

EVALUACIÓN EN
HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6-
DIMETILDIBENZOTIOFENO DE
CATALIZADORES NiW/Al₂O₃-ZrO₂

Tesis que presenta

Gerardo Chávez Esquivel

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesor: Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Presidente: Dra. Nancy Coromoto Martín Guaregua

Secretario: Dr. Alfredo Guevara Lara

Vocal: Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

México, D.F. Marzo 2013

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a los miembros del jurado evaluador por su disposición y voluntad para la pronta revisión de la tesis así como por sus valiosos comentarios que me permitieron mejorar el contenido de la misma.

Muchas gracias:

Dra. Nancy Coromoto Martín Guaregua

Dr. Alfredo Guevara Lara

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Expreso mi compartir con mi familia: Gerardo, Aurora, Daniel, Jocelyn Julissa, Carlos Antonio, Paola Jocelyn y Adriana (comare) y familia en general por su apoyo incondicional.

A María Antonieta por compartir conmigo los momentos felices, y difíciles durante la escritura e impresión de esta tesis, eres el amor de mi vida.

Al Dr José Antonio de los Reyes Heredia, un ejemplo a seguir.

Al Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez por su apoyo y confianza.

Al grupo de Catálisis e Ingeniería de Reacciones para aplicaciones Ambientales de la Universidad Autónoma Metropolitana. [Alex, Andrés, Cíndy, Donají, Julio, Luis Tocayo, Manuel, Mateo, Perú y Raoult]

A mis amigos de la UAM-Iztapalapa solo lo mejor de lo mejor.

A mis amigos del ITC.

A mis amigos de la Sec. Tec. N. 46 generación reencuentro.

Gracias totales

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades catalíticas en Hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) de catalizadores de NiWS soportados en óxidos simples de alúmina (Al_2O_3), zirconia (ZrO_2) y óxidos mixtos de Al_2O_3 - ZrO_2 .

Los óxidos simples y óxidos mixtos se prepararon por el método sol-gel. Los óxidos mixtos fueron sintetizados con tres diferentes composiciones molares $x=0.3, 0.5$ y 0.8 (x =fracción mol de ZrO_2); empleando en su preparación HNO_3 , NH_4OH y CH_3COOH como aditivos de síntesis. Durante la síntesis los precursores alcoxicos se mezclaron en 2-propanol. De esta forma se prepararon series del tipo AZA's (AZ3A, AZ5A y AZ8A): esto quiere decir que estos tres soportes se prepararon a tres diferentes composiciones molares pero tienen en común que en el proceso de fabricación se empleo HNO_3 ; de igual forma para los dos aditivos de síntesis restantes (NH_4OH y CH_3COOH) se sintetizaron las siguientes series AZB's y AZC's.

Posteriormente se impregnaron por el método de llenado de poro, con una carga nominal fija del 20% en peso de tungsteno W, y se impregnó Níquel con una relación atómica de promotor (Ni) a fase activa de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})=0.41$.

Los catalizadores preparados en este trabajo, se activaron mediante sulfuración ex-situ, para su posterior evaluación en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno, en un reactor por lotes, tomando muestras de la evolución catalítica de cada material de tal forma que no afectaran la cantidad inicial contenida en el reactor, para su posterior análisis cromatográfico.

Los soportes se caracterizaron por: Fisisorción de Nitrógeno, Análisis Termogravimétrico (TGA-DTA), Difracción de Rayos X (DR-X), Reflectancia Difusa (UV-vis) y Espectroscopia de IR acoplada a la desorción a temperatura programada de piridina (IR-Py) Por otra parte los catalizadores fueron caracterizados por: Espectroscopia Difusa (UV-vis), Espectroscopia Raman y Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Los resultados de actividad mostraron que los catalizadores soportados en la serie AZA's presentaron velocidades reacción iniciales con valores mayores de los catalizadores soportados en las series AZB's y AZC's, por lo que este trabajo se enfocó a correlacionar estos resultados con los de caracterización.

Los resultados de caracterización de soportes: en Fisisorción de N_2 mostraron que los óxidos mixtos de Al_2O_3 - ZrO_2 sintetizados con CH_3COOH (AZC's) presentaron áreas superficiales del doble comparadas con los óxidos

sintetizados con HNO_3 (AZA's). Por otra parte, los diámetros de poro promedio de los AZB's y AZC's presentaron valores menores a 20 Å clasificados como materiales microporosos; por otra parte, los óxidos mixtos AZA's presentaron diámetros de poro promedio mayores de 20 Å siendo materiales mesoporosos. Los resultados de Análisis Térmico mostraron entre los óxidos simples a la ZrO_2 más estable térmicamente que la Al_2O_3 y para los óxidos mixtos la serie AZ5's (0.5 fracción mol de ZrO_2) resultando la serie más estable térmicamente de los óxidos mixtos. Los resultados de Difracción de Rayos X mostraron para todos los óxidos calcinados a 500 °C son sistemas microcristalinos, esto quiere decir que presentan cristales menor a 5 nm. Los resultados de Uv-vis de los soportes mostraron que los óxidos simples y los óxidos mixtos presentaron E_b en el rango de materiales aislante y finalmente los resultados de Termodesorción de Piridina, para los óxidos mixtos presentaron solