obtienen productos parcialmente desoxigenados como fenoles, furanos, y ácidos carboxílicos. En una segunda etapa a temperaturas de hasta 400 °C y altas presiones de hidrógeno pueden llegar a transformarse en hidrocarburos totalmente desoxigenados. La primera etapa permite la obtención de combustibles para ser usados en la generación de calor y electricidad⁹. La segunda etapa puede ser útil para producción de combustibles para el sector del transporte.

El diseño racional de catalizadores más eficaces para HDO requiere la comprensión fundamental de mecanismos y cinética de los materiales estudiados, por lo que la mayoría de los estudios se han llevado a cabo usando compuestos modelo como fenoles, guayacoles, furanos, y ácidos carboxílicos, que son los principales componentes del bioaceite.

1.4.-Hidrotratamientos

Los hidrotratamientos (HDT) son procesos fundamentales dentro de las refinerías de crudo, donde se llevan a cabo procesos de hidrocrackeo, hidrodeseulfuración (HDS), hidrodese nitrogenación (HDN) y hidrodeseoxigenación (HDO) con el objetivo de remover heteroátomos presentes en los cortes del petróleo que puedan dañar los motores o

presenten fuertes afecciones al medio ambiente. La HDO no ha sido tan estudiada como la HDS debido al bajo contenido de oxígeno en las corrientes de refinación. No obstante, el alto contenido de oxígeno en el bioaceite vuelve del HDO un área clave de desarrollo.

Inicialmente, la investigación para la HDO estuvo enfocada en los catalizadores del tipo $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (sulfurados) por ser los catalizadores industriales usados en HDS. Esto debido a la similitud del proceso al tratarse la corriente de crudo para la eliminación de los heteroátomos (figura 3). La reacción en este tipo de catalizadores se lleva a cabo vía sitios coordinadamente insaturados de azufre (CUS) que son regenerados por el ambiente rico en H_2S formado durante el proceso. Estos catalizadores han sido ampliamente estudiados en reacciones de HDO^{10, 11, 12, 13} y resultan activos, sin embargo suelen desactivarse por la ausencia de azufre y no llevarse a cabo la regeneración del sitio. La forma no sulfurada de estos catalizadores es menos activa¹⁴ lo que indica la necesidad de agregar una fuente externa de azufre o la de co-procesar petróleo y bioaceite.

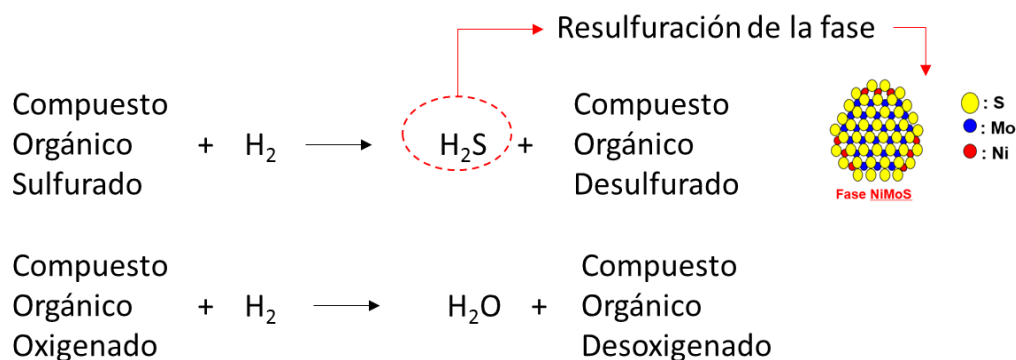


Figura 3.- Comparación generalizada de los procesos de HDS y HDO, durante la HDO no hay una atmósfera rica en azufre para la regeneración de la fase

Además de las complicaciones asociadas con resulturación de la fase activa, el cambio estructural del soporte por la gran cantidad de agua producida y la desactivación por coque relacionada por la naturaleza ácida del Al_2O_3 ¹⁵ también resulta un problema con los catalizadores industriales, ya que como se ha reportado en la literatura el Al_2O_3 puede ser transformada en boehmita bajo esas condiciones. Las rutas de reacción preferentes durante el procesamiento de bioaceites vía HDO resulta fuertemente influenciado por la naturaleza química de la fase activa y el soporte del catalizador empleado. Durante el proceso se han identificado reacciones simultáneas del tipo hidrocraqueo, hidrogenación,

polimerización y descarboxilación principalmente¹⁶, la figura 4 esquematiza éstas y algunas otras reacciones posibles.

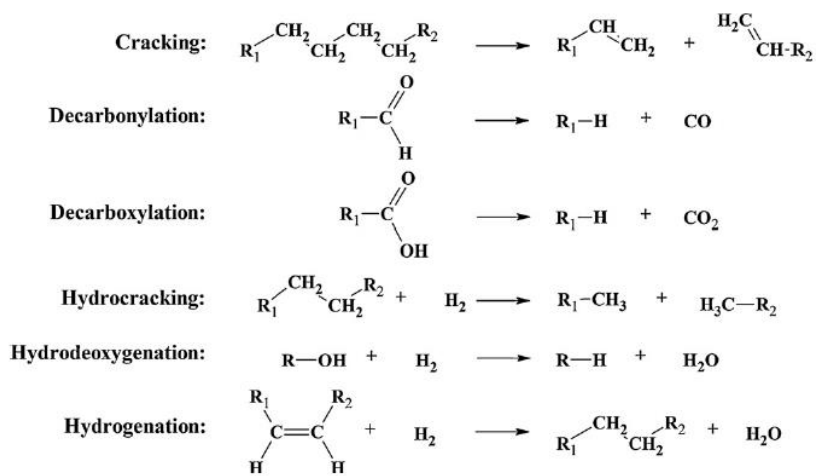


Figura 4. Ejemplos de las posibles reacciones llevadas a cabo en el hidrot ratamiento catalítico de bioaceite⁶.

El consumo de hidrógeno será función de la ruta seguida. De manera general se proponen dos rutas para eliminación del oxígeno que son la desoxigenación directa (DDO) y la hidrogenación (HYD) para la saturación del hidrocarburo, para la posterior deshidratación del grupo hidroxilo mediante HDO, Bui et al.¹³ proponen el siguiente esquema de reacción con ambas rutas esquematizadas (figura 5).

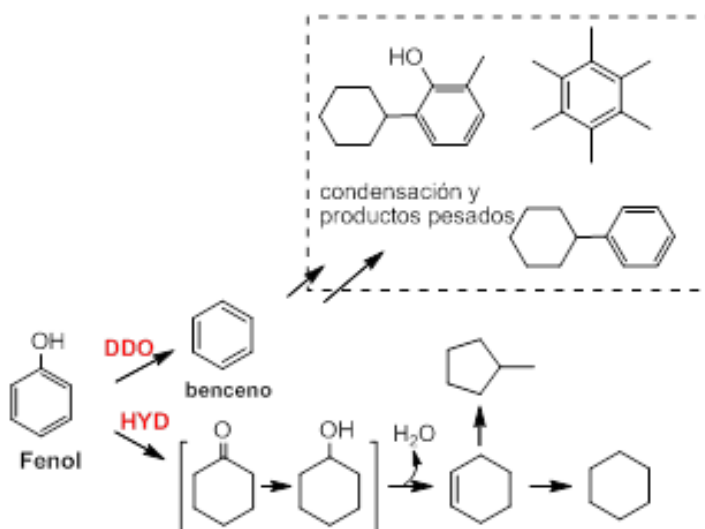


Figura 5. Esquema de las posibles rutas de reacción durante la HDO de Guayacol.

Se observa que partiendo del fenol, se siguen las rutas antes mencionadas. Por la DDO la molécula es transformada en benceno, mientras que por la ruta HYD el anillo bencénico es primeramente hidrogenado para ser transformado en ciclohexanona y ciclohexanol, que son rápidamente transformados ciclohexeno, este a su vez puede ser transformado en aromáticos saturados como metilciclohexano o ciclohexano.

Los mecanismos de actividad propuestos para la HDO de fenol en cada tipo de catalizador es distinto, sin embargo para el caso de catalizadores no sulfurados, podemos describir de manera general su funcionamiento de la siguiente manera:

Óxidos Metálicos: Ha sido propuesto que estos catalizadores funcionen mediante 3 etapas. La quimisorción vía oxígeno en un sitio de metal coordinadamente insaturado, la donación de un protón del grupo hidroxilo, y la desorción. En este mecanismo. La generación de vacantes es responsable de la activación tanto del compuesto oxigenado como del hidrógeno en la superficie catalítica¹⁷ (figura 6).

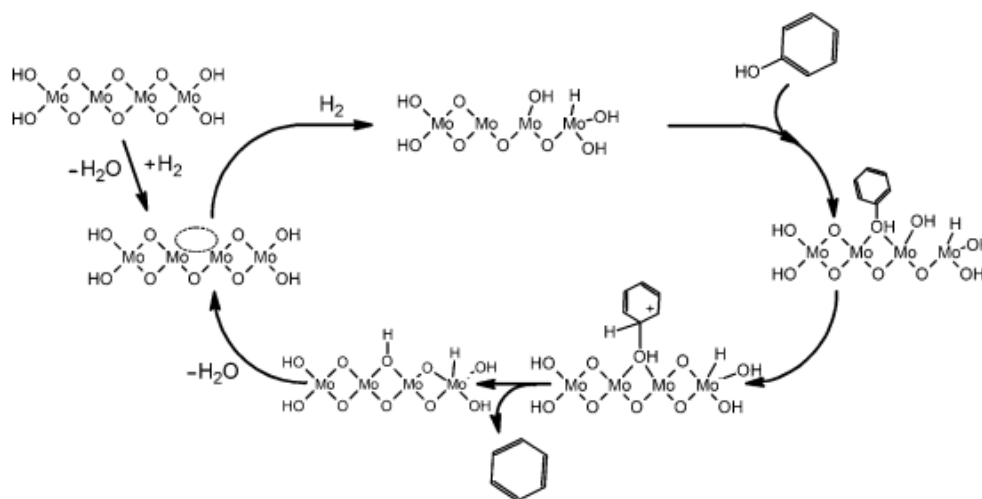


Figura 6. Mecanismo de reacción sobre un óxido metálico.

Metales Reducidos: el proceso inicia con la adsorción del compuesto oxigenado en la superficie catalítica, esto puede ocurrir en el soporte o directamente en el metal. El hidrógeno adsorbido en el metal reacciona con el oxigenado y finalmente se desorbe. Específicamente, los metales nobles han mostrado ser capaces de activar al compuesto oxigenado, para los metales no nobles se cree que la activación se lleva a cabo en el soporte óxido (figura 7).

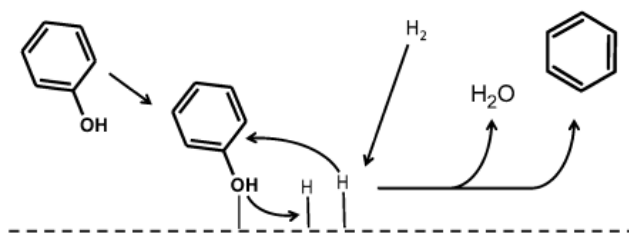


Figura 7. Mecanismo de reacción sobre un metal reducido.

1.5.-Soporte

El soporte es la plataforma matriz donde se deposita la fase activa del catalizador y su actividad depende en gran medida de las propiedades fisicoquímicas de éste. De acuerdo con el grado de la interacción entre la fase activa y el soporte, el catalizador tenderá a presentar distintas propiedades, en principio la interacción debe ser lo suficientemente fuerte para obtener una buena dispersión de la fase sobre el soporte, pero sin comprometer la capacidad de llevar a cabo transformaciones químicas. En general las interacciones “fuertes” tienden a mejorar la dispersión de la fase activa lo que se podría manifestar con la formación de partículas pequeñas, que tienen una mayor área metálica expuesta, estabilidad, y se regeneran con mayor facilidad. Sin embargo si la interacción es demasiado fuerte la interacción con los reactivos será débil y la actividad estará comprometida. Por otro lado, para interacciones débiles la actividad generalmente es mayor, no obstante, presentan menos estabilidad y bajas dispersiones, el tamaño de partícula tiende a crecer, y el área metálica expuesta disminuye.

A diferencia de lo que se pensaba antiguamente, el soporte resulta no siempre ser inerte, se ha sugerido que algunos óxidos facilitan el spillover de alguno de los reactivos entre las regiones adyacentes del metal y el óxido. También se sabe que funcionan como promotores, al interactuar con el adsorbato en la interfase metal- soporte¹⁸, por lo que la naturaleza del soporte puede influir las rutas de reacción. Entre los soportes óxidos más estudiados se encuentra la Al_2O_3 , TiO_2 y la ZrO_2 .

1.5.1 Al_2O_3

El Al_2O_3 es uno de los soportes más usados industrialmente en múltiples procesos. La gran utilidad de este óxido puede atribuirse a una combinación favorable de sus propiedades texturales, y sus características ácido-base. Estas se relacionan con la composición química de superficie y la microestructura local. Las situaciones indeseables más comunes son: 1)

la disolución del Al_2O_3 durante la preparación de catalizador soportado (por lo general en medio acuoso), que afecta a la naturaleza de las especies metálicas resultantes. 2) la rehidratación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante el uso del catalizador a causa del agua producido en el proceso, y 3) sinterización y la transformación fase en la etapa de regeneración del catalizador por causa del proceso térmico¹⁹.

Específicamente en HDT la Al_2O_3 es el soporte más usado, especialmente en hidrodesulfuración, aunque para el proceso de HDO, se ha encontrado que la naturaleza ácida del soporte promueve rutas no deseadas como la formación de alifáticos o la metilación, que posteriormente se reflejan con la formación y deposición de coque sobre la fase activa especialmente en presencia de grandes cantidades de agua²⁰. Para evitar estos problemas, se han estudiado algunos otros soportes con menor acidez y mayor tolerancia al agua. El TiO_2 y ZrO_2 han sido estudiados en HDO con fases activas típicas para HDS y han mostrado mejor actividad que el Al_2O_3 ^{6,12,13,21}.

1.5.2.- TiO_2

El óxido de titanio comúnmente se ha utilizado como adsorbente y como pigmento, pero se ha encontrado que puede ser usado como soporte aun que se ha dejado de lado debido a sus propiedades texturales pobres, que mediante métodos de síntesis como el sol-gel con tratamiento hidrotérmico pueden ser mejoradas. El TiO_2 es conocido por su capacidad para dispersar la fase activa y la interacción que presenta con la misma, y la convierten en un potencial sustituto de los soportes usados en la actualidad. Sin embargo, las reducidas propiedades texturales han limitado su uso como soporte catalítico. En el óxido, se encuentran cationes con coordinación insaturada, y éstos podrían disociar moléculas de agua, y de esta manera crear grupos hidroxilos superficiales que van a saturar a los cationes Ti^{4+} superficiales insaturados que podrían a participar en reacciones catalíticas. Su uso ha sido reportado recientemente en HDO^{12,13,22,23}, aunque en DHT había sido reportado años atrás^{24,25}.

Yang y col.²⁰ evaluaron distintos catalizadores para hidrodesoxigenación de anisol basados en Ni soportado sobre distintos óxidos. Se concluyó que el TiO_2 , a pesar de haber presentado menores conversiones que el Al_2O_3 , o el SBA-15, promovió de manera efectiva el rompimiento de enlace R-OR, sin promover la hidrogenación posterior a la desoxigenación. No obstante su actividad en términos de reactivo convertido fue de la mitad, lo que presenta un reto para la mejora del catalizador

S. Boonyasuwat²⁶ y col. Reportaron que tras haber evaluado distintos catalizadores de Ru soportados en la HDO de guayacol, el TiO₂ como soporte resultó hasta 3 veces más selectivo hacia aromáticos que C, SiO₂, y Al₂O₃, además de estable, y presentó menor deposición de coque.

1.5.2.- ZrO₂

El ZrO₂ posee propiedades altamente refractarias y alta resistencia térmica, una de las aplicaciones más importantes es la de material refractario en revestimientos de hornos y para la fabricación de sensores de oxígeno basados en la conductividad iónica del material. A diferencia de TiO₂, el ZrO₂ no reduce su estado de oxidación cuando se somete a tratamiento bajo atmósfera reductora. Más recientemente el ZrO₂ ha atraído la atención de científicos y especialistas en el campo de la catálisis, debido a su conocida superficie ácido-base fácilmente controlable por el dopaje y su baja toxicidad²⁷. Estas características hacen del ZrO₂ un óxido con potencial para su uso como soporte catalítico, sin embargo, al igual que el TiO₂ sus propiedades texturales limitan esta aplicación, mediante la síntesis por sol gel con tratamiento solvotérmico estas propiedades pueden ser mejoradas.

Bui y col.¹² utilizaron la fase CoMoS sobre diversos soportes (TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃) en la hidrodesoxigenación de guayacol. El catalizador de CoMoS/ZrO₂ presentó velocidades de reacción hasta 4 veces mayores que los otros materiales, además fue altamente selectivo en la hidrogenólisis C_{arom}-O permitiendo la desoxigenación directa (DDO). Se concluyó que la acidez del soporte influía fuertemente en la velocidad de reacción y en la ruta de reacción preferente. Estos resultados sugieren que sobre ZrO₂ se crean unos sitios catalíticos únicos que permiten llevar a cabo el rompimiento de carbón aromático - oxígeno.

Mortensen²⁸ y col. reportan que el sistema Ni/ ZrO₂ era más activo en la HDO de fenol que Ni/ Al₂O₃ o Ni/SiO₂, o Ni/C lo que indica que el soporte juega un rol fundamental en éste tipo de reacciones. Resulta importante remarcar que el Ni/C no fue activo para la HDO de fenol, pero sí para la HDO de ciclohexanol, lo que sugiere que la activación del fenol previa a la hidrogenación se lleva a cabo en las vacantes de oxígeno del soporte, mientras que la subsecuente desoxigenación toma lugar en los cristales de níquel directamente.

1.6.-Fase Activa

En un catalizador heterogéneo, la fase activa es la especie que se encuentra distribuida sobre el soporte, en esta zona al menos uno de los reactivos será adsorbido para su transformación química, la energía de enlace entre adsorbato y la fase no debe ser tan fuerte como para formar un enlace difícil de romper ni tan débil que no logre debilitar un enlace.

Para HDO se han evaluado continuamente las fases típicamente utilizadas en HDS como NiMoS, CoMoS, ya que en principio lo que se desea es la eliminación de un heteroátomo del hidrocarburo, ya sea el azufre en el caso de la HDS o el oxígeno en el caso de la HDO. Como ya se mencionó en la sección anterior, el inconveniente de este tipo de fases es que necesitan una atmósfera rica en azufre para permanecer activos⁵, lo que indica la necesidad de estudiar nuevas fases que lleven a cabo el proceso.

Recientemente los catalizadores de metales nobles soportados han sido estudiados en la HDO de bioaceite o compuestos modelo^{29, 30, 31, 32,33} y han obteniendo resultados con mejor desempeño en cuanto al rendimiento y grado de oxigenación logrado. El Ru específicamente a mostrado ser bastante prometedor por su promoción de la DDO^{28, 34, 35}.

Wang y col.²⁹ Evaluaron distintos catalizadores basados en metales nobles sobre soportes mesoporosos en la HDO de dibenzofurano Pd /SBA-15, Pt/SBA-16 Ru/SBA-15. Éste último presentó una mayor selectividad a hidrocarburos (28%) en comparación con 3% y 4% reportados para Pt y Pd respectivamente. Se concluyó que a pesar de que el Pt es un excelente catalizador para la hidrogenación, no realiza la HDO de manera tan efectiva como el Ru. Esta preferencia por la reacción de HDO puede ser atribuida a la afinidad de los metales para enlazarse con el oxígeno. De acuerdo con cálculos de la teoría densidad funcional se confirma que el Ru tiene la energía de enlace con el oxígeno mientras que el platino tiene las más débil, lo que se correlaciona con su afinidad para llevar a cabo la desoxigenación.

Wildschut³² y col. reportaron que tras evaluar catalizadores diversos en la HDO de aceite de pirólisis, el Ru mostró ser la más activa de las fases (NiMo, CoMo, Pd, Pt) con hasta una 40% más de conversión y mayor selección a desoxigenados, además aquellos catalizadores con base en Ru consumieron una menor cantidad de hidrógeno durante el proceso. También cabe destacar que los rendimientos y selectividades para los catalizadores con Ru son distintos sobre distintos soportes. Los autores indican que ésta diferencia podría deberse a una dispersión totalmente distinta sobre cada soporte, lo que se refleja en diferentes velocidades intrínsecas.

Desde el punto de vista económico, los metales nobles resultan poco atractivos para procesos industriales por lo que se han realizado estudios de metales más económicos como el Ni, que ha mostrado ser activo y estable al estar soportado sobre algunos óxidos²⁸ como ya se mencionó en la sección anterior. Dado que el Ni y el Ru de manera individual han demostrado ser prometedores sobre distintos soportes para llevar reacciones de HDO se plantea la posibilidad de la utilización de materiales con ambos metales para su uso en este tipo de reacciones.

Materiales bimetálicos Ni-Ru han sido estudiados^{36,37,38,39,40} y han llamado la atención recientemente por su funcionalidad en reacciones de metanación^{36,38} y water gas shift⁴⁰. En todos ellos se ha encontrado una fuerte interacción entre estos metales, y un efecto promotor del rutenio sobre el níquel.

Trabajos^{36,37,38} coinciden en un desplazamiento de la banda de reducción de las partículas de NiO hacia temperaturas menores, indicando una interacción cercana entre metales, que después es reflejado en la mejora de la actividad posiblemente por efectos de spillover.

Crisafulli³⁹ encontró un incremento significativo en la quimisorción de hidrógeno cuando rutenio es agregado a catalizadores de Ni soportados en sílice, la cantidad de hidrógeno quimisorbida por los sólidos bimetálicos triplicaba a aquella observada por los materiales monometálico con carga idéntica, se concluye que se debe a la formación de clúster bimetálicos de partículas de Rutenio cubiertas por níquel.

Este tipo de materiales cuentan con los requerimientos fisicoquímicos para llevar a cabo de manera eficaz reacciones de HDO, sin embargo no hay evidencia que hayan sido evaluados en este tipo de reacciones. Además, el sistema no está bien entendido ni estructuralmente, ni la forma de promoción de un metal sobre otro.

1.7 Conclusiones

La HDO de bioaceite ofrece una alternativa para la obtención de productos con características similares a los combustibles utilizados actualmente, pero es necesario el desarrollo de materiales estables a las condiciones de tratamiento necesarias, ya sea para el procesamiento individual o el procesamiento con corrientes de crudo y hacer uso de la infraestructura industrial de tratamiento actual.

También resulta importante evidenciar que debido a la complejidad en la composición del bioaceite de pirólisis, es necesario hacer uso de moléculas modelo durante el estudio de nuevos materiales catalíticos, al menos en una etapa inicial.

Existen varios campos de estudio para el desarrollo de procesos como el de HDO de bioaceite, en el área catalítica resulta importante enfocarse tanto a la fase activa como al soporte, ya que en ambas líneas hay campos por atender, en términos de la estabilidad, actividad, rutas de reacción y envenenamiento.

Tras una revisión bibliográfica, se encontró que el sistema Ni-Ru puede resultar activo en la reacción de HDO de fenol, favoreciéndose por la promoción del Ni por el Ru, y por la naturaleza del soporte.

Debido a que se ha demostrado que este tipo de reacciones está fuertemente influenciado por el soporte, resulta importante, en una etapa inicial, evaluar este tipo de catalizadores sobre distintos soportes

1.8 Hipótesis

Conociendo las propiedades hidrogenantes del níquel y su fuerte interacción con metales como el rutenio, se propone un catalizador bimetálico, que, en el soporte adecuado, presentará una sinergia entre metales que mejorará la actividad catalítica presentada por los metales de manera individual en la reacción de hidrogenación de fenol.

1.9.-Objetivos

General

- Definir las funciones catalíticas que permitan realizar la HDO de fenol en materiales bimetálicos (Ni-Ru) sobre distintos soportes óxidos (Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2).

Específicos

- Comparar del desempeño catalítico en HDO de fenol de catalizadores monometálicos y bimetálicos en soportes de Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2
- Evaluar la influencia de la calcinación previa en el desempeño catalítico de los materiales HDO de fenol.
- Correlacionar la reactividad y selectividad de los catalizadores con las características fisicoquímicas.

Referencias

- 1 BP Statistical Review of World Energy June 2013.
- 2 B. van Ruijven, D.P. van Vuuren, *Energy Policy* 37, (2009), 4797–4808.
- 3 R. Guerrero, G. Marrero Biocombustibles líquidos: Situación actual y oportunidades de futuro para España 2010.
- 4 G. W. Huber, A.Corma, *Chem. Rev.*106, (2006), 4044-4098.
- 5 Wang, Huamin, Jonathan Male, and Yong Wang. *ACS Catalysis* 35, (2013), 1047-1070.
- 6 Mortensen, P.m., J.-D. Grunwaldt, P.a. Jensen, K.g. Knudsen, *Appl. Catal., A* 407,(2011), 1-19.
- 7 Al-Sabawi, Mustafa, and Jinwen Chen. *Energy & Fuels* 26, (2012), 5373-5399.
- 8 Furimsky, E., *Catalytic hydrodeoxygenation*, *Appl. Catal.*, , 199, (2000), 147-190.
- 9 Bridgwater, A.V., *Catalysis in thermal biomass conversion*, *Appl. Catal., A* 116, (1994) , 5-47.
- 10 P.Platanitis, G. D. Panagiotou, C. Kodulis, *The Open Catalysis Journal* 7, (2014), 18-25.
- 11 B.Yoosuk , D.Tumnantong , P. Prasassarakich, *Fuel* 91, (2012), 246–252.
- 12 V. Bui, D. Laurenti, P.Afanasiev, C. Geantet, *Appl. Catal., B* (2011), 101 3–4, 239–245.
- 13 V. Bui, D. Laurenti, P.Afanasiev, C. Geantet, *Appl. Catal., B* (2011), 101 3–4, 246–255.
- 14 J. Wildschut, F. H. Mahfud, R. H. Venderbosch, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, (2009), 10324–10334.
- 15 Popov, A., Kondratieva, E., Goupil, J.M., Mariey, L., *J. Phys. Chem* 114 ,(2010), 15661-15670.
- 16 Elliott, Douglas C., *Energy Fuels* 21.3 (2007), 1792-1815.
- 17 Moberg D.R., Thibodeau T.J., Amar F.G., Frederick B., *J. Phys. Chem*, 114, (2010), 13782–13795.
- 18 Hicham Idriss, Mark A. Bareteau, *Adv. Catal.* 45 ,(2000),261-331.
- 19 M. Trueba, Stefano P. Trasatti, *Eur. J. Inorg. Chem.* 17 ,(2005),3393–3403.
- 20 Furimsky, E.; Massoth, F. E. *Catal. Today* 52 4, (1999), 381–495.
- 21 Y. Yanga, C. Ochoa, V.A. de la Peña, *Appl. Catal., B* 145, (2014),91-100.

-
- 22** C. Newman, X. Zhou, B. Goundie, I. Tyrone, *Appl. Catal.*, A 477, (2014), 64–74.
- 23** I. Murillo, M. Lopez, J.L. Garcia, 309–317 *Chin. J. Catal.* 35, (2014), 614–621.
- 24** D.C. Vermaire, P.C. Van Berge, *J. Catal.* 116, (1989), 309–317.
- 25** Ng K. Y. S., Gulari E., *J. Catal.* 92, (1985), 340–354.
- 26** S. Boonyasuwat, T. Omotoso, D. E. Resasco, *Catal Lett* 143, (2013), 783–791.
- 27** A. Gutierrez-Alejandre, Perla Castillo, Jorge Ramirez, *Appl. Catal.*, A 216 (2001), 181–194.
- 28** P. Mortensen, J. Grunwaldt, A. Jensen. *ACS Catalysis*, 3, (2013), 1774–1785.
- 29** A. Gutierrez, R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor, *Catal Today* 147, (2009), 239–246.
- 30** L. Wang, C. Li, S. Jin, W. Li, *Catal Lett* 144, (2014), 809–816.
- 31** Y. Elkasabi, C. A. Mullen, A. L.M.T. Pighinelli, *Fuel Process. Technol.* 123, (2014), 11–18.
- 32** J. Wildschut, F. H. Mahfud, R. H. Venderbosch, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, (2009), 10324–10334.
- 33** Tarit Nimmanwudipong, Ron C. Runnebaum, David E. Block, Bruce C. Gates, *Energy Fuels* 25, (2011), 3417–3427.
- 34** C. Newman, X. Zhou, B. Goundie, Z. Rossa, *Appl. Catal. A* 477, (2014), 64–74.
- 35** S. Boonyasuwat, T. Omotoso, D. E. Resasco, S. P. Crossley, *Catal Lett* 143, (2013), 783–791.
- 36** S. Tada, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, *Appl. Catal.*, B 140–141, (2013), 258–264.
- 37** J.M. Rynkowski, T. Paryjczak, *Appl. Catal.*, A 126, (1995), 257–271.
- 38** S. Tada, R. Kikuchi, K. Wada, K. Osada, K. Akiyama, *J. Power Sources* 264, (2014) 59–66.
- 39** C. Crisafulli, S. Scire, R. Maggiore, S. Galvagno, *Catal. Letters* 59, (1999), 21–26.
- 40** E. Salehi, F. Seyedeyn Azad, T. Harding, J. Abedi, *Fuel Process Technol.* 92 (2011), 2203–2210.

CAPÍTULO II

Metodología experimental

Se sintetizaron los soportes de ZrO_2 y TiO_2 mediante la técnica sol gel con postratamiento solvotérmico para obtener propiedades texturales de acuerdo con la metodología descrita por Barrera¹. La Al_2O_3 utilizada fue comercial. La tabla 2.1 muestra las áreas de los soportes utilizados.

Tabla 2.1 Área de los soportes utilizados.

Soporte	Area(m ² /gr)
Al_2O_3	205
TiO_2	80
ZrO_2	65

Los catalizadores se sintetizaron mediante impregnación húmeda utilizando $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Ru(NO)(NO_3)$ como precursores. Cada uno de los soportes se co-impregnó con ambos metales o se impregnó con los metales de manera individual para un total de 9 catalizadores que se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Catalizadores Mono y Bimetálicos sintetizados.

Fase	Ni	Ru	Ni-Ru	Ni	Ru	Ni-Ru	Ni	Ru	Ni-Ru
Soporte	Al_2O_3			TiO_2			ZrO_2		

Los sólidos se caracterizaron por TPR. Los catalizadores de mayor interés también se caracterizaron por HRTEM, XPS, quimisorción de hidrógeno y TGA. Todos los materiales se evaluaron en la reacción de HDO de Fenol en un reactor Bach de 100 ml a condiciones de 320 °C de temperatura y presión 800 psi de H_2 . Algunos materiales también fueron evaluados para la misma reacción pero en sistema en continuo. En las secciones siguientes se detallan las condiciones de evaluación.

2.1 Síntesis

Para la impregnación de la fase activa, se agregó sobre el soporte una solución acuosa conteniendo las sales precursoras en la concentración adecuada para obtener la carga

metálica nominal de 10 átomos/nm² para el Ni y 0.6 átomos /nm² para el Ru. La elección de estas cargas metálicas se eligió de acuerdo con lo reportado por diversas fuentes^{2,3,4,5} en donde se menciona un efecto promotor del Ru sobre el Ni a cargas bajas del metal noble. Como consecuencia a la diferencia de áreas superficiales entre soportes, las cargas metálicas en peso resultan distintas. Las sales precursoras de estos catalizadores se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Precursores usados para la impregnación

Precursor	Marca	Pureza
Ni(NO₃)₂·6H₂O	Sigma	99.999
Ru(NO)(NO₃)₃	Sigma	1.5% en HNO ₃

Después de la evaporación del solvente, los catalizadores se secaron a 120 °C y se calcinaron a 500 °C en aire estático con una rampa de 3°C/min durante 3 h. Una serie adicional de los catalizadores bimetálicos permaneció sin calcinar para explorar el efecto de la calcinación en la actividad de estos. La tabla 2.4 muestra las cargas en peso nominales para los catalizadores sintetizados

Tabla 2.4 Cargas metálicas nominales

Catalizador	% Ni	% Ru
Ni/TiO₂	7.1	NA
Ni/ZrO₂	6.1	NA
Ni/Al₂O₃	16.9	NA
Ru/TiO₂	NA	1
Ru/ZrO₂	NA	0.8
Ru/Al₂O₃	NA	2
Ni-Ru/TiO₂	7	0.7
Ni-Ru/ZrO₂	6	0.6
Ni-Ru/Al₂O₃	16	1.6

Los sólidos se redujeron en un flujo de H₂ (60ml/min) previo a la evaluación. Para los materiales calcinados la temperatura elegida fue de 500 °C mientras que para los no calcinados fue de 350 °C, esto, después de analizar los resultados obtenidos de TPR.

2.2 Evaluación catalítica

2.2.1 Pruebas en reactor por lotes

La evaluación catalítica de los sólidos se llevó cabo en un reactor en operación Batch Parr modelo 5500 bajo las siguientes condiciones:

Tabla 2.5 Condiciones de reacción

Concentración	500 ppm Oxígeno en fenol
Volumen	100 ml
Solvente	Dodecano
Temperatura	320 °C
Presión	800 Psi de H ₂

La reacción se siguió durante 4 horas tomando muestras para su análisis en diferentes intervalos de tiempo. El análisis de las muestras se realizó con un cromatógrafo de gases Agilent 7820 A con columna CP-Cil 5 CB.

Después de la reducción de 100 mg de catalizador, (la masa después de la reducción cambió de acuerdo con el material) se agregó a la solución de fenol. El sistema se calentó bajo atmosfera de nitrógeno y una vez alcanzada la temperatura de 320 °C el N₂ fue cambiado por H₂ hasta la presión de 800 Psi para iniciar la reacción. La figura 2.1 muestra el esquema del reactor utilizado.

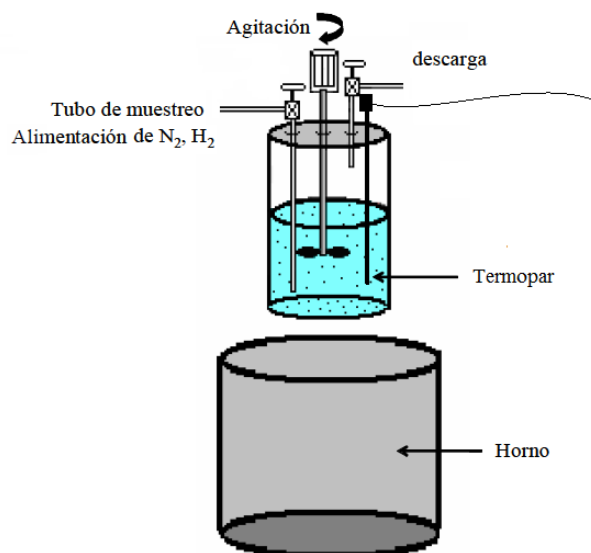


Figura 2.1 Esquema del reactor utilizado para la evaluación en batch.

2.2.2 Reacción en sistema en continuo

La evaluación en un sistema continuo se llevó a cabo en un equipo de reacción de alta presión conformado con un reactor tubular empacado. Para cada experimento se utilizaron 150 mg de catalizador mezclados con 50 mg de SiC. Tras la reducción in situ, la presión de hidrógeno se incrementó hasta 400 psia. La solución de fenol se alimentó por una bomba de alta presión HPLC Kanuer a 0.3 ml/min ($WHSV = 2.57 \text{ h}^{-1}$). Los efluentes del reactor se condensaron y analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 6890. La figura 2.1 muestra el sistema de reacción. (1) alimentación de gases, (2) bomba de alta presión, (3) solución de fenol en dodecano, (4) reactor empacado, (5) condensador, (6) recolector de líquidos condensados, (7) cromatógrafo para análisis y (8) salida de gases de venteo.

Se utilizaron 2 concentraciones distintas de fenol. En una primera etapa, se evaluaron algunos sólidos con la misma concentración utilizada en batch 500 ppm de oxígeno (3000 ppm de fenol). Posteriormente, se realizaron evaluaciones a concentraciones de 20000 ppm de fenol, para comparar con los resultados obtenidos por C. V. Loricera⁶ bajo idénticas condiciones.

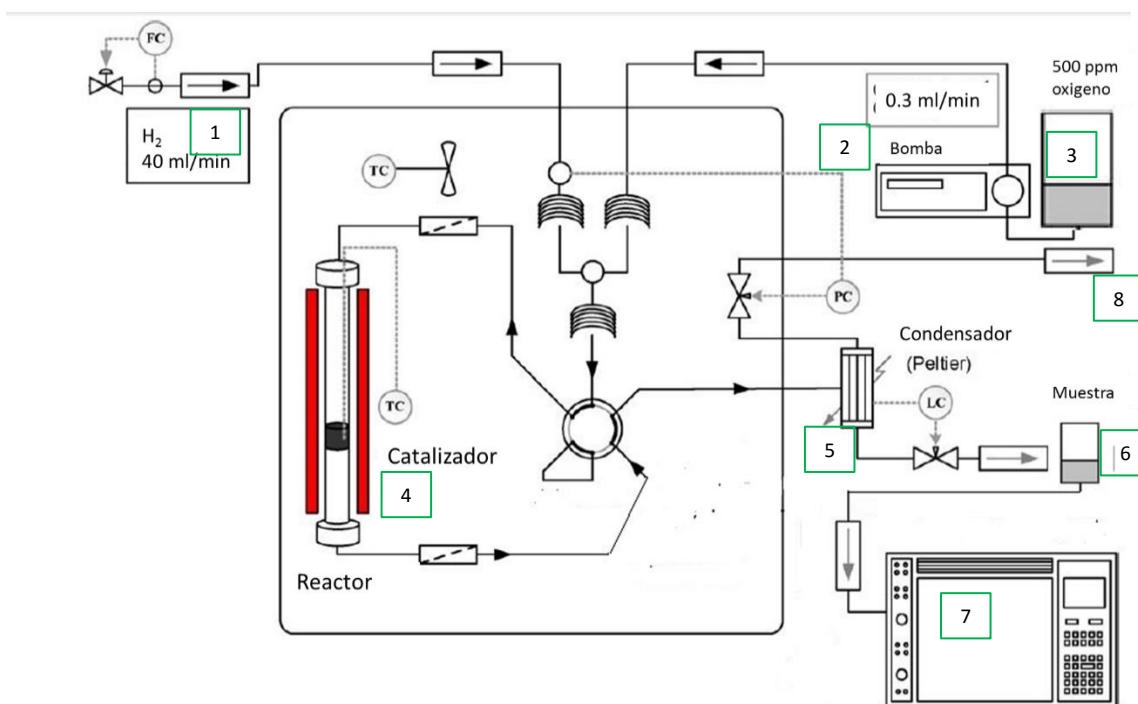


Figura 2.1 Esquema del sistema de reacción en flujo continuo usado para la evaluación catalítica.

2.3.-Caracterización

2.3.1 DRX

Para todos los soportes se verificó la estructura cristalina de los soportes mediante un difractor (Siemens Kristalloflex 500)

2.3.2 TPR

Los catalizadores se caracterizaron por reducción a temperatura programada (TPR) en un equipo AMI-90 con la intención de inferir acerca de la interacción entre metales y soporte. Para ello se trataron 50 mg de catalizador en un flujo de 10% H₂ en Ar con un flujo de 50cc/min con una rampa de 10 °C/ min.

2.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión

Los catalizadores fueron previamente sometidos al tratamiento de reducción utilizado antes de la evaluación catalítica, después fueron dispersados en etanol mediante ultrasonido para finalmente ser depositados en la rejilla de estudio. El equipo utilizado para este fin fue TEM/STEM (JEOL 2100F) operando a 200KV con un cañón de emisión de campo (FEG), acoplado un detector EDX (INCA x-sight de Oxford Instruments).

2.3.4 XPS

El equipo empleado fue un espectrómetro VG ESCALAB 200R provisto de un analizador de electrones semiesférico. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue inferior a 1.07·10⁻⁵Pa. Previo al análisis se llevó a cabo una etapa de desgasificación y posteriormente se realizaron los análisis de la muestra tratada en hidrógeno para su reducción idéntico al dado previo a reacción, las energías de ligadura se calibraron con respecto al C 1s (284.4 eV).

2.3.5 Quimisorción de H₂

Al igual que en el resto de las técnicas de caracterización, los sólidos se redujeron bajo las condiciones utilizadas antes de reacción. Una vez reducidas, y enfriadas, el reactor de análisis fue evacuado con argón. La quimisorción se llevó a cabo mediante la técnica de pulsos, que fueron inyectados continuamente hasta que la señal del TCD no varió, indicando que la superficie metálica expuesta había sido recubierta por las moléculas de H₂. La diferencia entre los pulsos iniciales y los finales en donde no había variación son proporcionales a la cantidad de gas quimisorbido.

2.3.6 TGA

La cantidad de coque depositada en los catalizadores se determinó mediante un equipo termogravimétrico TGA/SDTA851 (Mettler Toledo), midiendo el cambio de peso en el catalizador usado. Cada muestra (30 mg) se calentó primeramente hasta 500°C por 1 hora en N₂ para remover los compuestos volátiles. Una vez enfriado se llevó a cabo la quema del coque elevando la temperatura hasta 900 °C (10 °C min⁻¹) en una mezcla a 20% O₂/N₂. Esta metodología fue tomada de acuerdo con lo reportado por Loricera⁶.

2.3.7 TPD-NH₃

Este estudio se llevó en Micromeritics TPR/TPD 2900, con el objetivo de conocer como variaba la naturaleza ácida de los catalizadores con el proceso de calcinación o sin él. Para ello los catalizadores se trataron previamente bajo las mismas condiciones de reducción dadas para reacción. Posteriormente, los sólidos se trataron en NH₃ durante 30 min a 100 °C. La temperatura fue elevada hasta 650 °C para llevar a cabo la desorción, que fue registrada mediante un detector TCD.

Referencias

- 1 M.C. Barrera Tesis Doctorado, UAM, 2006.
- 2 S. Tadaa, R. Kikuchia, A. Takagakia, T. Sugawaraa, *Appl. Catal. B: Environ.* 140–141, (2013), 258–264.
- 3 J.M. Rynkowski, T. Paryjczak, *Appl. Catal. A*, 126 ,(1995), 257-271.
- 4 S. Tada, R. Kikuchi, K. Wada, K. Osada, K. Akiyama, *J. Power Sources* 264, (2014), 59e66.
- 5 V. Modafferi, G. Panzera, V. Baglio, F. Frusteri, P.L. Antonucci, *Appl Catal A* 334, (2008), 1–9.
- 6 C. V. Loricera, P. Castaño, A. Infantes-Molina, I. Hita, A. Gutiérrez, J. M. Arandes, J. L. G. Fierro B. Pawelec, *Green Chem.* 14, (2012), 275

CAPITULO III

Resultados

3.1 Caracterización

3.1.1 DRX

La difracción de rayos X se realizó como caracterización de control sobre los soportes y sobre los catalizadores bimetálicos, para verificar la cristalinidad de los sólidos y en su caso, las fases presentes.

En el difractograma correspondiente al TiO_2 (Figura 3.1.1 a)) se observan las señales principales en las posiciones $2\theta = 25.5, 37.9, 48.1, 53.8, 62.2$. Estas líneas de difracción corresponden a la fase cristalina anatasa, de acuerdo a la tarjeta JCPDS-ICDD 21-1272. Esto es consistente con trabajos anteriores en donde esta fase se ha obtenido mediante el método sol gel y la subsecuente calcinación a 500°C .

Para el catalizador impregnado y calcinado a 500°C antes de reducción de NiRu/TiO_2 (figura 3.1.1 b)) se observan las señales mencionadas anteriormente asociadas con la anatasa, además de los picos correspondientes a los óxidos de ambos metales. Para NiO en $2\theta = 37.25, 43.28$ y para cristales de RuO_2 en $2\theta = 28.4, 35.5, 55.56$ lo cual concuerda con lo reportado para sistemas análogos, incluso para cargas bajas de este metal¹.

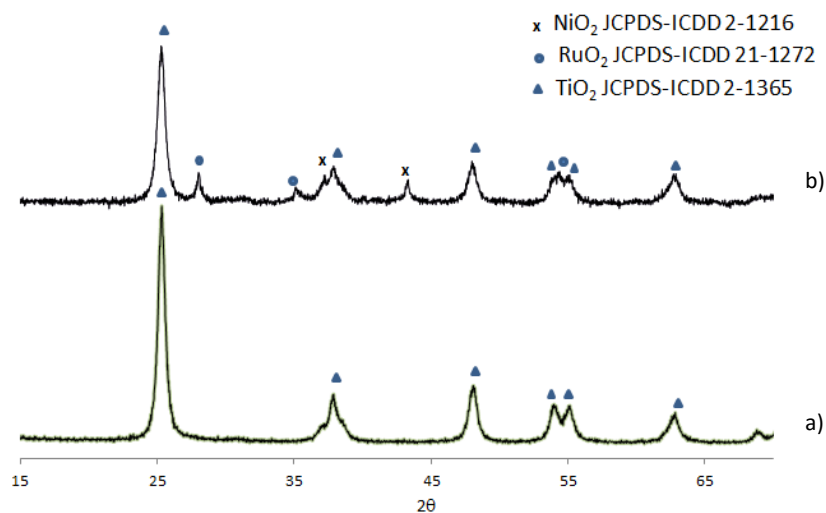


Figura 3.1.1 Difractogramas obtenidos para a) TiO_2 b) NiRu calcinado/ TiO_2

Para el ZrO_2 el difractograma en la figura. 3.1.2 a). muestra señales en $2\theta = 17.4, 24.4, 28.1, 31.4, 34.3, 35.3, 40.7, 44.8, 54.1, 55.8$ correspondientes a la fase monoclinica (JCPDS-ICDD 17-0923), y en $2\theta = 28.1, 50.1, 59.7$ correspondientes a la fase tetragonal de acuerdo con la tarjeta (JCPDS-ICDD 37-1484). La obtención de esta mezcla de fases concuerda con lo reportado para el método sol gel y la calcinación a $500^\circ C$.

Para el catalizador impregnado y calcinado de $NiRu/ZrO_2$ (Fig. 3.1.2 b). se observan los picos antes mencionados correspondientes al soporte y para los metales únicamente con el óxido NiO $2\theta = 43.28$ ya que los picos correspondientes al RuO_2 están enmascarados por las señales del soporte como se reporta².

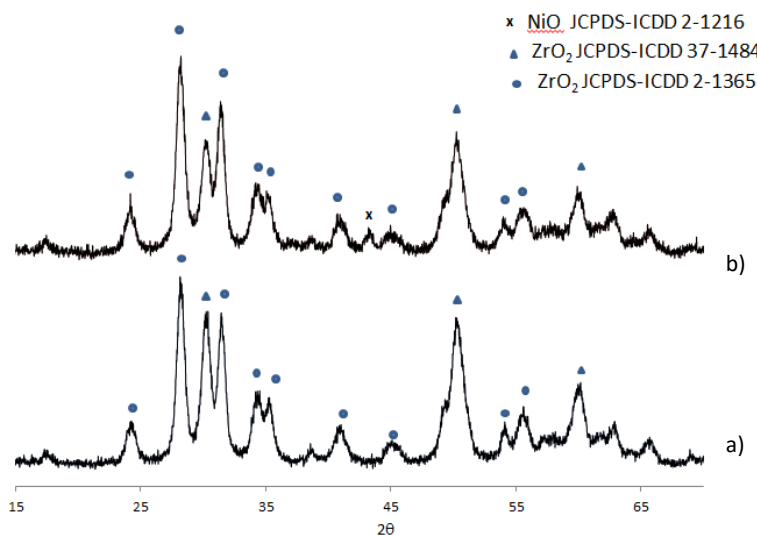


Figura 3.1.2 Difractogramas obtenidos para a) ZrO_2 b) $NiRu/ZrO_2$

Para la Al_2O_3 , se consideró un sólido comercial $\gamma-Al_2O_3$ (DC2282, $205\text{ m}^2/g$) el difractograma (figura 3.1.3 a) muestra los picos característicos de esta fase en $2\theta = 37.6, 45.8$ y 67.03 .

Para el catalizador impregnado y calcinado de $NiRu/Al_2O_3$ (figura 3.1.3 b) se observan las señales correspondientes con $\gamma-Al_2O_3$ además de los óxidos de ambos metales NiO ($2\theta = 37.25, 43.28$) y RuO_2 ($2\theta = 28.4, 35.5, 55.56$). La naturaleza e intensidad de estos picos parecen indicar partículas de RuO_2 de gran tamaño, lo cual había sido reportado por Djivic³.

Para ningún catalizador se observaron restos correspondientes a las sales precursoras, o alguna especie metálica distinta de los óxidos mencionados

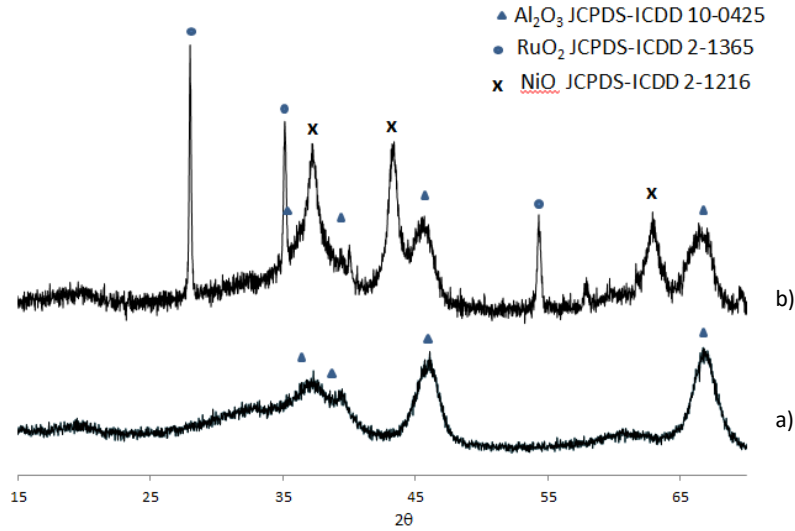


Figura 3.1.2 Difractogramas obtenidos para a) Al_2O_3 b) $\text{NiRu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

De acuerdo con la ecuación de Scherrer, la estimación del tamaño de cristal para las muestras impregnadas y calcinadas de NiRu sobre los tres soportes se presentan en la tabla 3.1.1. Para el NiO, los tamaños fueron de 10.7 nm para el catalizador soportado en Al_2O_3 mientras que los sólidos soportados en TiO_2 y ZrO_2 , este valor fue casi del doble. Para el RuO_2 , se observó un tamaño significativamente mayor que en el sólido soportado en TiO_2 . De acuerdo con los resultados de este trabajo, es claro que el proceso de calcinación indujo la formación de partículas de NiO y RuO_2 de tamaño relativamente grande (20- 50 nm). La diferencia en el tamaño de cristal es función del soporte debido a interacciones metal-soporte diferentes, como ha sido mostrado anteriormente⁴⁵.

Tabla 3.1.1 Tamaño promedio de partícula estimado mediante la ecuación de Sherrer.

	Tamaño de partícula (nm)	
	NiO	RuO_2
NiRu/ TiO_2	22.1	38.12
NiRu/ ZrO_2	19.2	-
NiRu/ Al_2O_3	10.7	55.6

Cabe mencionar que las mediciones de DRX se realizaron sobre las muestras calcinadas antes de reducción, por lo que la estimación de tamaños de partícula corresponde a los óxidos. Sin embargo, durante el proceso de reducción el tamaño de la partícula podría cambiar, como se verá más adelante. Asimismo, no se dispone de un dispositivo de medición de DRX en ausencia de aire para los catalizadores reducidos, donde el Ni es muy sensible al medio ambiente.

3.2.2 TPR

La caracterización mediante esta técnica permitió inferir el grado de interacción metal-soporte y metal-metal. Para ello se estudiaron las muestras soportadas partiendo de la fase impregnada o bien impregnada y calcinada. Primero se muestran los perfiles de la serie de sólidos calcinados (figuras 3.1.4 - 3.1.6), posteriormente se hace la comparación entre catalizadores bimetálicos sin calcinar (figuras 3.1.7 - 3.1.9).

Iniciando con los catalizadores soportados sobre TiO_2 previamente calcinados, la figura 3.1.4 presenta los resultados obtenidos para las muestras de Ni y de Ru soportadas sobre TiO_2 y el bimetálico.

El catalizador níquel (figura 3.1.4. a) presenta una banda ancha relativamente asimétrica con un máximo alrededor de $465\text{ }^\circ\text{C}$. La reducción inicia alrededor de $260\text{ }^\circ\text{C}$ y esta banda incluiría otra menos intensa a temperaturas bajas de reducción. De acuerdo con la literatura⁶, esta reducción relacionada con las partículas de NiO_x .

Para el caso de la reducción de las especies óxido formadas en el catalizador de Ru/TiO_2 (figura. 3.1.4. b) se aprecia una banda ancha con dos máximos aparentes a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y $175\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, posiblemente asociadas con partículas de tamaño no homogéneo o con partículas interactuando con mayor fuerza con el TiO_2 . Murillo et al⁷ reportaron una banda de reducción $150\text{ }^\circ\text{C}$ coincidente con una de las contribuciones. También este tipo de bandas habían sido reportadas con un máximo alrededor de $220\text{ }^\circ\text{C}$ por Tada y col.⁸, asignándolas a la reducción de RuO_2 en diferente grado de interacción con el soporte por efectos de SMSI.

Para el catalizador bimetálico NiRu/TiO_2 el perfil de reducción (figura 3.1.4. c) se compone de 3 bandas simétricas y una relativamente más pequeña. La banda de menor temperatura, a $150\text{ }^\circ\text{C}$, se asociaría con la reducción de las especies RuO_x , mientras que la de mayor temperatura ($410\text{ }^\circ\text{C}$) se relacionaría con la reducción del NiO , y dos pequeñas bandas intermedias, aún sin asignación en la literatura, que podrían relacionarse con alguna especie bimetálica. Es notorio un desplazamiento de la banda de níquel hacia temperaturas menores, con un máximo en aproximadamente $410\text{ }^\circ\text{C}$. Este desplazamiento puede ser explicado debido a que el rutenio metálico, una vez reducido, cataliza la reducción de níquel³. También puede tratarse de un efecto de tamaño de partícula, dado que partículas de NiO de mayor tamaño pueden ser reducidas a menores temperaturas por interactuar débilmente con el soporte que partículas menores. Otra posibilidad, sería la formación de clústeres bimetálicos, que facilitarían la reducción del NiO mediante un efecto de spillover. La adsorción y disociación de hidrógeno sobre metales nobles y el

spillover con óxidos metálicos ha sido reportada⁹. También se aprecia una definición en las bandas asociadas a la reducción del RuO_2 , posiblemente porque las partículas se dispersan de manera más homogénea^{10,11}.

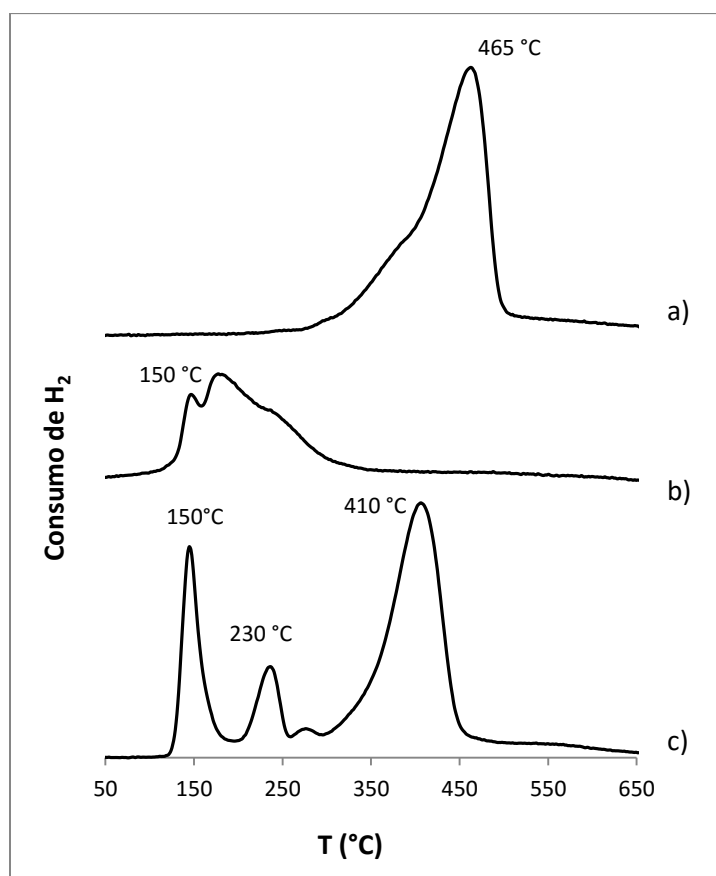


Figura 3.1.4 Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados calcinados previamente a 500 °C a) Ni/TiO_2 , b) Ru/TiO_2 , c) $\text{Ni-Ru}/\text{TiO}_2$

La reducción para el catalizador calcinado $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se presenta en la figura 3.1.5. a). Se identifica una banda amplia de reducción iniciando en temperaturas ligeramente inferiores a los 400 °C con un máximo en 550 °C, también se observa una banda después de 800 °C. La primera estaría asociada a la reducción de especies NiOx mientras que la segunda se asocia con la reducción de espinelas de aluminatos de níquel formadas por Ni que ha migrado a la red de la Al_2O_3 hacia temperaturas más altas¹².

La reducción del catalizador calcinado de Ru/Al₂O₃ (figura. 3.1.5. b) comprende dos bandas superpuestas, la primera a aproximadamente 130 °C y una de menor intensidad pero ligeramente más ancha hacia 180 °C. La presencia de dos bandas sugiere partículas de diferente grado de interacción con la Al₂O₃¹³.

Para el catalizador bimetálico, el perfil de reducción (figura. 3.1.5. c) está formada por dos bandas, la primera aguda y simétrica con un máximo en 160 °C, otra a temperaturas bastante más altas con máximo en 560 °C. A diferencia del Ru mono metálico, se aprecia una sola banda asociada con la reducción del RuO₂, probablemente las partículas se encuentren mejor dispersas y de un tamaño más homogéneo, para este sólido el arranque de la reducción de NiO se ha desplazado aproximadamente 50 grados hacia temperaturas menores. Estos perfiles de reducción concuerdan con lo ya reportado para sistemas similares¹¹.

El efecto observado en cuanto el cambio en la forma y posición de las bandas puede ser explicado de manera similar a lo mencionado anteriormente para TiO₂, es decir, por la disociación previa del hidrógeno vía el rutenio, un efecto spillover, o bien el efecto de tamaño de partícula antes mencionado.

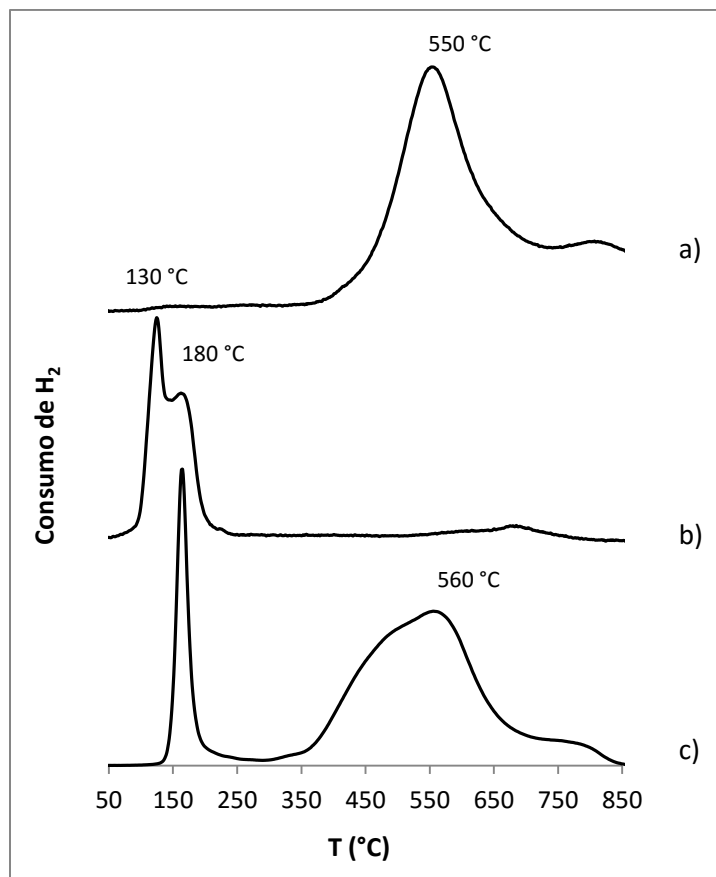


Figura 3.1.5 Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados calcinados previamente a 500 °C a) Ni/Al₂O₃, b) Ru/Al₂O₃, c) Ni-Ru/Al₂O₃

El espectro de reducción para el catalizador Ni/ZrO₂ (figura 3.1.6. a) presenta dos bandas aparentemente no simétricas. La de menor temperatura (340 °C), más estrecha, se puede asociar con la reducción de NiO libre sobre la superficie del soporte, mientras que la banda a mayor temperatura (460 °C), más ancha y asimétrica, correspondería a la reducción del NiO en interacción con la ZrO₂ de acuerdo a lo descrito por Yue-Qin y col¹.

El perfil de consumo de hidrógeno para el Ru sobre ZrO₂ (figura 3.1.6. b), presenta un máximo a 120 °C aproximadamente, la forma de la banda y la temperatura coincide con lo reportado⁶ para la reducción de la RuO₂ sobre este soporte.

Finalmente, el perfil para el catalizador bimetálico (figura 3.1.6. c), consta de dos bandas, una a 120 °C correspondiente a la reducción de RuO₂, y una segunda con máximo a 280 °C, que se asociaría con la reducción del NiO. El desplazamiento de esta segunda banda hacia temperaturas menores es muy evidente, además que a diferencia del

catalizador monometálico de Ni, sólo se observa una banda asociada con NiO, lo que indica un grado de interacción metal soporte más homogéneo con respecto al catalizador monometálico.

El efecto observado en cuanto al cambio en la forma y posición de las bandas puede ser explicado de manera similar a lo mencionado anteriormente para TiO_2 , es decir, por la disociación previa del hidrógeno vía el rutenio, un efecto spillover, o bien el efecto de tamaño de partícula antes mencionado.

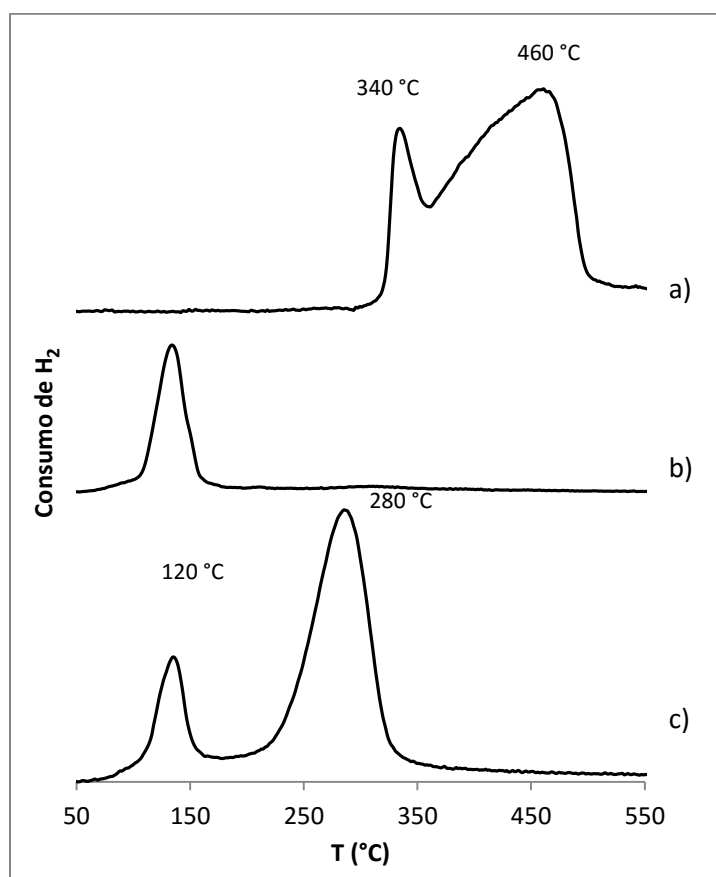


Figura 3.1.6 Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados calcinados previamente a 500 °C a) Ni/ZrO₂, b) Ru/ZrO₂, c) Ni-Ru/ZrO₂

A continuación se presentan los perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos no calcinados previamente y su comparación con aquellos sometidos al tratamiento térmico en aire estático (figuras 3.1.7-3.1.9). Para el caso de los sólidos no

calcinados, los picos de reducción están relacionados con la transformación de las sales precursoras del elemento a su forma metálica.

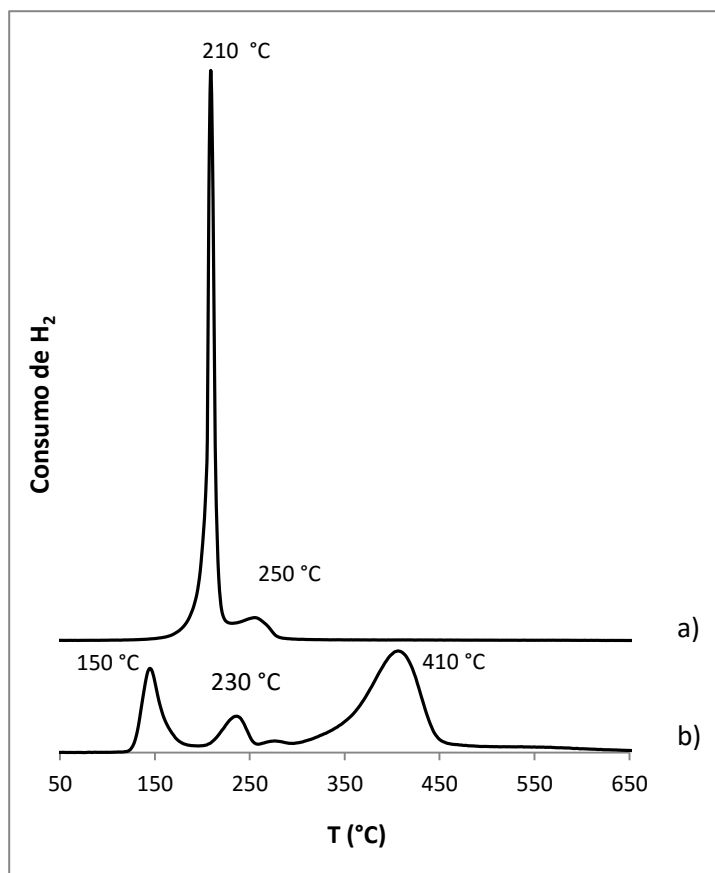
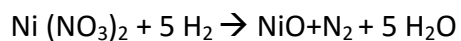


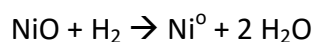
Figura 3.1.7 Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados sobre TiO₂ a) NiRu/TiO₂ no calcinado b) NiRu/TiO₂ calcinado

Para el sólido NiRu/TiO₂ no calcinado (figura 3.1.7. a), se observa una banda aguda hacia 210 °C y una segunda banda de menor intensidad cerca de los 250 °C. Este tipo de perfil podría indicar la reducción de partículas interactuando débilmente con el soporte de tamaño homogéneo. Las imágenes obtenidas mediante microscopía confirman este hecho como se verá más adelante.

De acuerdo con A. Zawadzki y col.¹⁴ la banda que se presenta al calentar la sal en atmósfera de hidrógeno sobre distintos soportes óxidos corresponde al consumo de este elemento que atiende a la siguiente reacción:



La reacción consecutiva a llevarse a cabo es:



Al existir solo una banda de reducción, asumimos que estas reacciones se llevan a cabo de manera simultánea.

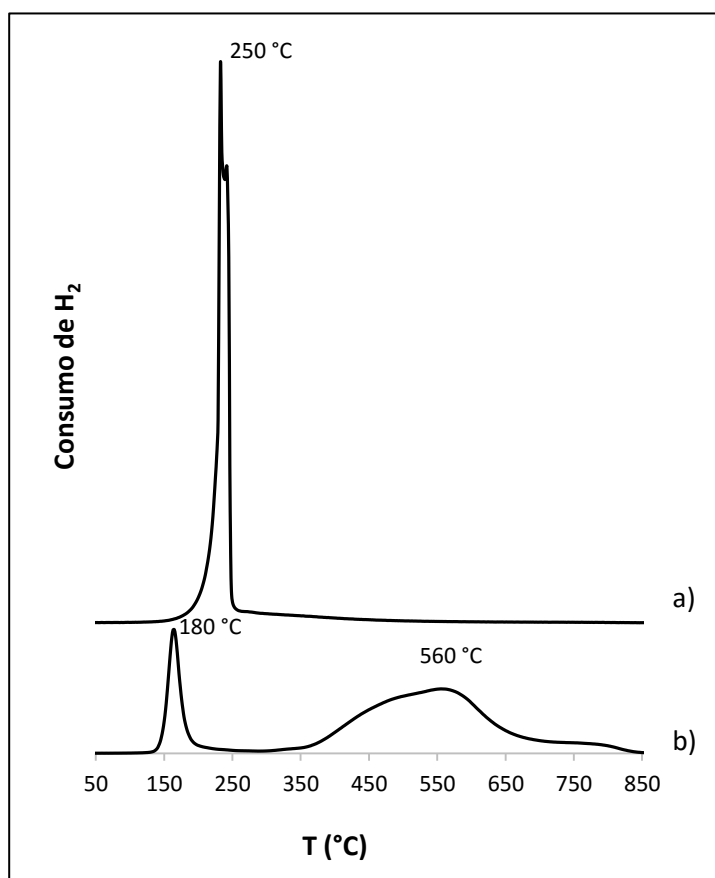


Figura 3.1.8 Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados
a) Ni-Ru/Al₂O₃ no calcinado b) Ni-Ru/Al₂O₃ calcinado

El perfil de sólido NiRu/Al₂O₃ no calcinado (figura 3.1.8. a) se conforma por lo que aparentemente son dos bandas delgadas superpuestas. No es posible hacer una asignación formal a cada una de ellas, pero ya que no hay señales a temperaturas

mayores, se infiere que ambos precursores metálicos se han transformado en la respectiva especie M^0 .

C. Louis et al.¹⁵ reporta la reducción del $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bulk hacia los 350 °C, pero al estar soportado y dispersado sobre Al_2O_3 se observa desplazamiento de la banda de reducción hacia temperaturas menores, éste puede deberse a que la sal precursora se encuentra mejor dispersa en sobre el soporte y la reducción de los metales se lleva a cabo de manera más homogénea.

El catalizador bimetálico $NiRu/ZrO_2$ no calcinado (figura 3.1.9. a) mostró un comportamiento muy similar al observado en los otros soportes, se aprecia una sola banda de consumo de hidrógeno y a temperaturas menores que en el caso del calcinado(220 °C), lo que puede indicar que la reducción de los precursores se lleva a cabo en una sola etapa, y que posiblemente la dispersión se favorece al evitar la calcinación.

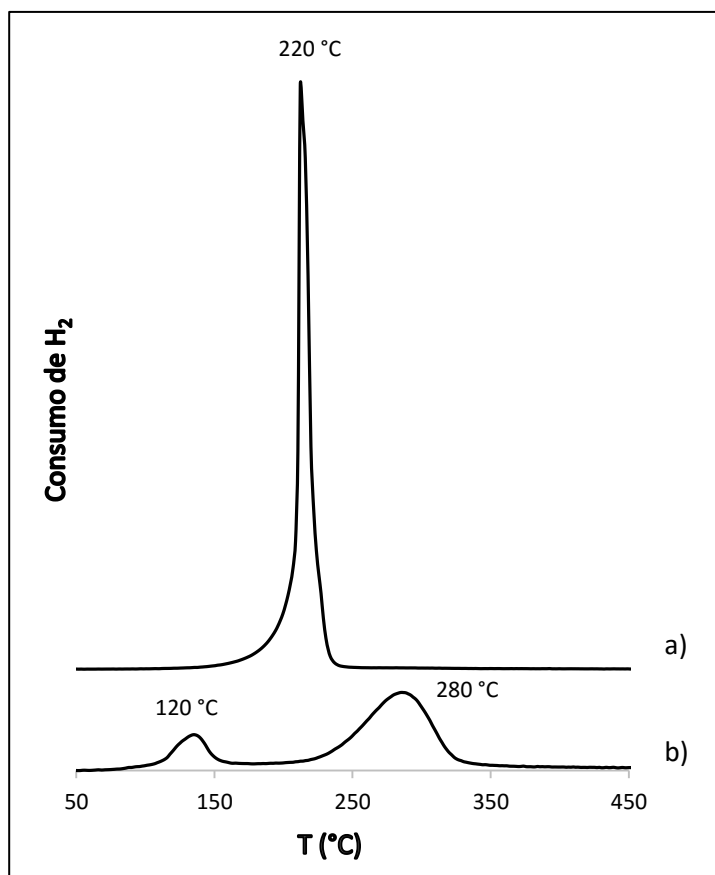


Figura 3.1.9 Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados
a) $Ni-Ru/ZrO_2$ no calcinado b) $Ni-Ru/ZrO_2$ calcinado

Para todos los soportes se observó el efecto del segundo metal sobre la reducibilidad del Ni, ya sea porque la presencia del Ru reducido a menores temperaturas que el Ni facilitaría la reducción de este al disociar hidrógeno, o bien por un contacto cercano entre metales y un posible efecto spillover entre metales.

En conclusión, la reducción de los catalizadores bimetálicos no calcinados, mostraron perfiles totalmente distintos a sus equivalentes sólidos calcinados. La forma y desplazamiento de las bandas sugieren una menor interacción metal-soporte, y posiblemente una dispersión más homogénea. Estas se consideran características favorables para materiales catalíticos, lo que podrá verse reflejado al presentar los resultados de evaluación.

3.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

Esta caracterización se realizó con el objetivo de explorar la morfología y distribución en el tamaño de las partículas, además de conocer el efecto que tiene la calcinación en los materiales. Los catalizadores estudiados mediante esta técnica fueron aquellos soportados en TiO_2 .

Para cada sólido (reducido previamente) sometido a la técnica se muestran 2 imágenes, una con una vista general para observar la homogeneidad del catalizador (80 K), y una con mayor aumento (400 K) para intentar elucidar la forma y tamaño de las partículas metálicas.

El número total de partículas para el conteo mostrado en las gráficas de distribución osciló entre las 60 y 100 partículas que son las que permitió obtener las micrografías realizadas. Si bien en términos estadísticos se encuentra fuera de los estándares normalmente utilizados, permite tener una idea general sobre el efecto de la adición del segundo metal y el proceso de calcinación en la morfología y tamaño de partícula.

La figura 3.1.10, a baja amplificación, muestra partículas oscuras de forma esférica y algunas un poco más ovoideas que corresponderían a la fase soportada y que contrastan con las partículas menos claras, que podría asociarse con el soporte¹⁰. A una mayor magnificación (figura 3.1.11) se diferencian mejor ambos componentes. La medición de

las distancias interplanares para una de las partículas (2.040 Å) reveló la existencia del plano 101 del Ru metálico.

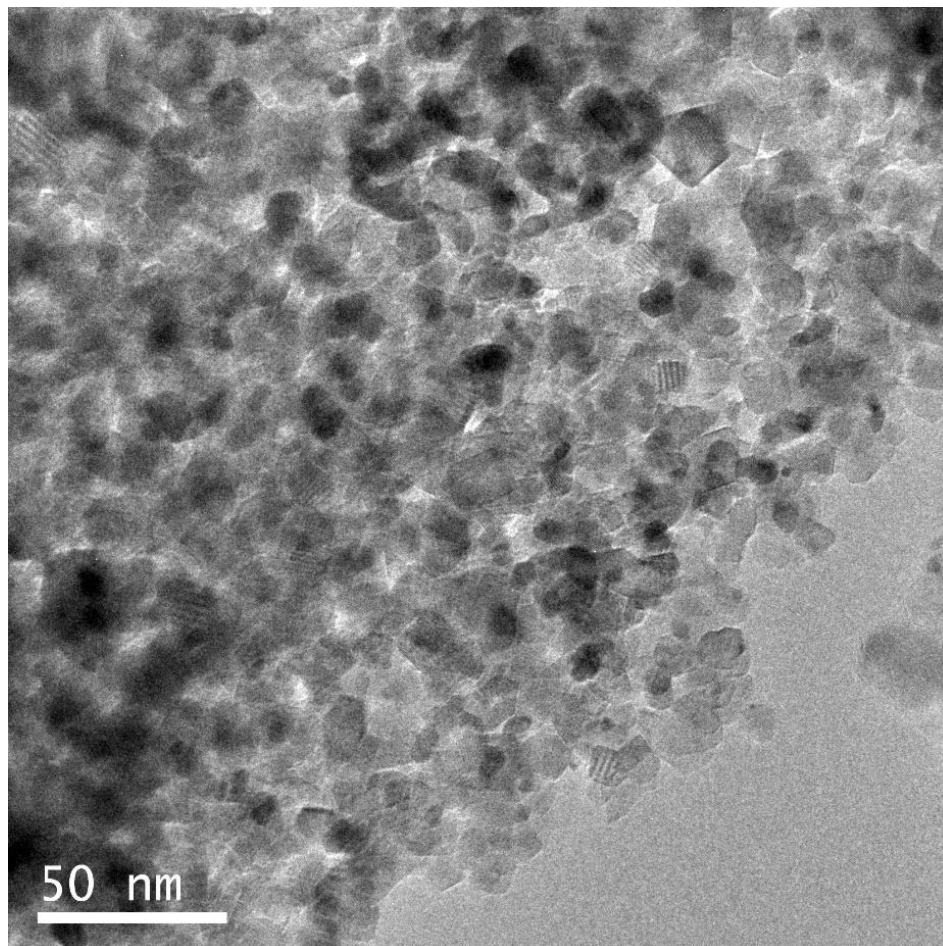


Figura 3.1.10 Imagen a baja magnificación de Microscopía electrónica de transmisión para el catalizador calcinado y reducido de Ru/TiO₂

La figura 3.1.12 muestra el histograma para el Ru/TiO₂, se aprecia que el tamaño de partículas oscila entre los 4 y 14 nm, ésta variación es correspondiente con lo observado en el perfil de reducción, en donde se observan bandas anchas y no simétricas, posiblemente por la reducción de partículas de distinto tamaño.

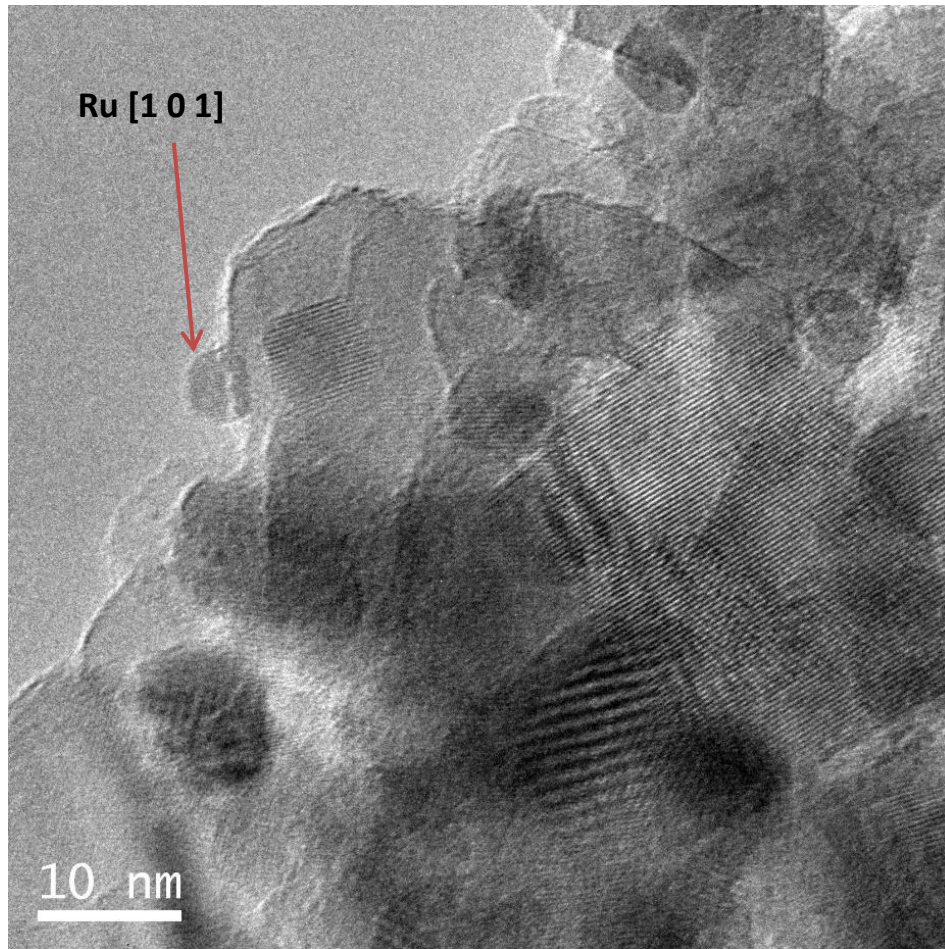


Figura 3.1.11 Microscopía para el catalizador Ru/TiO₂ se identifica una partícula metálica de Ru por las distancias interplanares.

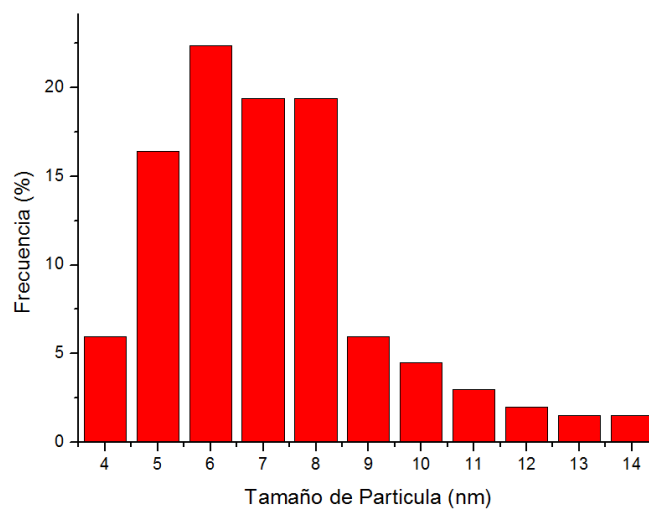


Figura 3.1.12 Distribución de tamaño de partícula estimado a partir de imágenes de HRTEM para la muestra calcinada y reducida de Ru/TiO₂

En las figuras 3.1.13 y 3.1.14 se presentan las micrografías obtenidas para el catalizador bimetalico. En la segunda se indica la ubicación de los planos identificados, sin embargo no es posible atribuirlos al Ru (2.040 \AA) ó Ni (2.040 \AA). A pesar de que algunos autores mencionan la formación de clusters bimetalicos o zonas de contacto íntimo entre metales, resulta difícil mediante la microscopía asegurar la formación de estos. No obstante, los resultados de TPR indican que la presencia del segundo metal podría influir en la dispersión del Ni. Algunos autores han indicado que la dispersión del níquel se vio favorecida con la adición de un segundo metal ¹⁶, específicamente la mejora de la dispersión de Ni promovida se reportó ^{17,18}. Mediante la quimisorción de hidrógeno, podremos averiguar si este efecto es observado en estos materiales. Por consiguiente, para el caso del catalizador bimetalico, resulta difícil identificar entre metales ya que las distancias interplanares del Ni y el Ru son prácticamente iguales, y el contraste que presentan también es muy similar.

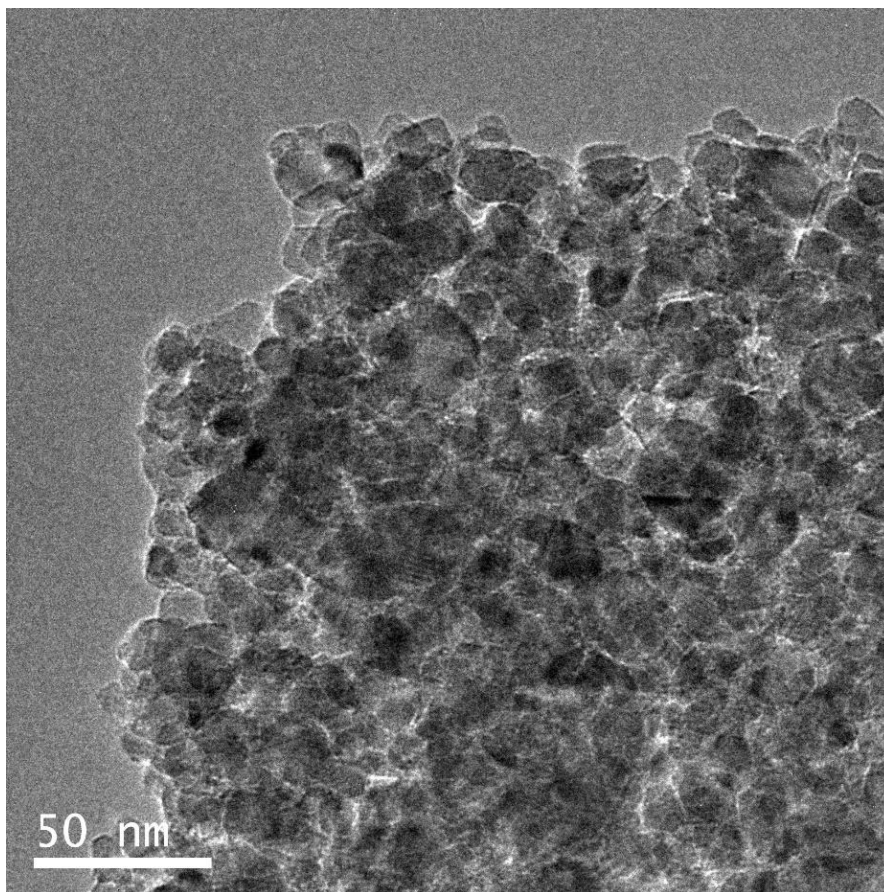


Figura 3.1.13 Imagen a baja magnificación de microscopía electrónica de transmisión para el catalizador calcinado y reducido de NiRu/TiO_2

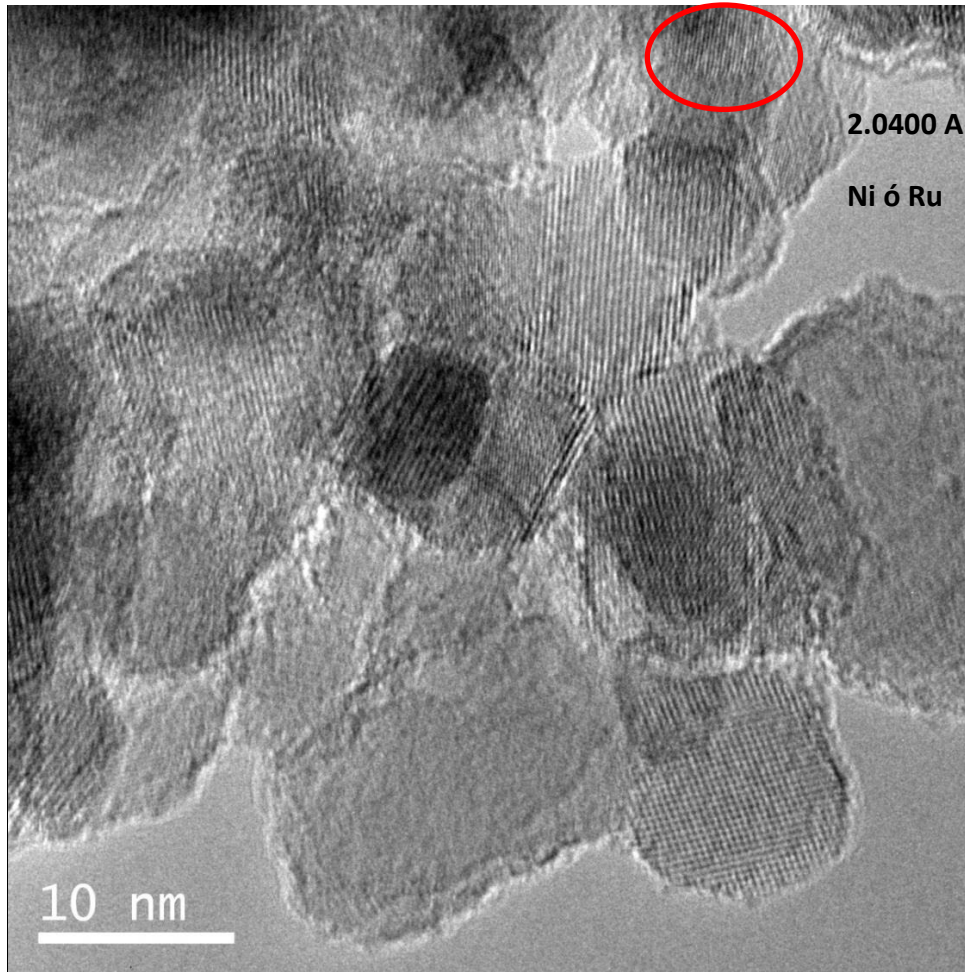


Figura 3.1.14 Microscopía para el catalizador NiRu/TiO₂

Mediante análisis EDX aseguramos la presencia de ambos metales en la muestra NiRu/TiO₂, pero para el conteo de partículas resulta complicado asignar la presencia metálica a uno u otro elemento, por esa razón se encontró aparentemente una distribución amplia de tamaños de partículas (figura 3.1.15).

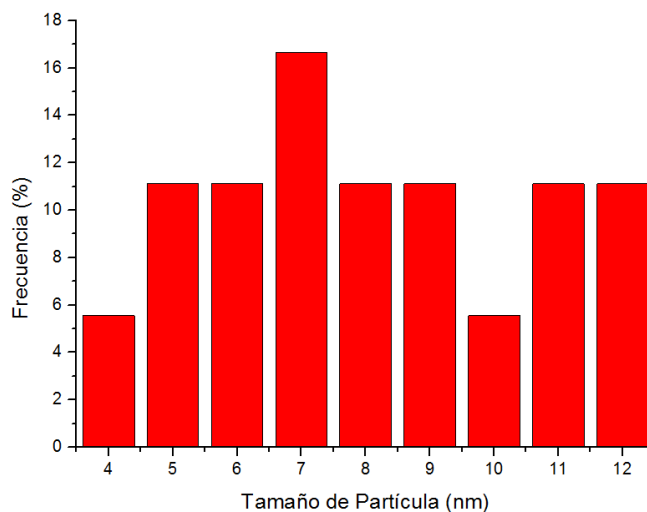


Figura 3.1.15 Distribución de tamaño de partícula estimado a partir de imágenes de HRTEM para NiRu/TiO₂

Las imágenes obtenidas para el mismo catalizador NiRu/TiO₂ no calcinado, muestran diferencias notables en la morfología y tamaño de las partículas metálicas (ver figuras 3.1.16-3.1.17).

Es apreciable que las partículas identificadas como metálicas son de tamaño homogéneo y mucho menor que las encontradas en el sólido calcinado (1 nm en comparación con 7 nm). Incluso en la imagen panorámica se aprecian en las zonas del borde pequeñas partículas que de acuerdo con contraste y a los análisis EDX son de alguno de los de metales ya que debido al tamaño tan pequeño de las partículas resulta complicado la medición de distancias interplanares para la identificación.

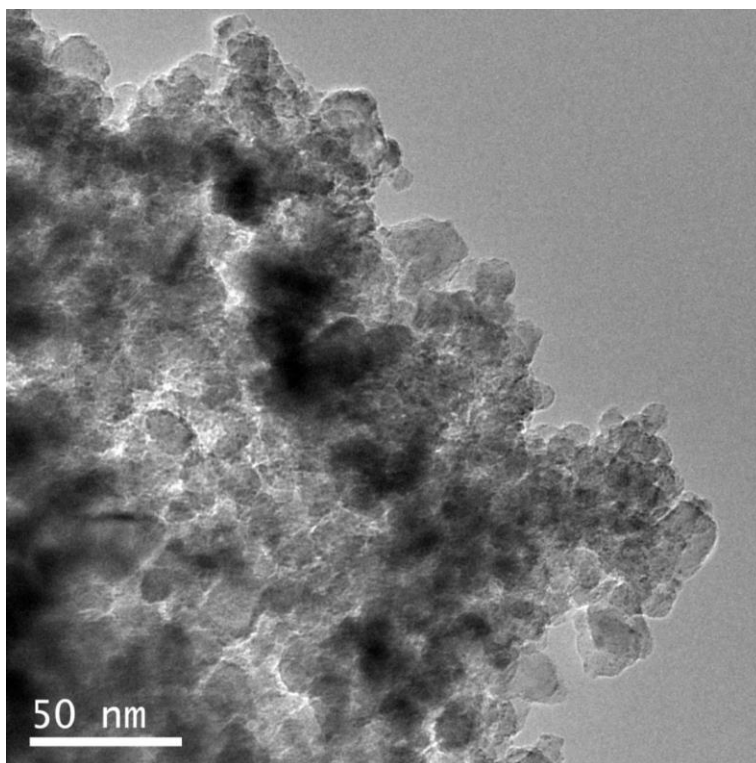


Figura 3.1.16 Imagen a baja magnificación de microscopía electrónica de transmisión para el catalizador no calcinado y reducido de NiRu/TiO₂

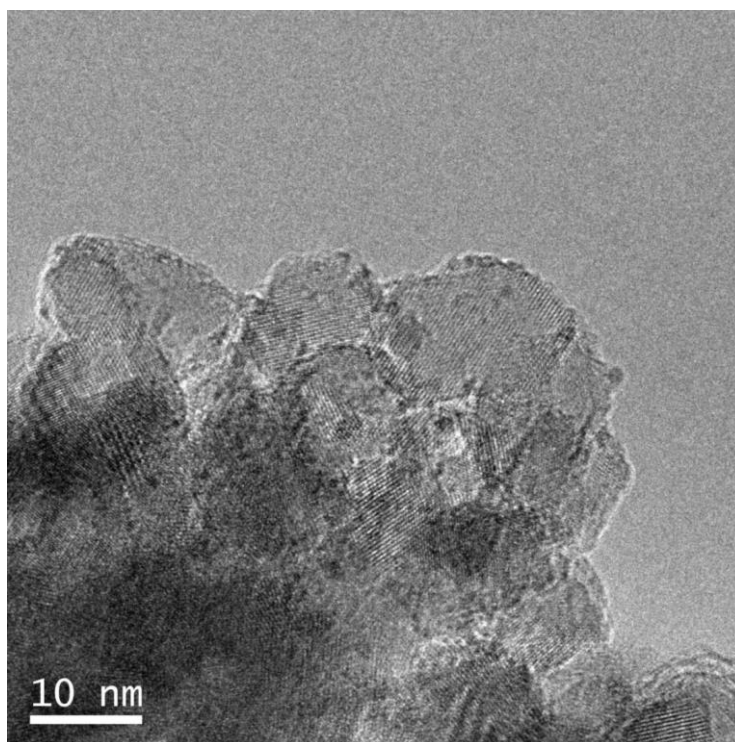


Figura 3.1.17 Microscopía para el catalizador NiRu/TiO₂ no Calcinado

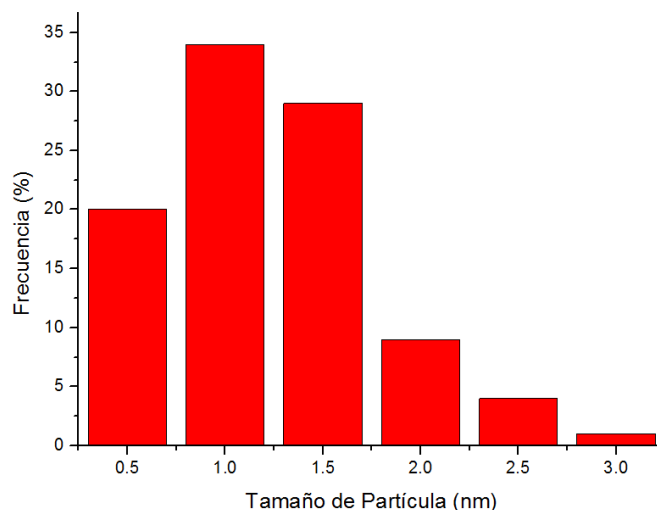


Figura 3.1.18 Distribución de tamaño de partícula para estimado a partir de imágenes de HRTEM NiRu/TiO₂ (No Calcinado)

En conclusión, mediante los perfiles de reducción, aunado a las imágenes presentadas en las figuras 3.1.15 y 3.1.16, se infiere que el proceso de calcinación influye fuertemente en el grado de interacción que alcanza el metal con el soporte tras el tratamiento de reducción, con ello en la manera en la que el metal es dispersado sobre la superficie del soporte y por ende en el tamaño de la partícula en donde para el sólido calcinado las partículas oscilaban entre los 4-12 nm mientras que para el calcinado rondaron en 1 nm.

3.1.4 XPS

Esta técnica se utilizó en la caracterización de los catalizadores de TiO₂ para obtener información sobre las especies superficiales y su estado de oxidación.

Primeramente se presentan los resultados obtenidos para la zona de los niveles Ni 2p_{1/2} 2p_{3/2}. La figura 3.1.19 muestra los resultados para los catalizadores calcinados y reducidos a) Ni/TiO₂ y b) NiRu/TiO₂. Ambos están compuestos por dos bandas cercanas (nivel 2p_{3/2}) con máximos en 851 eV y 855 eV aproximadamente, además de una adicional asignado a un satélite. A los espectros obtenidos se les realizó la descomposición en bandas asociadas con las especies de Ni⁰ y Ni²⁺ para los máximos antes mencionados, en cada nivel.

Al comparar los espectros a) y b) de la figura 3.1.19, se aprecia claramente una diferencia en las proporciones de las bandas asignadas al Ni bajo idéntico tratamiento

reductivo. Para el catalizador bimetálico la proporción de Ni metálico (zona sombreada) es mayor (17%) que para el monometálico. Este cambio, aunado al desplazamiento de la banda de reducción de Níquel observado en el TPR, podría indicar que el Rutenio favorece considerablemente la reducción del Níquel. Esto debido a la facilidad del Ru de disociar el H₂, además del efecto spillover⁴. Una mayor cantidad de Ni metálico podría reflejarse en el aumento de la actividad catalítica del sólido bimetálico.

Se observa en la tabla 3.1.1 que 40% del Ni estaría como Ni²⁺ en el catalizador monometálico mientras que un 23% en el bimetálico. Aun después de ser sometidos al tratamiento reductivo. Esto discrepa aparentemente de lo sugerido por la TPR donde a esta temperatura todo el metal estaría reducido, aunque estas no son técnicas equivalentes.

Tabla 3.1.1 XPS Para níquel en los catalizadores indicados, entre paréntesis se indica el porcentaje por cada estado de oxidación identificado.

Catalizador	Ru3d_{5/2} e.V.	Ni2p_{3/2} e.V. (% fase Ni)
Ni/TiO₂	-	851.6 (60) 855.0 (40)
Ru/TiO₂	280.2	-
NiRu/TiO₂	279.5	852.2 (77) 854.9 (23)
NiRu/TiO₂ (No calcinado)	280.8	852.6 (60) 855.5 (40)

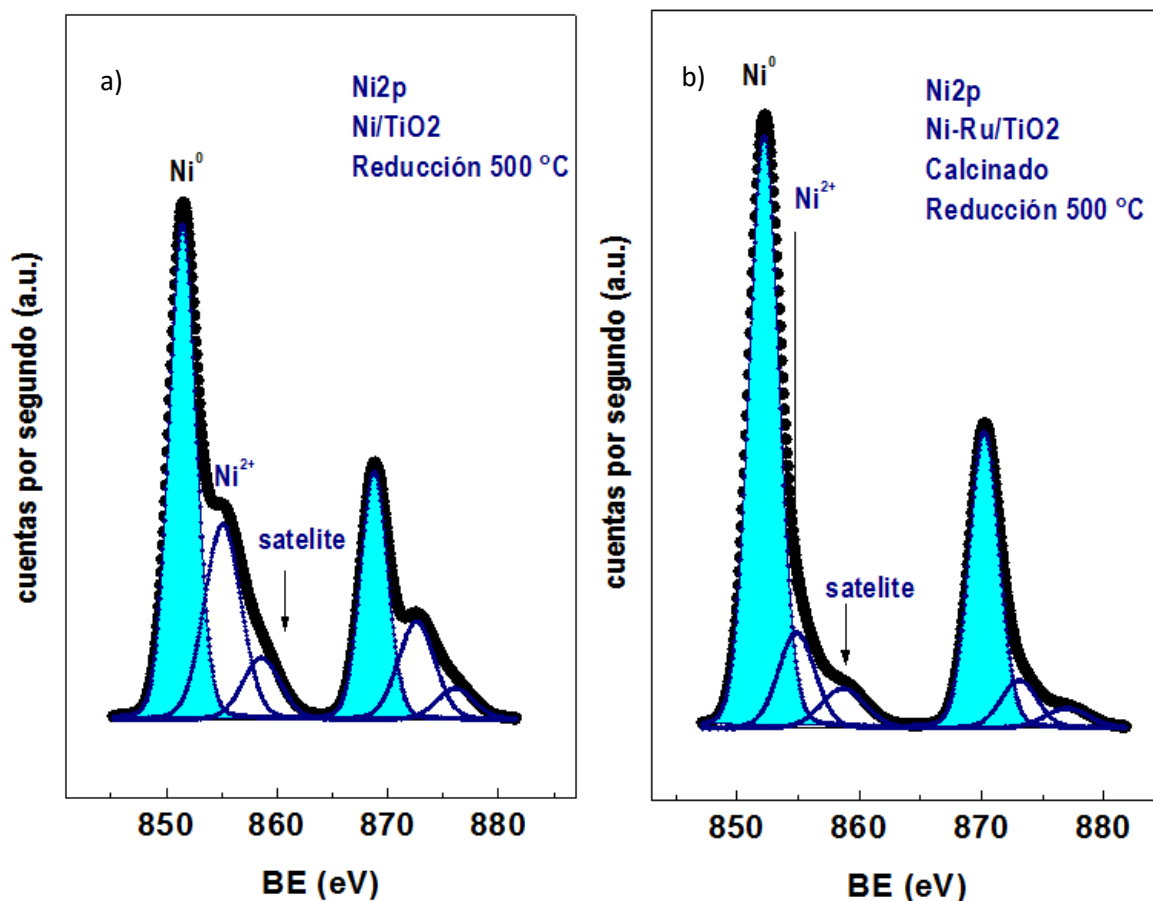


Figura 3.1.19 XPS para níquel en los catalizadores a) Ni/TiO₂ b) NiRu/TiO₂ calcinados y reducidos.

El espectro XPS del catalizador NiRu/TiO₂ no calcinado (Figura 3.1.19) presenta una forma idéntica a la del sólido monometálico calcinado de Ni. Para la región del Ni 2p_{3/2} también indica que no todo el metal ha sido reducido tras el tratamiento de reducción, ya que aparece la banda asociada con el Ni²⁺, los porcentajes se presentan en la tabla 3.1.1.

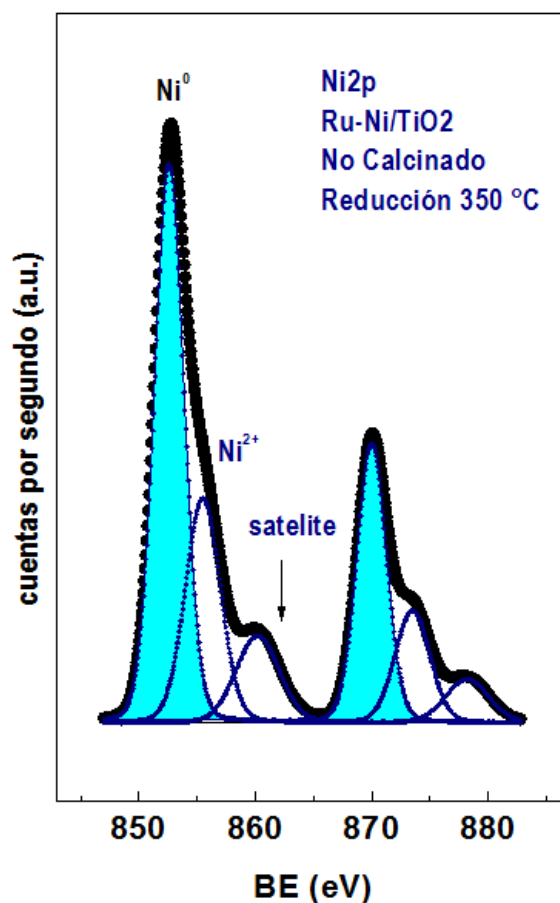


Figura 3.1.20 XPS para el níquel en el catalizador no calcinado y reducido.

La figura 3.1.21 presenta los espectros de XPS en la región del Ru para los catalizadores a) NiRu/TiO₂, b) Ru/TiO₂, c) NiRu/TiO₂ (no calcinado), en los tres catalizadores, resulta difícil hacer una distinción entre la presencia de rutenio metálico y óxido más frecuente (RuO₂) ya que la energía de los electrones asociadas con una u otra especie es muy cercana en el caso de 3d_{5/2} (280.1 eV y 280.5 eV). Por otro lado los electrones del nivel 1s del carbono de contaminación (ver área sombreada) y que es usado de referencia coincide con los electrones del nivel 3d_{3/2}. No obstante de acuerdo a la naturaleza del elemento y a los resultados de TPR se sabe que el metal fue tratado a temperaturas superiores a las necesarias para su reducción. Además, las bandas angostas del XPS parecen indicar la presencia de una sola especie. La figura 3.1.21 muestra los XPS para la región del Ru.

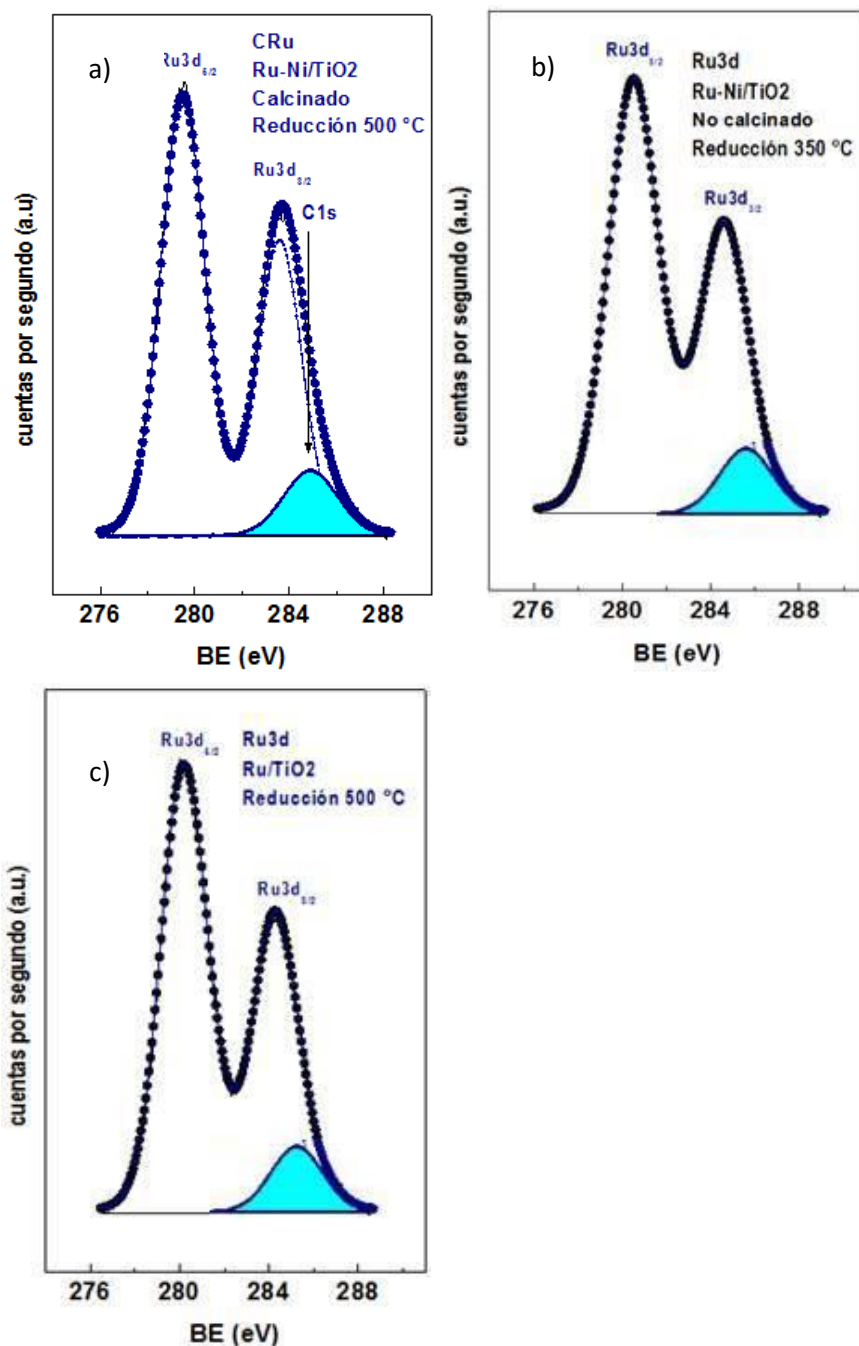


Figura 3.1.21 Espectros de XPS para Ru para: Ru a) NiRu/TiO₂ b) Ru/TiO₂ c) NiRu/TiO₂ (No calcinado)

En conclusión, el análisis de XPS permitió evidenciar que la presencia del rutenio facilita la reducción del níquel bajo un mismo tratamiento reductor, además de indicar que a pesar de ser tratado a temperaturas superiores a las que indicaba TPR que el níquel estaría reducido, una parte importante del níquel (20-40 %) se encontraba aun en estado óxido.

3.1.5 Quimisorción de H₂

La quimisorción de hidrógeno se realizó para los catalizadores de Ni, Ru y de NiRu soportados en TiO₂. La tabla 3.1.2 muestra la cantidad de hidrógeno quimisorbida por gramo de catalizador. Se observa que la cantidad de gas retenida por el catalizador de Ni fue mayor que la de Ru, por gramo de catalizador. No obstante, el contenido de Ni es muy superior al de Ru. Al analizar la cantidad quimisorbida para el catalizador bimetalico casi cuadruplicó la suma de aquel retenido por los catalizadores monometálicos de manera individual. Esto podría indicar que además de favorecer la reducibilidad, la adición de rutenio favorece considerablemente la dispersión del níquel que se ve reflejado en una mayor área expuesta disponible.

Tabla 3.1.2 Resultados cuantitativos de la determinación de hidrógeno quimisorbido sobre la superficie metálica de los catalizadores indicados

Catalizador	H ₂ quimisorbido (μmol /g cat)
Ni/TiO ₂	0.99
Ru/TiO ₂	0.473
NiRu/TiO ₂	5.252
NiRu/TiO ₂ no Calcinado	45.78

Adicionalmente, para el sólido con ambos metales que no fue sometido al tratamiento de calcinación, éste quimisorbió 9 veces más hidrógeno que el calcinado. Estos resultados indican que el área metálica expuesta es mayor, lo que podría verse reflejado en una mayor actividad catalítica.

A pesar que esta técnica solo se realizó al soporte de TiO₂, se cree que algo similar sucede en los otros soportes, ya que el efecto de la calcinación en la velocidad de reacción observado es el mismo.

3.1.7 TPD NH₃

Para indagar sobre el efecto del soporte en los catalizadores bimetalicos se llevó a cabo la desorción a temperatura programada de NH₃ para encontrar la diferencia en la cantidad y fortaleza de sitios ácidos en los catalizadores previamente reducidos. Los perfiles se anexan en el apéndice A.

A continuación en la Tabla 3.1.4 se presentan los resultados obtenidos para los 3 catalizadores bimetalicos calcinados, y reducidos in situ previo a la adsorción de NH₃.

De acuerdo a la temperatura de desorción, se distinguen 3 tipos de sitios ácidos, débiles, 100 °C – 250 °C; media 250 °C – 400 °C y fuertes, 400 °C – 450 °C. La cantidad tan pequeña de sitios en el intervalo de temperaturas alto indica que los sitios ácidos más fuertes se encuentran cubiertos por la función metálica del catalizador. Además de los sitios del soporte, los cationes de Ni coordinadamente insaturados podrían servir como un tipo de centro ácido de Lewis que compensa los sitios ácidos del soporte cubiertos por los metales (Ni o Ru). De acuerdo con Loricera y col.¹⁹ La velocidad de hidrogenación de fenol puede estar relacionada con la acidez de fortaleza media del catalizador.

Tabla 3.1.4 Concentración de sitios ácidos y su clasificación de acuerdo con la fortaleza

Catalizador	μmol de NH ₃ /g catalizador		
	Débil	Medio	Fuerte
NiRu/TiO ₂	58	45	19
NiRu/ZrO ₂	73	53	8
NiRu/Al ₂ O ₃	148	120	28

Podría pensarse que existe una relación entre la acidez y la carga metálica, ya que el catalizador soportado en Al₂O₃, presenta la mayor concentración de sitios ácidos (y carga metálica), mientras que para TiO₂ y ZrO₂, las cargas metálicas y concentración de sitios ácidos son similares. Esto es consistente con lo reportado por Yongxing y col.²⁰ Que indicaron que la adición de níquel sobre los soportes de esta naturaleza aumentaba de manera considerable la acidez total del sólido.

3.2 Evaluación Catalítica

3.2.1 Pruebas en reactor por lotes

Siguiendo la metodología de evaluación descrita en la sección 2.3.1 los resultados de reacción se muestran a continuación, recordemos que las condiciones de reacción utilizadas fueron:

Tabla 3.2.1 Condiciones de reacción

Concentración	500 ppm oxígeno en fenol
Volumen	100 ml
Solvente	Dodecano
Temperatura	320 °C
Presión	800 Psi de H ₂

Tabla 3.2.2 Velocidad de inicial de reacción mol/g de catalizador segundo

Catalizador	Velocidad inicial X 10 ⁶ [g·Cat·s]	Catalizador	Velocidad inicial X 10 ⁶ [g·Cat·s]	Catalizador	Velocidad inicial X 10 ⁶ [g·Cat·s]
Ni/ ZrO₂	2.31	Ni/TiO₂	1.02	Ni/Al₂O₃	6.32
Ru/ZrO₂	1.31	Ru/ TiO₂	8.48	Ru/ Al₂O₃	4.08
NiRu/ ZrO₂	4.42	NiRu/ TiO₂	2.99	NiRu/ Al₂O₃	13.98

Para los tres soportes se evaluaron los catalizadores de Ni y Ru de manera individual, posteriormente se llevó a cabo la evaluación del catalizador bimetálico para determinar la existencia de un posible efecto promotor del rutenio sobre el níquel. La Tabla 3.2.2. presenta la comparación de las velocidades iniciales de reacción en cada uno de los soportes en una base por g de catalizador (g Cat). Para el Ni/ZrO₂ la velocidad inicial de desaparición de fenol fue de 2.31 X 10⁶ [mol/gCAT·s] mientras que el valor que presentó el Ru de manera individual fue de 1.31 X 10⁶ [mol/gCAT·s]. Al agregar 0.6% en peso de Ru, la velocidad se incrementó hasta el valor de 4.42 X 10⁶ [mol/gCAT·s], superando la actividad de la adición de los catalizadores monometálicos en un 22%.

Cuando el TiO₂ se utilizó como soporte, el Ni presentó una velocidad de 1.01 X 10⁶ [mol/gCAT·s] mientras que la velocidad que exhibió el catalizador de Ru/ TiO₂ fue de 8.49 X 10⁶ [mol/gCAT·s]. Para el catalizador bimetálico la velocidad fue de 2.99X 10⁶ [mol/gCAT·s], y este valor fue inferior a la adición de las actividades de los metales de manera individual.

Es notorio que el catalizador de Ru exhibió un valor casi tres veces más que el catalizador bimetalico. Al no observarse promoción en el catalizador soportado sobre TiO_2 , puede pensarse que el rutenio estaría recubierto por el níquel y no cuenta con superficie metálica expuesta. El catalizador de Ru/TiO_2 presenta una velocidad de reacción considerablemente mayor al observado para los otros soportes, el buen desempeño del Ru sobre este soporte ha sido publicado antes en reacciones de HDO de fenol ⁴.

Los resultados para la serie de catalizadores soportados sobre Al_2O_3 (Tabla 3.2.2.) indican que la velocidad de reacción inicial observada es de 6.32×10^6 [mol/gCAT·s] para el caso del catalizador de Ni. Al evaluar el catalizador monometálico de Ru la velocidad observada fue de 4.08×10^6 [mol/gCAT·s]. Con la adición del segundo metal, la velocidad se incrementó hasta 13.98×10^6 [mol/gCAT·s]. El catalizador bimetalico supera la actividad de la adición de los catalizadores monometálicos, en un 34%. Lo que sugiere un efecto de promoción.

De acuerdo con los resultados de TPR en donde se observa el desplazamiento de la banda de reducción a temperaturas menores, la actividad en los catalizadores bimetalicos podría deberse a la facilidad que tiene el rutenio para la disociación del hidrógeno que podría transferir mediante un efecto spillover hacia las zonas de reacción con los compuestos oxigenados, o bien simplemente al aumentar la cantidad de hidrógeno molecular disponible para reaccionar ¹¹.

Como se recordará de la sección 2.1, la carga metálica de los catalizadores es distinta (% peso), la tabla 3.2.3 muestra las velocidades de desaparición expresadas como [molécula de fenol transformada /átomo de metal s]. Mediante una comparación como ésta podemos observar la actividad tomando en cuenta la diferencia en la cantidad de metal soportada por gramo de catalizador, dado que las áreas superficiales de los soportes son diferentes.

Tabla 3.2.3 molécula de fenol transformada /átomo de metal s

Catalizador	Velocidad inicial X 10 ³ [molécula/átomo metal s]	Catalizador	Velocidad inicial X 10 ³ [molécula/átomo metal s]	Catalizador	Velocidad inicial X 10 ³ [molécula/átomo metal s]
Ru/ZrO₂	18.77	Ni/ZrO₂	2.21	NiRu/ZrO₂	4.06
Ru/TiO₂	85.70	Ni/TiO₂	0.85	NiRu/TiO₂	2.35
Ru/Al₂O₃	20.39	Ni/Al₂O₃	2.19	NiRu/Al₂O₃	4.68

Los valores de velocidad sobre los catalizadores de Ru superan los observados para el Ni a pesar que la carga en peso es aproximadamente 10 veces menor sin embargo no son comparables entre si ya que se trata fases completamente distintas. El más activo fue el soportado sobre TiO_2 con una velocidad casi 4 veces mayor que Ru/ZrO_2 y $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$. Esto confirma la excelente actividad de este metal soportado en TiO_2 , expresada por g de catalizador¹⁸. Sobre el TiO_2 , las partículas de Ru podrían facilitar la disociación de hidrógeno y catalizar la reducción de TiO_2 , a Ti_4O_7 o algunos otros defectos de Ti^{3+} ya sea en zonas adyacentes a las partículas metálicas en donde el grupo hidroxilo puede formar un enlace Ti-O, o por un efecto migratorio de las especies TiO_x hacia la superficie metálica cubriendo parcialmente el Ru^0 y facilitando las reacciones de HDO²⁰. Este efecto migratorio del TiO_2 también había sido mostrado como benéfico para algunos otros metales^{21, 23}.

Para el caso del Níquel, las velocidades entre Al_2O_3 y ZrO_2 son prácticamente iguales, sin embargo la velocidad de reacción en TiO_2 es menor a la mitad que la observada para los otros soportes. El efecto de SMSI ha sido evidenciado para este sistema (Ni/TiO_2)²² y como consecuencia del mismo, una menor actividad en reacciones de hidrogenación²³. El buen desempeño catalítico del Ni sobre soportes de naturaleza oxido había sido reportado por P. Mortensen y col.²⁴, especialmente para ZrO_2 .

Como se mostró en los resultados de TPD, la fuerza ácida de los catalizadores bimetalicos seguía el orden $\text{NiRu/Al}_2\text{O}_3 > \text{NiRu/ZrO}_2 > \text{NiRu/TiO}_2$. La actividad catalítica también sigue éste orden lo que sugiere que para la reacción de HDO de fenol podría existir una dependencia de la actividad con los sitios metálicos y ácidos, y el balance entre estos dos determina la actividad²¹. Un aumento en las velocidades de hidrogenación con el aumento de sitios ácidos es consistente con lo reportado²⁴. Al representar la velocidad de reacción inicial como una función de los sitios ácidos obtenidos mediante TPD la figura 3.2.1. sugiere que existe una dependencia entre la cantidad de sitios ácidos de fuerza media y débil con la velocidad de reacción de HDO de fenol.

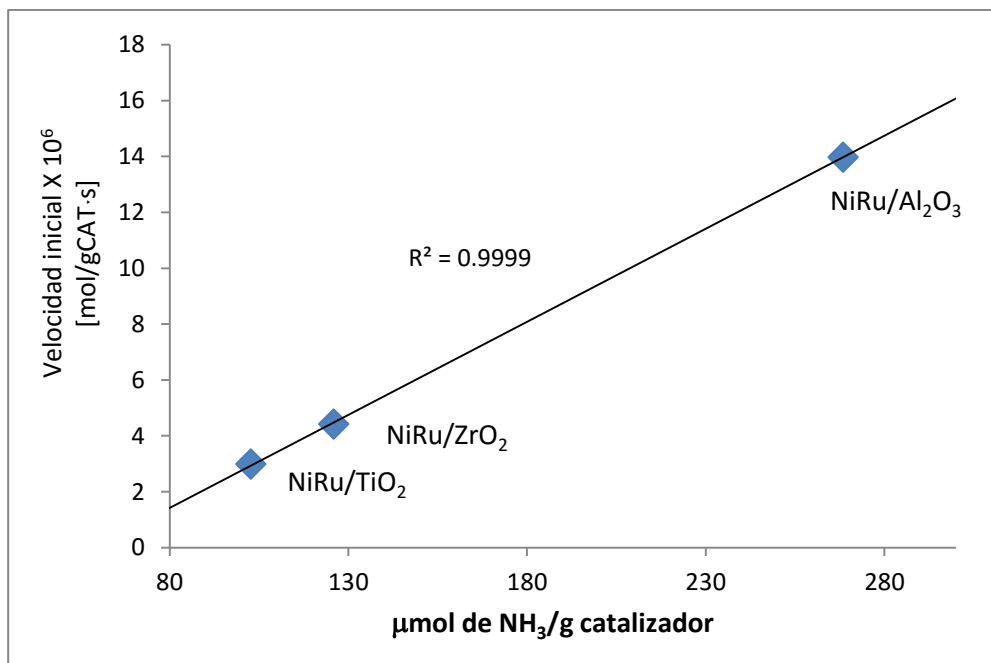


Figura 3.2.1 Relación entre la velocidad inicial de reacción con la acidez de los sólidos bimetalicos de RuNi calcinados.

En todos los materiales la activación del fenol podría tener lugar mediante una disociación heterolítica del enlace O-H, donde el hidrógeno del fenol es adsorbido sobre un oxígeno superficial, mientras que la vacante estabiliza al ion fenóxido en los sitios adyacentes a las partículas metálicas. De esta manera, el fenóxido estaría en interacción cercana con el metal, en donde el hidrógeno se encuentra libre para reaccionar²⁷. Bajo este modelo, la absorción del compuesto orgánico se llevaría a cabo en sitios ácidos Lewis para llevar a cabo la hidrogenación en los sitios metálicos, en ese contexto ya se ha reportado que la acción cooperativa del sitio activo y el soporte en la hidrogenación de fenol se veía favorecida al aumentar los sitios ácidos de Lewis^{18,25}.

Además del efecto en las velocidades de reacción, la selectividad de productos también se vio afectada por el tipo de soporte y fase activa. Como se mencionó en la introducción, la HDO de fenol se puede llevar a cabo mediante dos rutas principales, para el caso del fenol, la DDO daría lugar a la producción de benceno mientras que la ruta HYD daría lugar a la formación de ciclohexanona y ciclohexanol, que bajo las condiciones de reacción son rápidamente transformados en ciclohexeno y ciclohexano.

La figura 3.2.2 muestra una gráfica típica de rendimiento contra conversión para el catalizador NiRu/ZrO₂. Desde conversiones bajas se observa como el rendimiento a ciclohexanol es superior al resto de los productos, y crece de manera más acelerada que éstos, es hasta tiempos – conversiones altas que se observa el decaimiento de éste a

medida que aumenta al rendimiento del resto de los productos de hidrogenación, mientras que la producción de benceno es constante a lo largo del proceso. Estas tendencias indican que la ruta de hidrogenación es preferida sobre la DDO, ya que los productos preferentes son el ciclohexanol, ciclohexeno y ciclohexano. También se intuye que la deshidratación del alcohol es un paso controlante en el proceso completo de deshidrogenación, ya que la formación de éste alcanza un máximo para después continuar con la formación de los productos de las reacciones subsecuentes. Cabe insistir que el ciclohexanol fue el producto principal hasta conversiones cercanas al 80% y se considera un producto no deseado ya que continúa teniendo en su estructura al heteroátomo de oxígeno. Únicamente para todos los catalizadores soportados en ZrO_2 el ciclohexanol apareció como producto, en el resto de los catalizadores, no se detectó en el análisis cromatográfico.

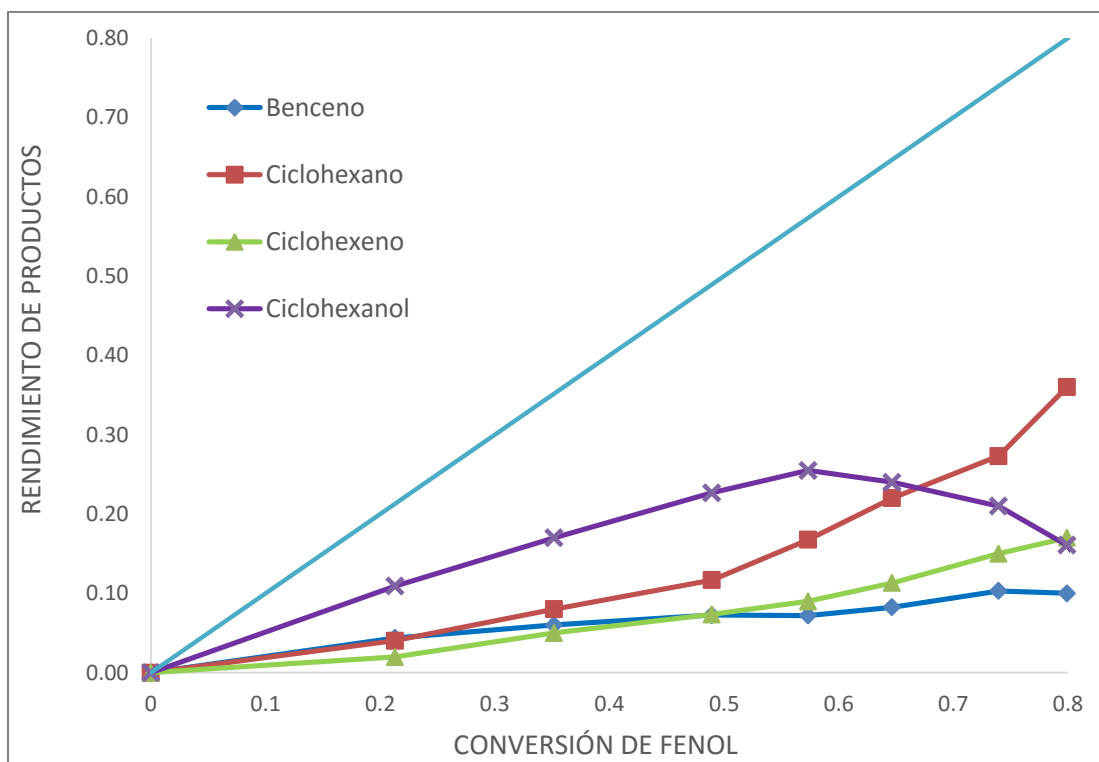


Figura 3.2.2 Rendimiento de productos VS conversión para el catalizador NiRu/ ZrO_2

El resto de las curvas de rendimiento contra conversión para todas las reacciones se presentan en el Apéndice A.

La figura 3.2.3 muestra el rendimiento de productos a conversión de 20% para los catalizadores calcinados y reducidos de Ni, Ru y NiRu. Se observa que la distribución de productos es distinta para cada soporte y fase activa.

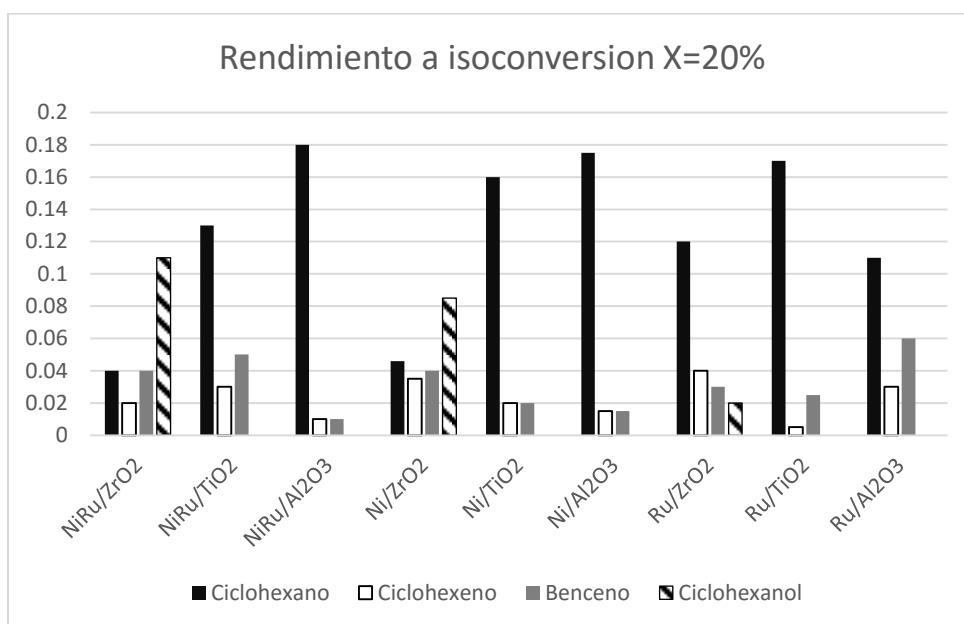


Figura 3.2.3 muestra el rendimiento de productos a conversión de 20%

La diferencia observada en la selectividad para el catalizador mono metálico de Ni entre soportes no es tan evidente al comparar Al₂O₃ y TiO₂, pero es bastante notable la diferencia que existe con ZrO₂ ya que a esta conversión el rendimiento hacia productos de desoxigenación es menor.

Con el caso del Ru se aprecia que la DDO se ve más favorecida en comparación con el Ni sin embargo la HYD sobresale. La diferencia de la selectividad entre los catalizadores de Ru en los tres soportes también es clara. El Al₂O₃ es el soporte que más favorece el rompimiento directo del enlace carbono oxígeno en comparación de los otros dos soportes ya que la selectividad hacia benceno es mayor. En el caso de ZrO₂ nuevamente aparece el ciclohexanol en el análisis. Esto sugiere que las reacciones que se llevan a cabo en el proceso no ocurren únicamente en los sitios metálicos, si no que existe una acción cooperativa entre el soporte y los sitios metálicos.

La selectividad en los catalizadores bimetálicos también muestra diferencias asociadas con el soporte. Aparentemente dominan los productos observados cuando únicamente el níquel esta soportado, lo que podría esperarse ya que la carga de este

metal es mucho mayor, sin embargo, las diferencias que se observan podrían indicar que existen tipos distintos de sitios, probablemente bimetalicos, que favorecen aún más las reacciones de hidrogenación.

Para todos los materiales la hidrogenación es favorecida de manera bastante clara, lo que queda evidenciado al observar que el rendimiento hacia productos de la ruta hidrogenante es mayor en todos los casos, no obstante la formación de benceno indica que ambas rutas se llevan a cabo.

3.2.2 Catalizadores no Calcinados

Esta serie fue evaluada mediante condiciones idénticas de reacción que la serie anterior. La tabla 3.2.34 muestra las velocidades de reacción observadas para los catalizadores bimetalicos no calcinados. El sólido que mostró una mayor actividad en términos de velocidad másica de reacción fue el soportado sobre Al_2O_3 con una velocidad de desaparición 56% mayor a la observada para la misma fase soportada en TiO_2 y ZrO_2 .

Tabla 3.2.4 mol/ g·Cat·s

Velocidad inicial X 10^6 [mol/g·Cat·s]	
NiRu/TiO₂	16.44
NiRu/ZrO₂	16.11
NiRu/Al₂O₃	25.15

Recordando que las cargas metálicas son distintas, hacemos la comparación en las velocidades tomando en cuenta la superficie específica y carga metálica de los catalizadores. Se observa de acuerdo con la tabla 3.2.5 que el orden de actividad normalizada por carga metálica es $\text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 3.2.5 molécula de fenol transformada /átomo de metal s

Velocidad inicial X 10 ³ [molécula de fenol/ átomo de metal·s]	
NiRu/TiO ₂	12.95
NiRu/ZrO ₂	14.7
NiRu/Al ₂ O ₃	8.42

Al comparar la serie de catalizadores bimetalicos sin calcinar con sus iguales previamente calcinados, se observa que todos ellos mostraron una actividad notablemente superior, la figura 3.2.4 compara las velocidades iniciales de reacción entre soportes y entre ambas series. Para todos los soportes, la serie no calcinada mostró una velocidad de hasta 4 veces mayor.

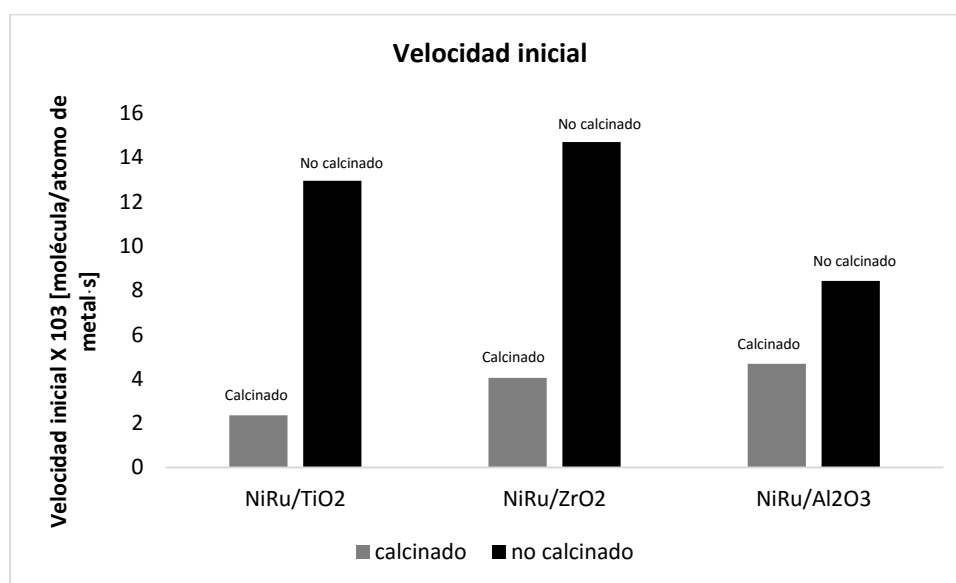


Figura 3.2.4 Comparación de las velocidades iniciales para las series calcinadas y no calcinadas

Este aumento en la actividad podría deberse a que, al omitir el paso calcinación, la interacción metal soporte es menor, lo que favorece la dispersión de los metales. Esto se puede ver evidenciado en los análisis de reducción a temperatura programada, en donde se observa que para todos los soportes las bandas de reducción asociadas con los metales soportados se desplazaron hacia temperaturas inferiores y con una forma más aguda, lo que podría indicar la presencia de partículas de menores dimensiones y con menor interacción con el soporte. Además los resultados de microscopía en el caso de los

catalizadores soportados sobre TiO_2 indican que las partículas metálicas son de menor tamaño cuando el catalizador no es calcinado. Los resultados de quimisorción, también indican que el metal se encuentra mejor disperso cuando los sólidos son reducidos sin calcinación previa, la dispersión del metal se mejora considerablemente.

La distribución de productos en esta serie también se vio afectada por la diferencia en la calcinación. La figura 3.2.5 muestra el rendimiento a conversión de 20%.

Nuevamente, para el catalizador NiRu/ZrO_2 (Fig 3.2.5 a), el rendimiento hacia ciclohexanol es el mayor. Sin embargo el rendimiento hacia benceno es menor que el observado con el mismo catalizador no calcinado, lo que sugiere que las reacciones de hidrogenación se ven aún más favorecidas.

Para el sólido NiRu/TiO_2 (figura 3.2.5 b) se observa también una diferencia en la selectividad hacia benceno, la cual disminuye para la serie no calcinada lo que indica que la ruta de hidrogenación es aún más marcada que la DDO. Este efecto es más claro en el caso de Al_2O_3 (figura 3.2.5 c) en donde productos intermedios de hidrogenación ni siquiera son detectados. De acuerdo con lo reportado²³, la velocidad de hidrogenación en catalizadores de níquel es función del tamaño del cristalito. Las velocidades de reacción observadas para esta serie y la distribución de productos sugieren que las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo de manera más rápida cuando los catalizadores no calcinados, además de acuerdo con los resultados de quimisorción y microscopía en donde se veía que la dispersión metálica aumentaba y el tamaño de partícula disminuía, se cree que el proceso de calcinación para la formación del óxido y posteriormente el metal tras la reducción, afecta directamente al tamaño de partícula metálica y que las partículas de menor tamaño son favorables si se quiere promover la ruta HYD sobre la DDO.

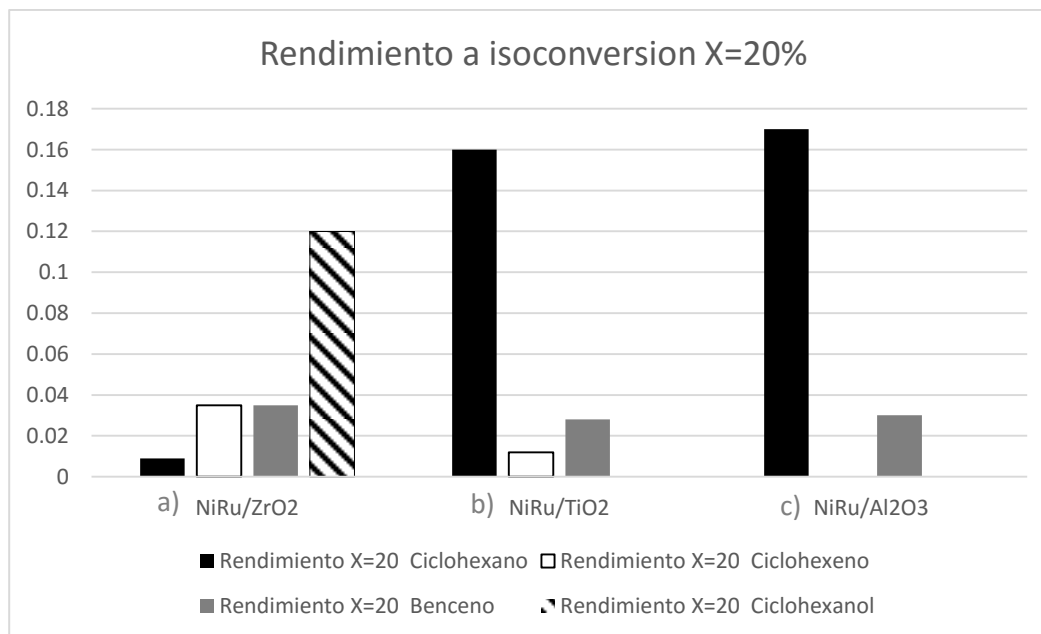


Figura 3.2.5 Comparación de las velocidades iniciales para las series calcinadas y no calcinadas

3.2.3 Reacción en sistema en continuo

Se seleccionaron primeramente los catalizadores de la serie soportados en TiO₂, monometálicos y bimetálico calcinados para su evaluación en el sistema en continuo bajo condiciones similares de reacción a las utilizadas en la evaluación por lotes. Esta serie presentó una ausencia aparente de sinergia entre el Ni y el Ru y se decidió investigar su comportamiento en este tipo de sistema.

Para los tres catalizadores se observa que a lo largo del tiempo la actividad del catalizador disminuye en comparación a la etapa inicial lo que sugiere una desactivación (figura 3.2.6), probablemente asociada con la formación de coque sobre la superficie catalítica, o con una reconfiguración superficial del catalizador.

El perfil que exhibe el catalizador de Ni sobre TiO₂ sugiere una etapa de estabilización tras los 90 minutos de reacción, en donde a partir de este tiempo muestra una conversión ligeramente superior al 20%.

El sólido de Ru, presenta un perfil de desactivación más marcado en comparación que el Ni, además tras 4 horas de reacción el catalizador no alcanzó el estado estacionario

si no que siguió el proceso continuo de desactivación con conversiones de 30% hasta menores al 20%.

Por otro lado, la tendencia del catalizador bimetalico apunta a una etapa de estabilización a tiempos altos, y el índice desactivación es menor que en el caso de los catalizadores monometálicos, en cuanto a la actividad, la tabla 3.2.6 muestra las velocidades de reacción tras 4 horas de reacción. Se aprecia que la velocidad mostrada por el catalizador bimetalico, supera en un 20% la adición de las velocidades de los catalizadores monometálicos. A diferencia de lo que se observó en la evaluación por lotes, en la reacción en continuo se encontró una aparente promoción del Ru sobre el Ni que podría deberse a que el régimen de trabajo es distinto por lo tanto el tiempo de contacto entre el catalizador y el reactivo es distinto, además de contar con un flujo de hidrógeno en contacto más íntimo entre estos dos, sin embargo es difícil discernir al respecto ya que el proceso de desactivación no permite obtener datos adecuados.

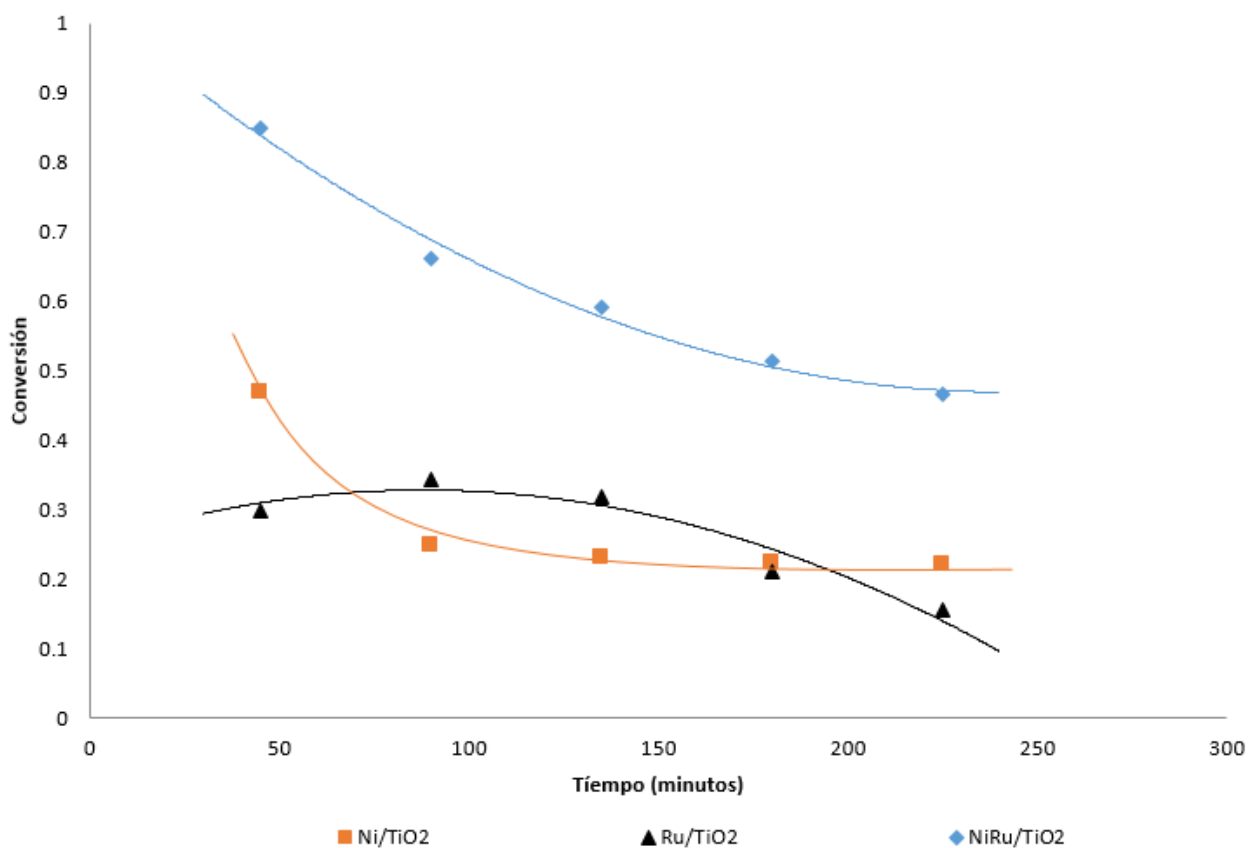


Figura 3.2.6 Conversión VS tiempo para los catalizadores sobre TiO₂

Tabla 3.2.6 Velocidad de Reacción

Catalizador	Velocidad X 10 ⁶ [mol/gCAT·s]
Ni/ TiO₂	0.18
Ru/TiO₂	0.12
NiRu/ TiO₂	0.36

Para todos los casos se detectaron únicamente ciclohexano, benceno y metilciclopentano, el resto de los productos propuestos en la red reaccionante no fueron detectados, o bien aparecieron por debajo del límite de detección.

En la tabla 3.2.7 muestra la selectividad observada a lo largo de las pruebas en continuo, al igual que en el caso de la evaluación por lotes, la ruta de hidrogenación se ve fuertemente favorecida. El hecho de que el benceno aparezca en cantidades despreciables o no aparezca no es necesariamente indicativo que la ruta de la DDO no se lleva a cabo, el benceno podría ser hidrogenado para formar ciclohexano. Cabe insistir que en la evaluación en continuo el flujo de hidrógeno favorece la disponibilidad del gas, y por lo tanto las reacciones de hidrogenación podrían verse beneficiadas.

Tabla 3.2.7 selectividad en sistema continuo para los catalizadores indicados

	Selectividad (%)		
	MCP	C-HEXANO	BENCENO
Ni/TiO ₂	2	98	0
Ru/TiO ₂	34	66	0
NiRu/TiO ₂	35	58	7

De acuerdo a los resultados de las reacciones en batch, se observó que los 3 catalizadores bimetálicos no calcinados eran los más activos, por lo que se decidió evaluar esta serie de catalizadores bajo condiciones más exigentes, específicamente con una solución concentración de 2% de fenol, (6 veces más fenol que la original) con el objetivo de comparar bajo condiciones idénticas que las utilizadas por Loricera¹⁹.

Para los catalizadores bimetálicos no calcinados, se observan cambios en la actividad a lo largo del tiempo (figura 3.2.7). Los catalizadores soportados en TiO₂ y Al₂O₃,

se aprecia que tras una etapa inicial, la actividad aumenta con respecto al comienzo de la reacción, este tipo de comportamientos ya había sido observado en catalizadores de Ni²¹, probablemente la formación de la fase activa continua gracias a la atmósfera reductora hasta formar una fase bastante estable. Contrario a este fenómeno, para el catalizador soportado sobre ZrO₂ se observa que la actividad disminuye durante todo el periodo de evaluación. De acuerdo a los resultados de TGA, no es posible asegurar que la desactivación del catalizador esté relacionada con la deposición de coque sobre la superficie catalítica, ya que el catalizador con soporte de ZrO₂, que fue donde la desactivación fue más evidente, es el que menos promovió la formación de coque se creó que durante la reducción previa, y la continuación durante la evaluación ocurre una reconstrucción superficial que no permite que la fase se estabilice, incluso que se lleve a cabo un proceso de sinterizado debido a la naturaleza de la interacción entre el metal y el soporte. La conversión al estado estacionario para el catalizador soportado sobre Al₂O₃ fue de 87% mientras que para aquel soportado sobre TiO₂, alcanzó la conversión de 72%.

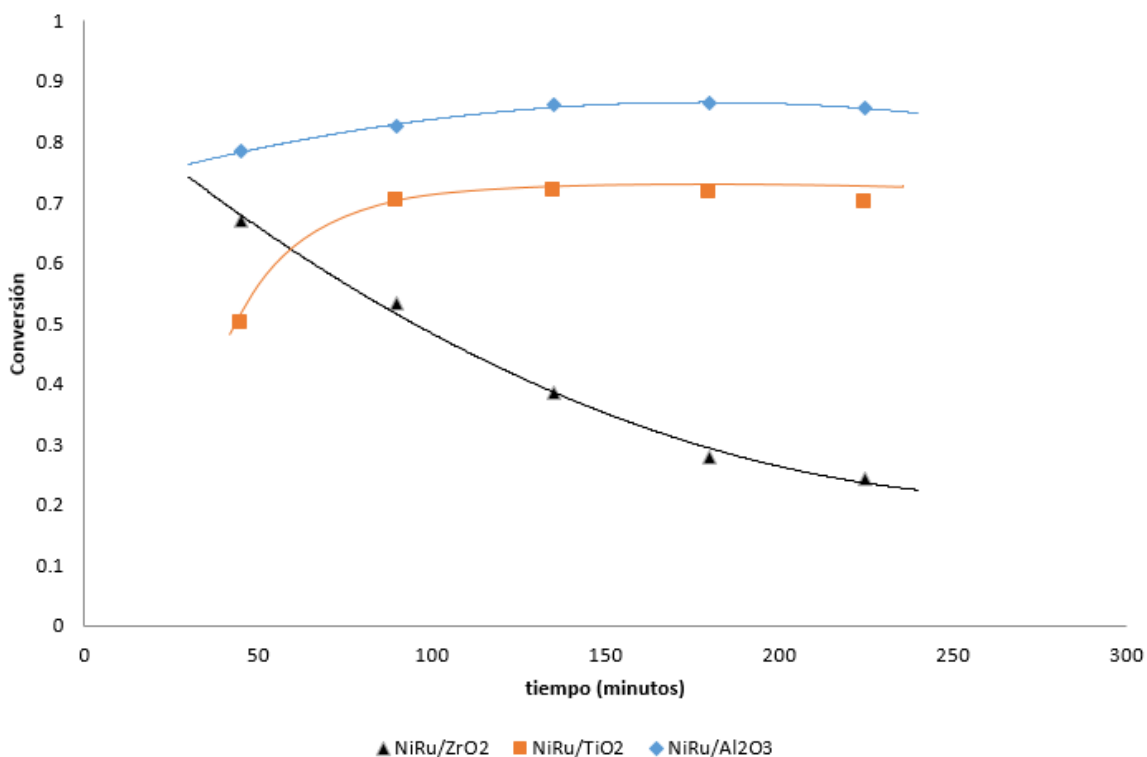


Figura 3.2.7 Evolución en el tiempo de la conversión para los catalizadores sobre TiO₂

Los resultados de velocidad de reacción obtenidos tras 4 horas de reacción bajo estas nuevas condiciones se presentan en la tabla 3.2.8.

Tabla 3.2.8 Velocidades de reacción en continuo para los catalizadores indicados

Catalizador (no calcinado)	Velocidad $\times 10^6$ [mol/gCAT·s]
NiRu/TiO₂	3.83
NiRu/Al₂O₃	4.64
NiRu/ZrO₂	1.31

La distribución de productos para esta serie resulta bastante similar, se observa que la ruta preferente es la hidrogenante pues el benceno aparece en proporciones mínimas. Ver tabla 3.2.9

Tabla 3.2.9 selectividad para la serie de TiO₂

	Selectividad (%)		
	MCP	C-HEXANO	BENCENO
NiRu/TiO ₂	52	46	1
NiRu/Al ₂ O ₃	76	21	3
NiRu/ZrO ₂	66	34	0

De acuerdo con los resultados observados tanto en el sistema por lotes como en el continuo, es posible indicar que podría existir aparente promoción por la adición del segundo metal, ya sea por la simple disociación de hidrógeno o por un posible efecto de spillover, además de la posible mejora en la dispersión de las fases.

También, fue claro que el tipo de soporte y el proceso de calcinación interfiere en la actividad y selectividad de los productos, por diversos factores como diferencias en la dispersión de la fase activa, cantidad y fortaleza de sitios ácidos, tipos de interacción metal soporte (como el SMSI), y reducibilidad del mismo.

3.2.3 TGA

Esta técnica se utilizó en los catalizadores bimetálicos no calcinados y reducidos después de la reacción de HDO de fenol en continuo. Se efectuó con el fin de determinar de manera comparativa el depósito de coque en la superficie catalítica, ya que como consecuencia de ésta, se esperaría que la disponibilidad de los sitios metálicos disminuyera causando la desactivación.

En las figuras 3.1.21 a 3.1.23 se muestran los perfiles de cambios de peso y sus derivadas (eje a la derecha) TGA para los catalizadores NiRu/Al₂O₃, NiRu/TiO₂, NiRu/ZrO₂. En general, en todos ellos se aprecia una ganancia de peso en la región de baja temperatura, menor a 200 °C -250 °C, asociada con la oxidación de los metales (Ni⁰ ó Ru⁰) a su óxidos correspondientes (Ni²⁺ o Ru⁴⁺). A mayores temperaturas la pérdida de peso se debe a la gasificación del carbón.

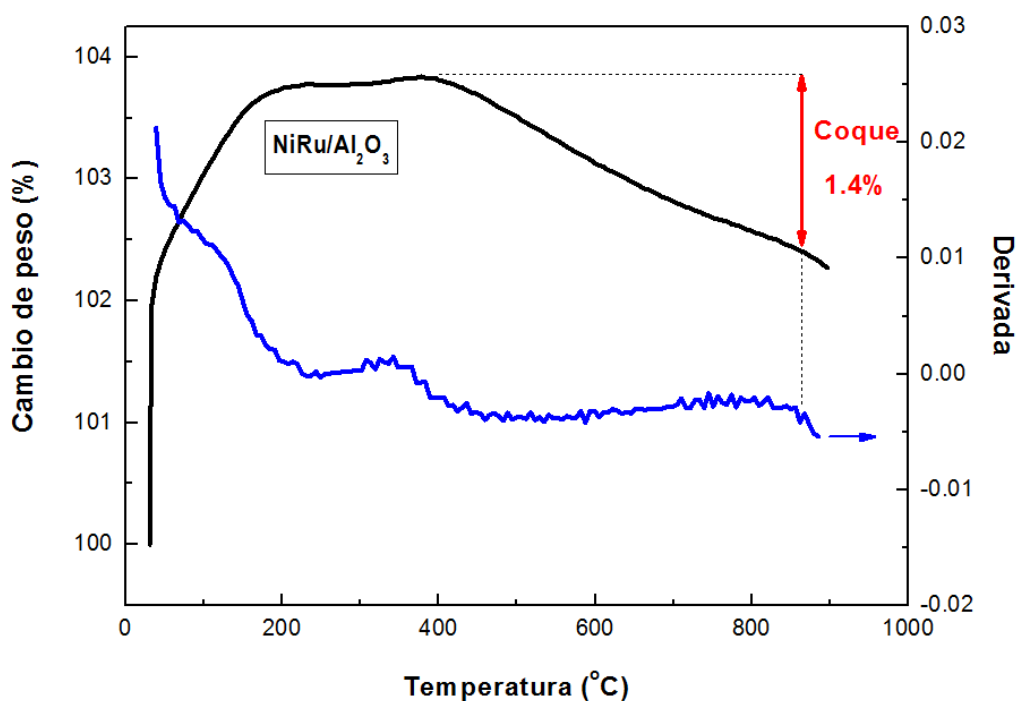


Figura 3.1.21. Perfil de TG para NiRu/Al₂O₃ usado en la reacción de HDO de fenol

El catalizador NiRu/Al₂O₃ sin calcinación exhibe un perfil de TGA en donde se aprecia que la eliminación ocurre a una temperatura ligeramente menor a 400 °C (figura 3.1.21.). De manera similar al caso de la Al₂O₃, para el caso del catalizador de TiO₂ la oxidación del coque comienza a temperaturas de alrededor de 300 °C y ocurre en dos etapas, indicando la formación de dos tipos distintos de coque o bien en distintas superficies catalíticas²⁶. Para el ZrO₂ la pérdida de peso después de los 450 °C está

asociada a la oxidación de carbón tipo grafitico²⁷. Considerando el estudio de Ibáñez y col.²⁸ asumimos que el coque formado es de naturaleza alifática (no aromática).

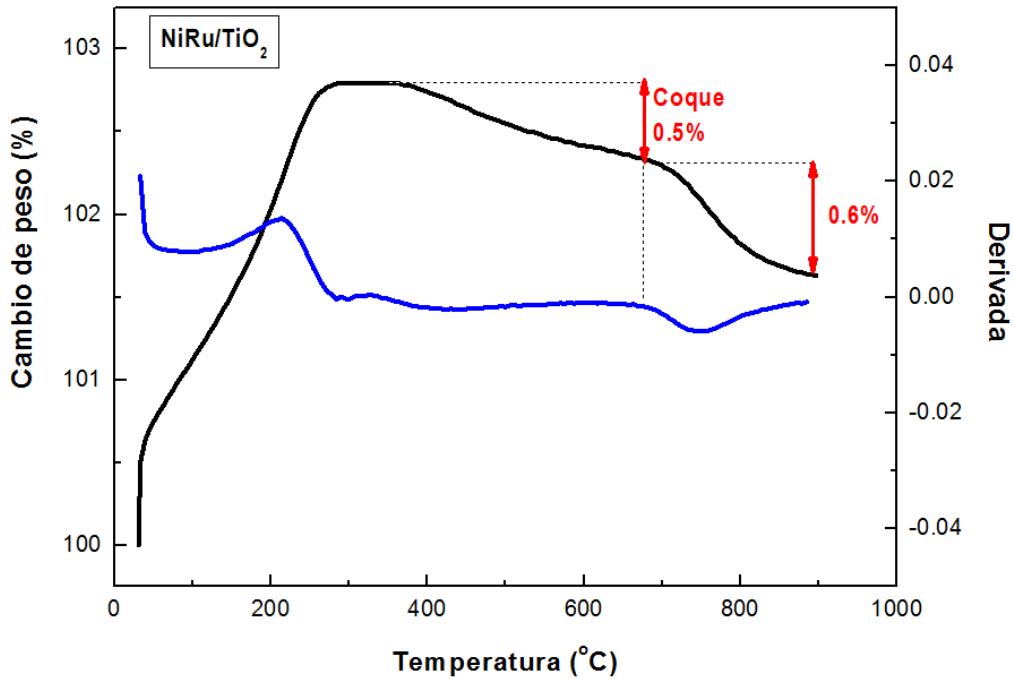


Figura 3.1.22. Perfil de TG para NiRu/TiO₂ usado en la reacción de HDO de fenol

Los porcentajes de ganancia y pérdida de peso correspondiente a la oxidación de metal y coque respectivamente se muestran en la tabla 3.1.3 Debemos recordar que la carga metálica en peso es distinta, de mayor a menor NiRu/Al₂O₃ > NiRu/TiO₂ > NiRu/ZrO₂, la cantidad de coque también sigue este orden lo que podría indicar que el coque se deposita principalmente en la superficie metálica.

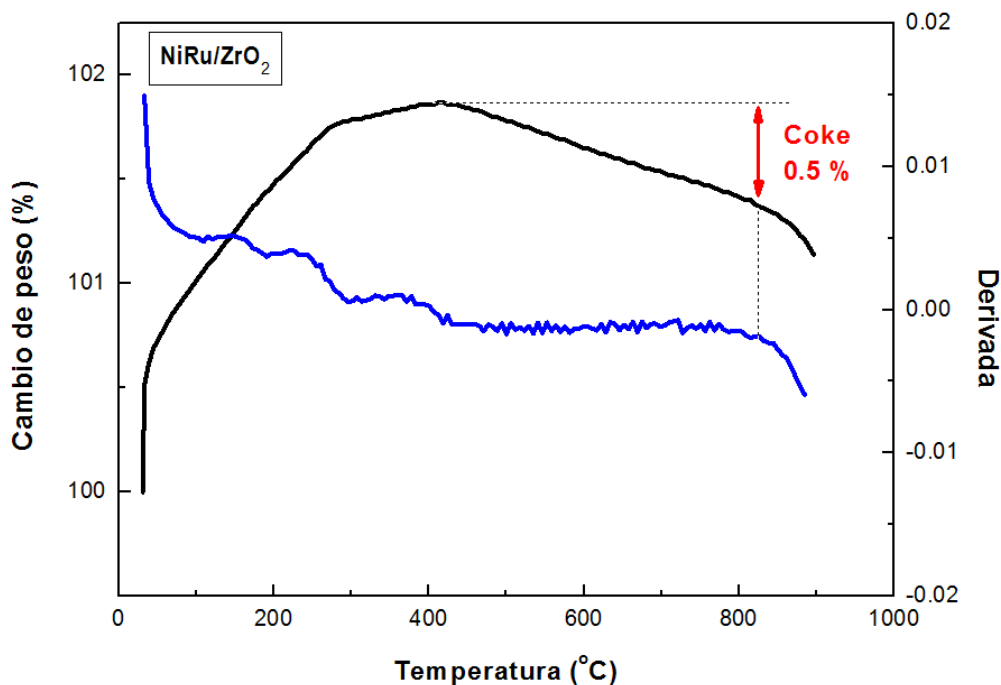


Figura 3.1.23 Perfil de TG para NiRu/ZrO₂ usado en la reacción de HDO de fenol

Tabla 3.1.3 Variación en peso de los catalizadores bimetálicos del TGA

Catalizador	Ganancia de peso (%) (oxidación of Ni ⁰ y Ru ⁰)	Pérdida de peso (%) (coque)
NiRu/Al ₂ O ₃	3.8	1.4
NiRu/TiO ₂	2.8	0.5 + 0.6
NiRu/ZrO ₂	1.9	0.5

Podemos concluir que la cantidad de carbón es afectada esencialmente por el tipo de soporte y como se verá después, por el nivel de actividad catalítica. La mayor cantidad

de coque fue encontrada sobre el catalizador de Al_2O_3 mientras que la menor cantidad fue depositada sobre el catalizador soportado en ZrO_2 . La cantidad de coque depositada va en relación con la actividad mostrada en reacción, no con la carga metálica. El catalizador más activo presentó más coque depositado ($\text{NiRu}/\text{Al}_2\text{O}_3$), mientras que el menos activo (NiRu/ZrO_2) presentó menos coque.

Referencias

- 1 Yue-Qin, De-Hua He, *Energy Fuels* 24 (2010), 2817–2824.
- 2 Y. Song, Hui-Min Liu, De-Hua He, *Energy Fuels* 24 (2010), 2817–2824.
- 3 P. Djinić, C. Galletti, S. Specchia, *Catal. Today* 164, (2011), 282–287.
- 4 C. Newman, X. Zhou, B. Goundie, I. T. Ghampson, R. A. Pollock, Z. Rossa, *Appl. Catal. A* 477, (2014), 64–74.
- 6 I. Rossetti, A. Gallo, V. Dal Santo, A. Di Michele, *ChemCatChem* 5 (2013), 294–306.
- 7 I. Murillo Leo, J. G. Fierro, R. Mariscal, *Chinese J. Catal.* 35, (2014), 614–621
- 8 S. Tada, R. Kikuchi, A. Takagaki, S. Ted Oyama, K. Urasaki, S. Satokawa *Appl. Catal. B* 140–141 (2013), 258–264.
- 9 J.-N. Park, E. W. McFarland, *J. of Catalysis* 266, (2009), 92–97.
- 10 S. Baek, K. Won Jun, Kwan-Young Lee *Res. Chem Intermed* 38, (2012) 1225–1236.
- 11 J. M. Rynkowski, T. Paryczak, *Appl. Catal. A*, 126, (1995), 257–271.
- 12 R. Molina, G. Poncelet, *J. Catal.* 173, (1998), 257–267.
- 13 L. Guzzi, Z. Schay, K. Matusek *Applied Catalysis*, 22, (1986), 289–30.
- 14 A. Zawadzki, A. F. Lucrédio, E. M. Assaf, *Fuel Processing Technology* 128, (2014), 432–440.
- 15 C. Louis, Z. Xing Cheng, M. Che, *J. Phys. Chem.* 97, (1993), 5703–5712.

-
- 16** Y. Qian, S. Liang, T. Wang, Z. Wang, W. Xie and X. Xu, *Catal. Commun*12, (2011), 851–853.
- 17** C. Crisafulli, S. Scire, R. Maggiore, S. Minico, S. Galvagno, *Catal. Lett.* 59, (1999), 21–26.
- 18** C. Crisafulli, Salvatore Scirè, Simona Minicò, Luigi Solarino, *Appl. Catal.*, A 225, (2002) ,1–9.
- 19** C. V. Loricera, P. Castaño, A. Infantes-Molina, I. Hita, A. Gutiérrez, J. M. Arandes, J. L. G. Fierro B. Pawelec, *Green Chem* 14, (2012) , 275.
- 20** Yongxing Yanga, C.O. Hernándezza, Patricia Pizarroa, Juan M. Coronadoa, David P. Serranoa, *Appl. Catal.*, B 145, (2014), 91– 100.
- 21** P. Reyes, H. Rojas and J. L. G. Fierro, *Appl. Catal.*, A 248, (2003), 59–65.
- 22** J. van de Loosdrecht, A.M. van der Kraan, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *J.Catal.* 170, (1997), 217–226.
- 23** Yongxing Yanga, C.O. Hernándezza, Patricia Pizarroa, Juan M. Coronadoa, David P. Serrano, *Appl. Catal.*, B 145 ,(2014), 91– 100.
- 24** Mortensen, P.m., J.-D. Grunwaldt, P.a. Jensen, K.g. Knudsen, *Catal. A* 407.1-2, (2011), 1-19.
- 25** Liu, H.; Jiang, T.; Han, B.; Liand, S.; Zhou, Y. *Science* 326, (2009), 1250–1252.
- 26** . M. Ibáñez, M. Artetxe, G. Lopez, G. Elordi, J. Bilbao, M. Olazar, P. Castaño, *Appl. Catal. B.* 148-149, (2014) ,436-445.
- 27** W.D. Zhang, B.S. Liu, C. Zhu and Y.L. Tian, *Appl. Catal. A: Gen.* 292, (2005), 138.
- 28** M. Ibáñez, M. Artetxe, G. Lopez, G. Elordi, J. Bilbao, M. Olazar, P. Castaño, *Appl. Catal. ,B:* 148-149, (2014), 436-445.

Capitulo IV

Resumen de resultados y Conclusiones

Una vez presentados y discutidos los resultados de caracterización y reacción de los materiales estudiados, a continuación se aborda un resumen de los resultados y las conclusiones establecidas.

Se encontró que los catalizadores de Ni muestran alta actividad en la HDO del fenol y que la adición del segundo metal mejora el desempeño del níquel de manera significativa, con incrementos de hasta 34% en la velocidad inicial.

Los análisis de TPR indicaron que, sobre los tres soportes estudiados, la presencia del Ru favoreció la reducibilidad del Ni, lo que podría deberse a un efecto de spillover o por la capacidad de disociación del hidrógeno que posee el Ru.

Los materiales no calcinados fueron hasta 4 veces más activos que los mismos calcinados. Apoyados por los resultados de quimisorción y HRTEM podemos proponer que los sistemas sin calcinación presentan menor interacción con el soporte, lo que afecta directamente a la dispersión metálica tras la reducción, obteniendo partículas aproximadamente 10 veces más pequeñas en comparación con las obtenidas con la calcinación previa.

Se evidenció que el soporte afecta la actividad catalítica por factores como la cantidad y fortaleza de sitios ácidos. En particular se encontró una relación entre la acidez observada mediante TPD de NH_3 , con la velocidad inicial de los catalizadores bimetálicos calcinados, al aumentar la cantidad de sitios ácidos de fuerza débil e intermedia, la velocidad de reacción crece.

La ruta de HDO preferente para todos los materiales fue la de hidrogenación sobre la DDO, a diferencia de catalizadores como los sulfuros de NiMo o CoMo reportados en la literatura, en donde la ruta de DDO se ve más favorecida.

A pesar de seguir la ruta de hidrogenación la selectividad de productos se vio afectada por el tipo de soporte lo que puede indicar que las reacciones no se llevan únicamente sobre los sitios metálicos si no que el soporte también participa en el proceso global de HDO.

Particularmente para los catalizadores soportados en ZrO_2 , la reacción de deshidratación del ciclohexanol no se vió favorecida, por lo que a conversiones menores al 70% aun existían moléculas oxigenadas a diferencia de los catalizadores soportados en TiO_2 y en Al_2O_3 donde no se detectaron intermediarios oxigenados como el ciclohexanol.

No hay evidencia en la literatura de materiales de este tipo en reacciones de HDO. Este primer estudio permitió encontrar que materiales con estas características son altamente activos y por lo tanto, prometedores en reacciones de HDO. En ese sentido resultan de gran interés para futuros estudios que permitan entender el sistema y el desarrollo de nuevos materiales catalíticos para la HDO de bioaceite.

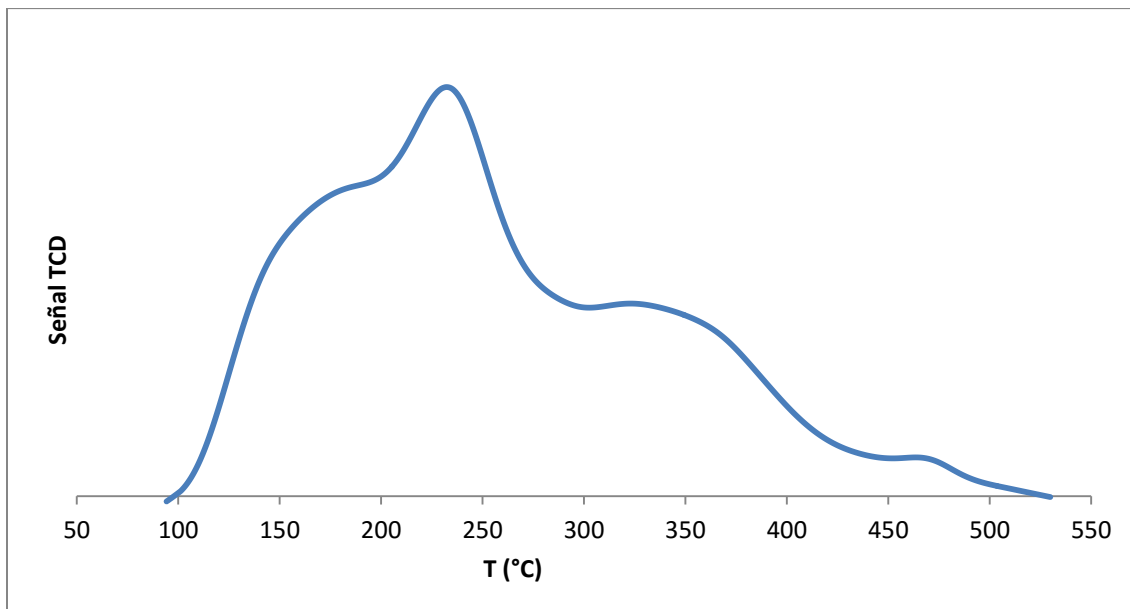
Perspectivas

Dado que la presencia del segundo metal mostró un efecto promotor, resulta de interés el uso de técnicas de caracterización que permitan profundizar en la posible formación de zonas bimetálicas NiRu, por ejemplo como EXAFS. Con esto se podría lograr una mejor comprensión del fenómeno de promoción observado en HDO. De igual manera ya que se utilizó una sola carga metálica, el efecto de la carga de ambos metales debería ser estudiado para explorar el efecto de la composición en el comportamiento del sistema.

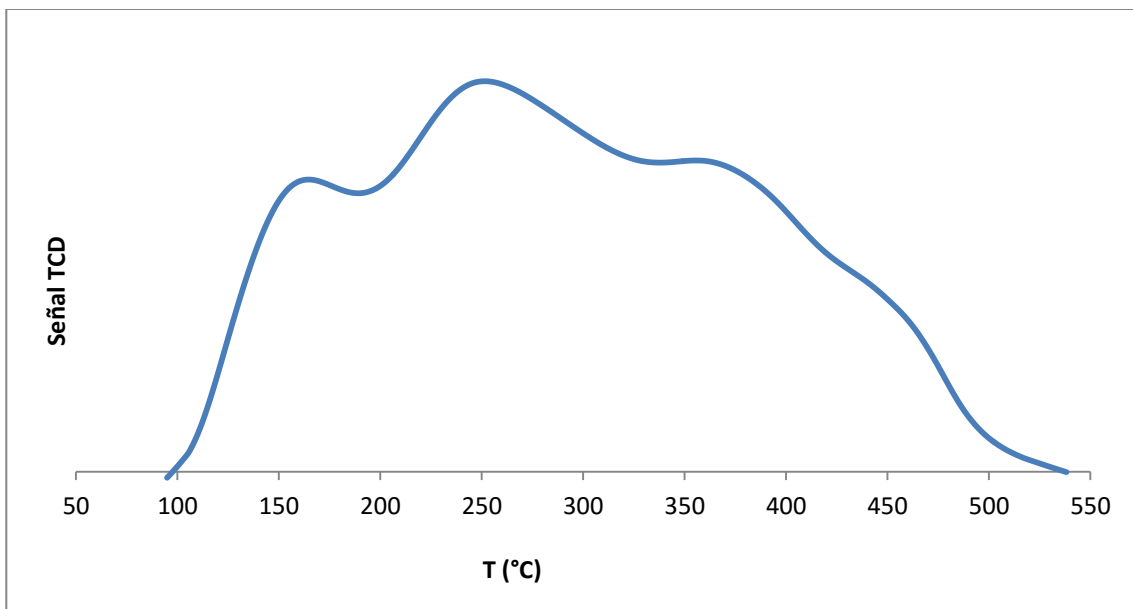
De acuerdo con la correlación sugerida entre la acidez del material con la actividad catalítica en términos de velocidad de reacción, se deberán realizar estudios de IR de piridina para identificar los tipos de sitios ácidos que favorecen las rutas de reacción de HDO de fenol y procurar emplear síntesis de catalizadores que promueva la formación de sitios de esa naturaleza.

Ya que este tipo de materiales podrían ser utilizados posteriormente en el co-procesamiento con crudo, resulta indispensable el estudio en reacciones competitivas de HDS o bien en presencia de moléculas azufradas para conocer la influencia de estos compuestos en la actividad de los materiales

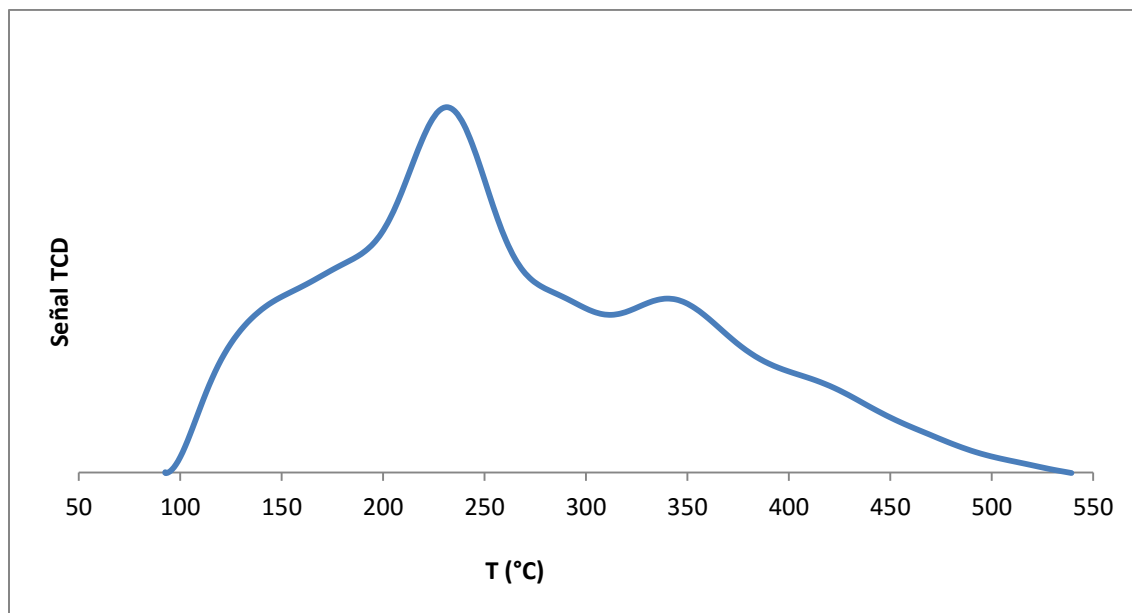
Apéndice A (Perfiles de TPD-NH₃)



Perfil de TPD de NH₃ para el catalizador NiRu/ZrO₂ Calcinado y reducido



Perfil de TPD de NH₃ para el catalizador NiRu/TiO₂ Calcinado y reducido



Perfil de TPD de NH₃ para el catalizador NiRu/Al₂O₃ Calcinado y reducido

Apéndice B (Rendimiento como función de la conversión)

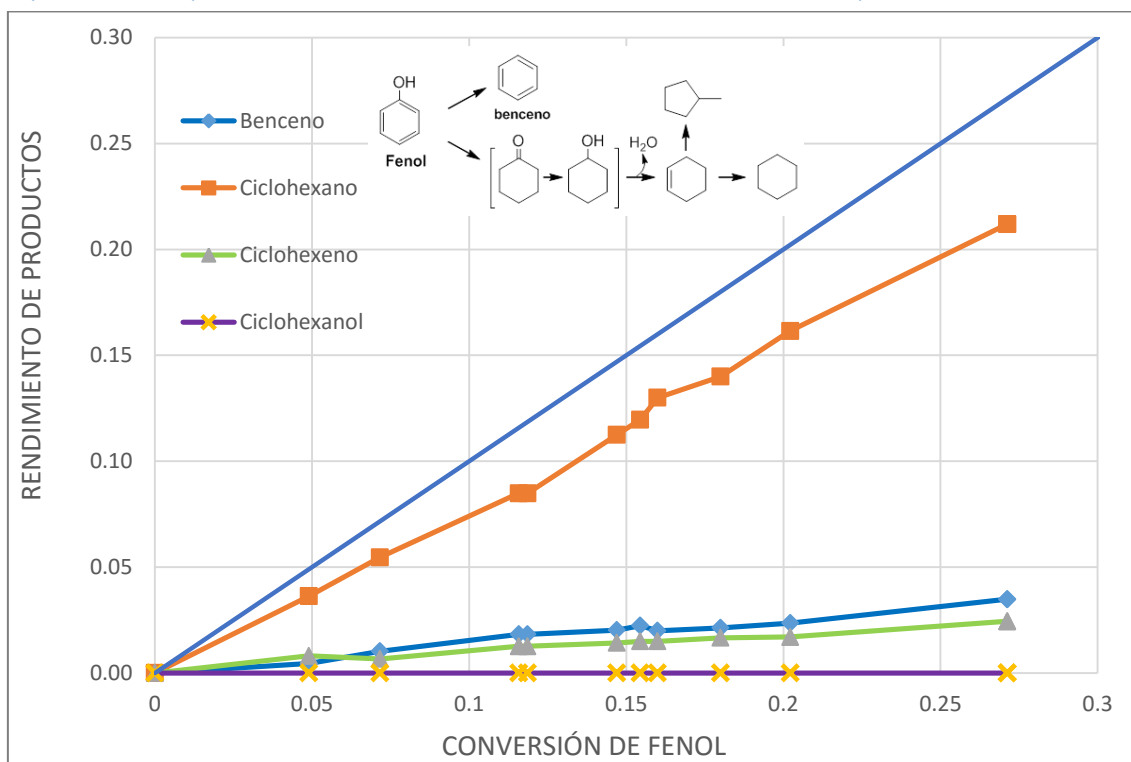


Figura A.1 Rendimiento de productos como función de la conversión para el catalizador Ni/TiO₂

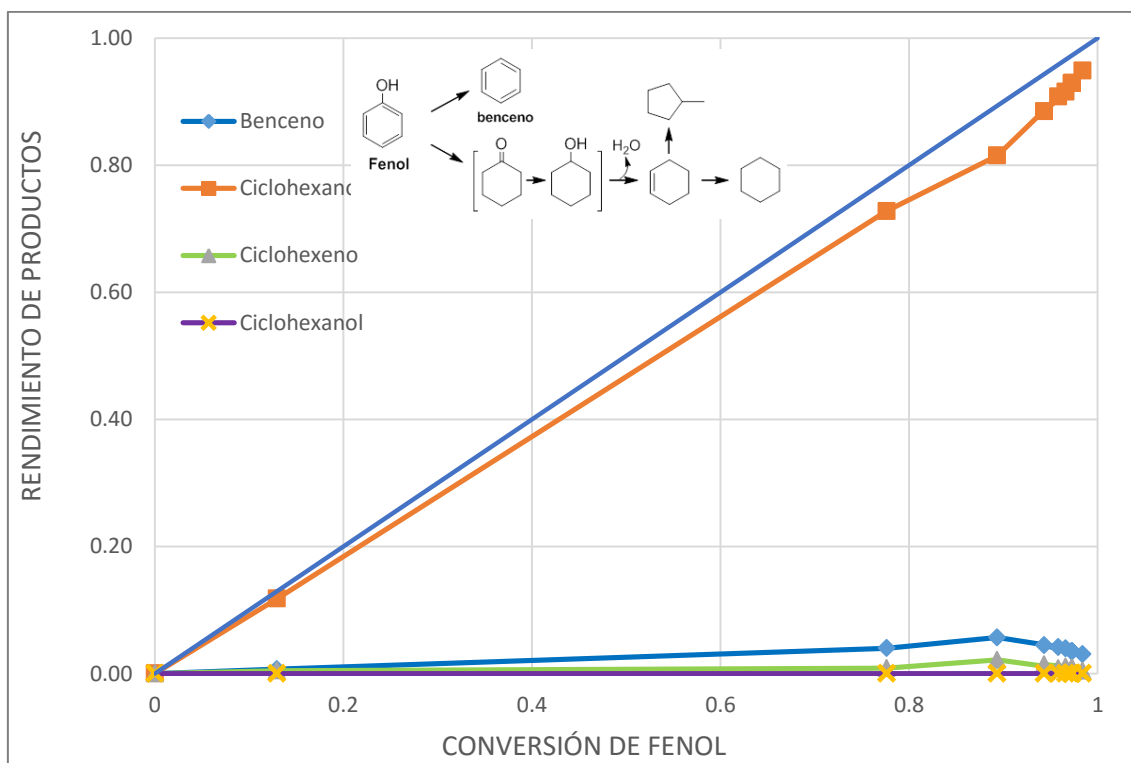


Figura A.2 Rendimiento de productos como función de la conversión para catalizador Ni/Al₂O₃

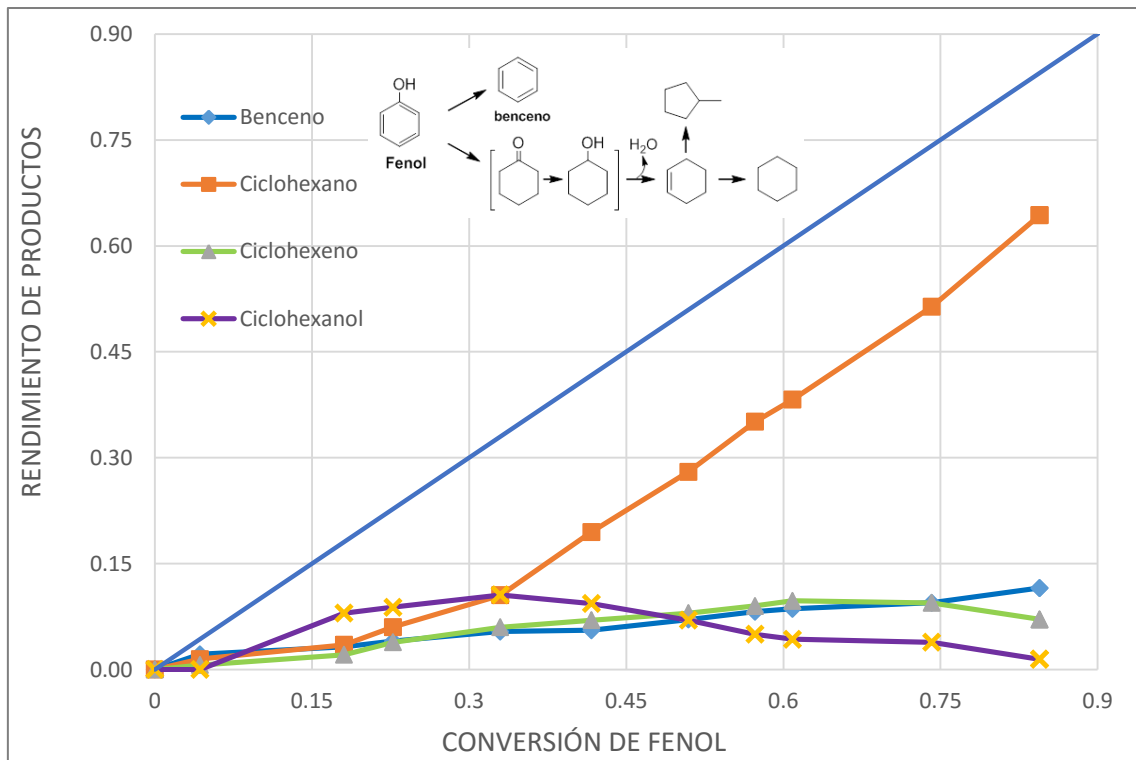


Figura A.3 Rendimiento de productos como función de la conversión para el catalizador Ni/ZrO₂

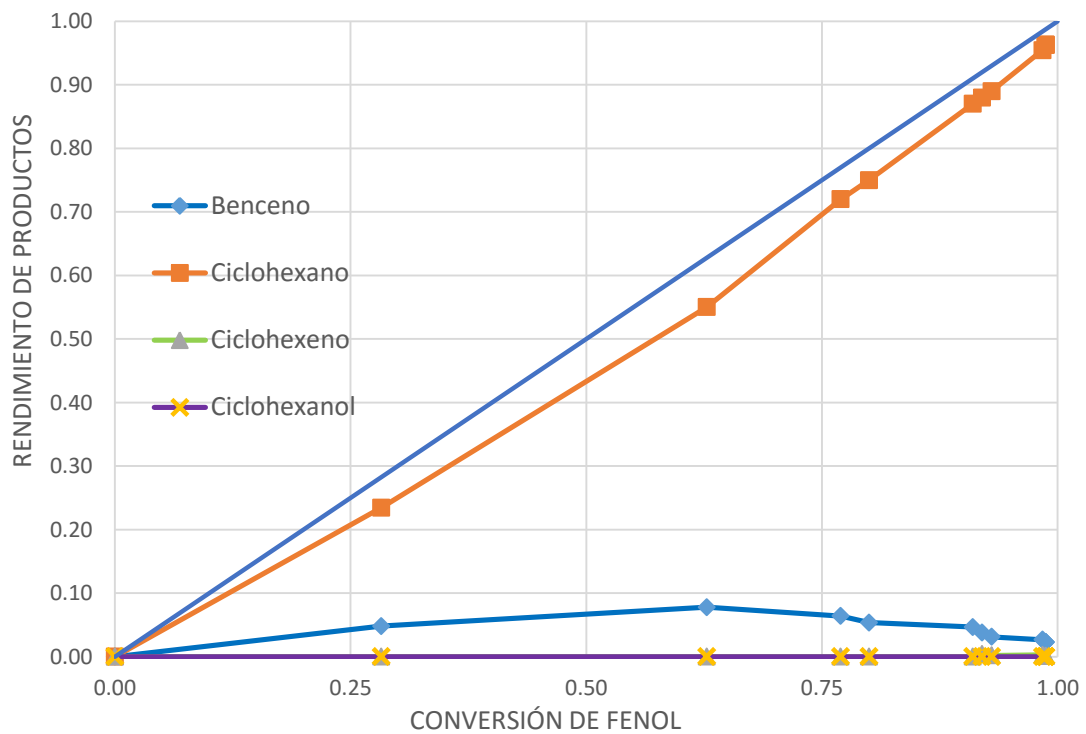


Figura A.4 Rendimiento de productos como función de la conversión para el catalizador Ru/TiO₂

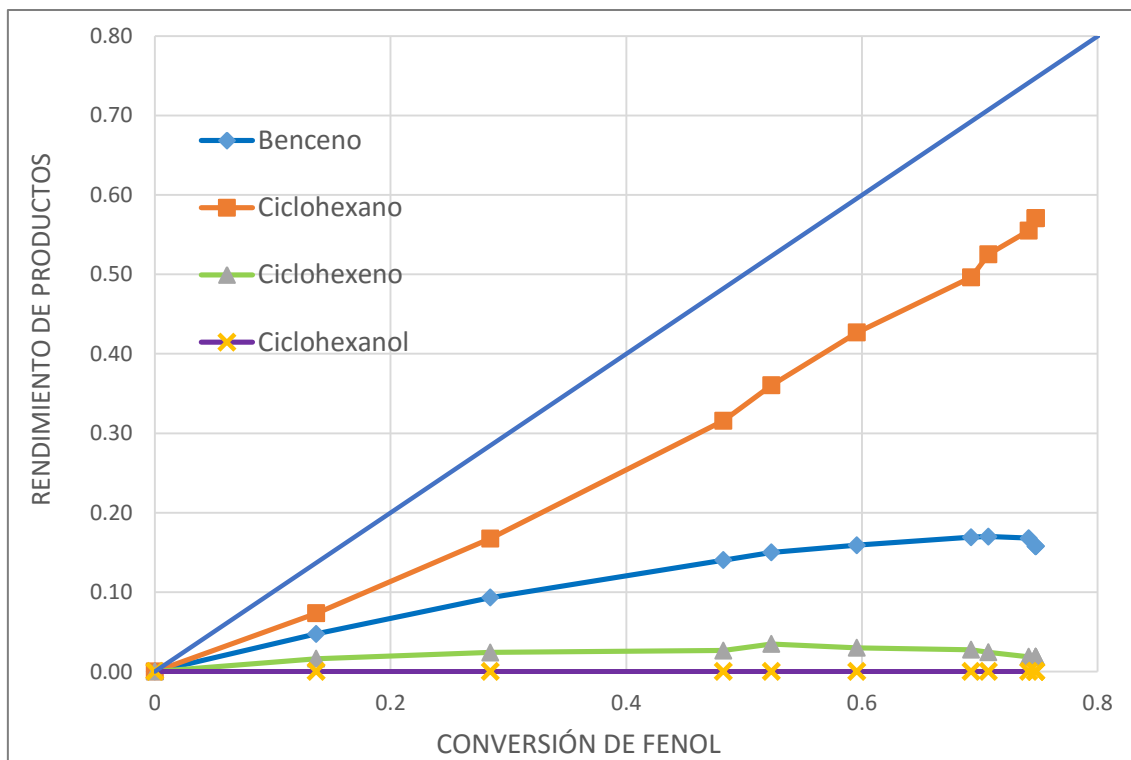


Figura A.5 Rendimiento de productos como función de la conversión para el catalizador Ru/Al₂O₃

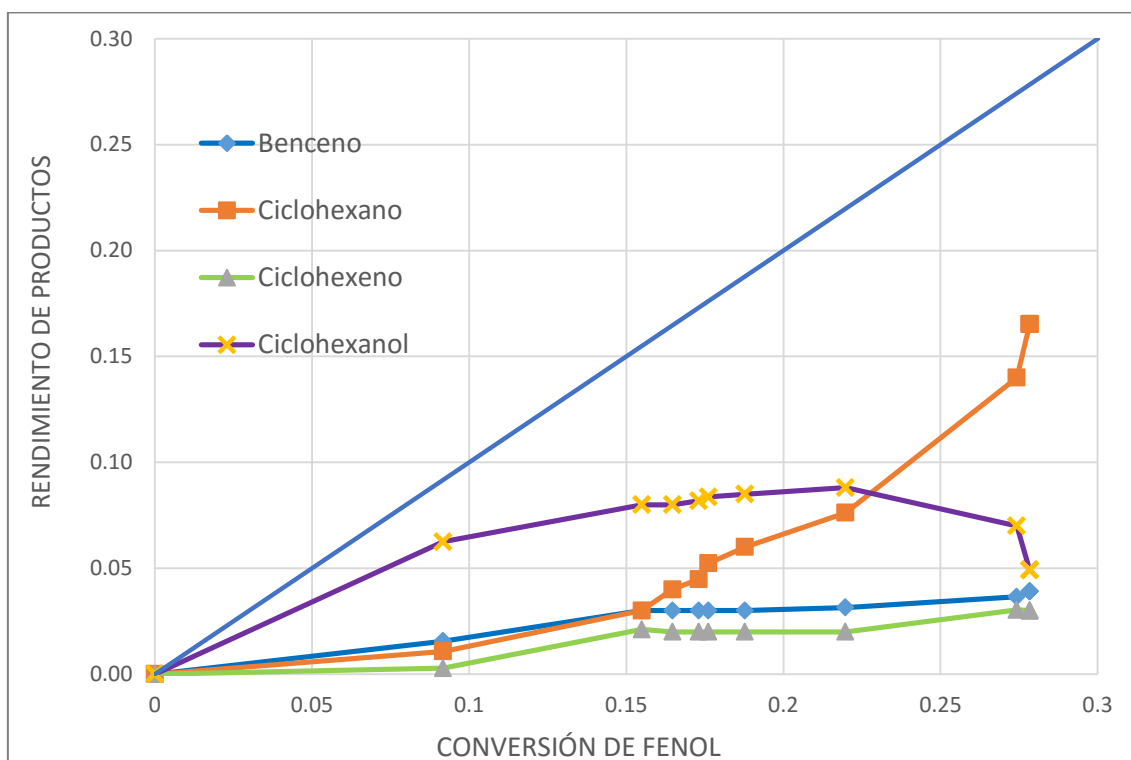


Figura A.6 Rendimiento de productos como función de la conversión para el catalizador Ru/ZrO₂

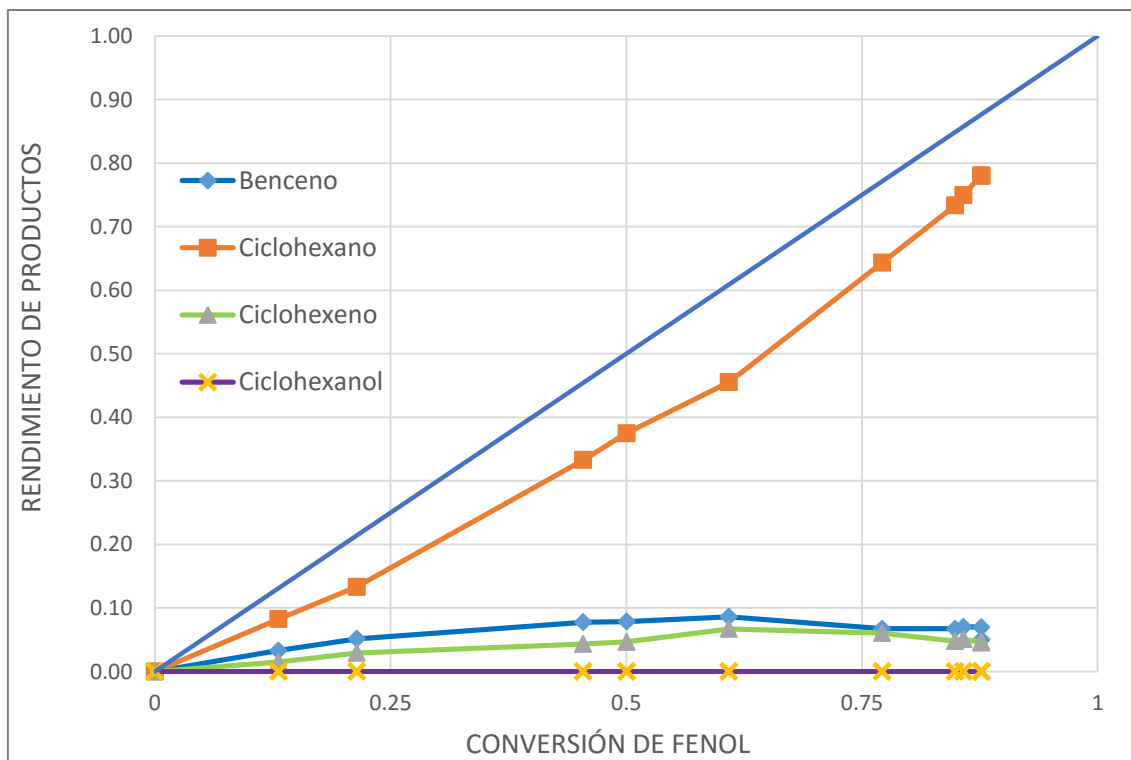


Figura A.7 Rendimiento de productos como función de la conversión para el catalizador Ni-Ru/TiO₂

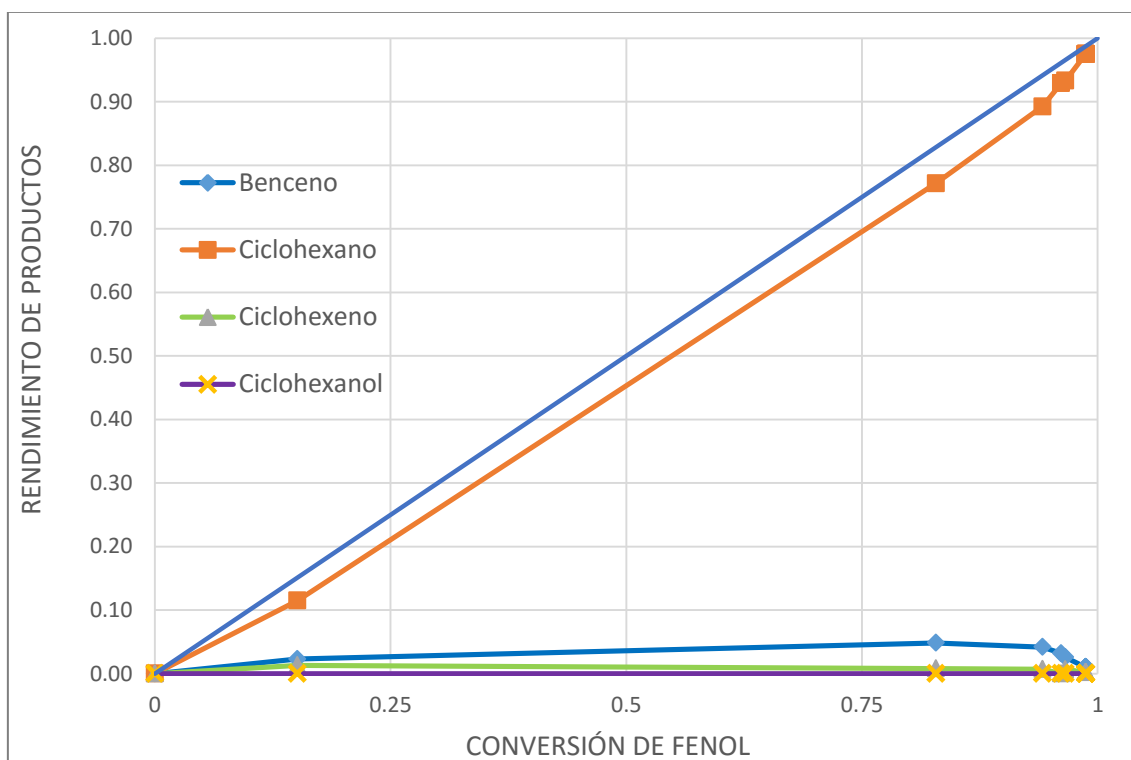


Figura A.8 Rendimiento de productos como función de la conversión para el catalizador Ni-Ru/Al₂O₃

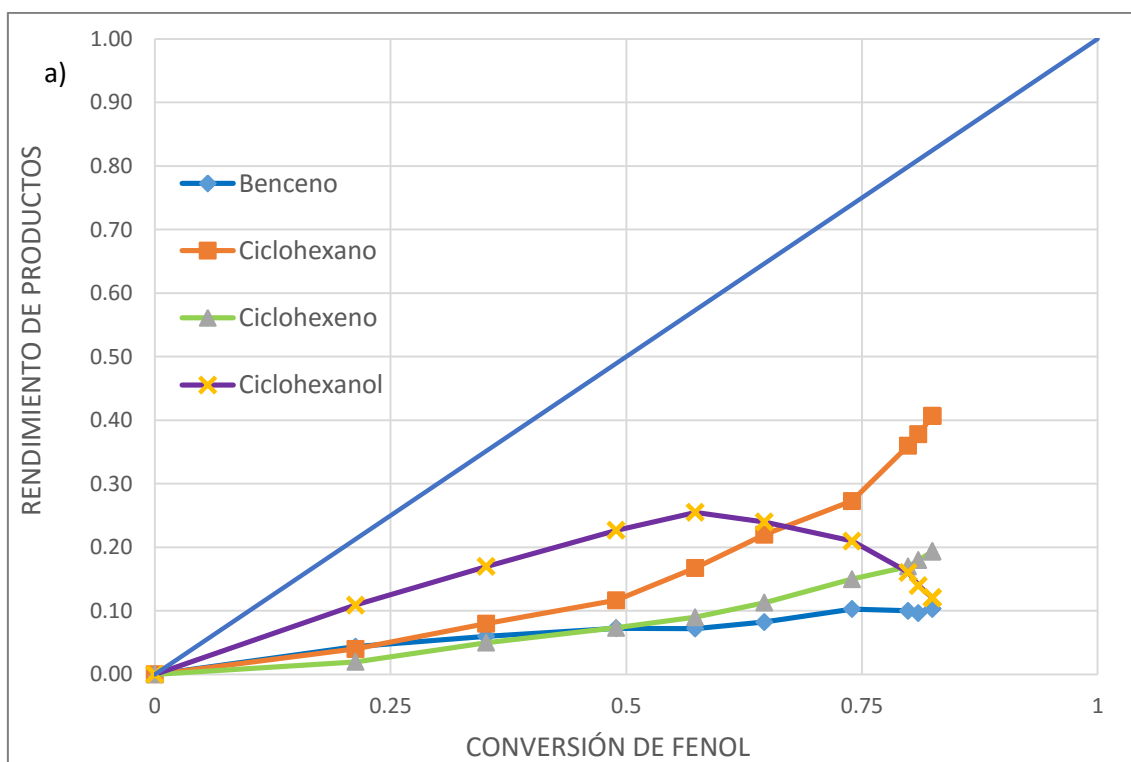


Figura A.9 Rendimiento de productos como función de la conversión para el catalizador Ni-Ru/ZrO₂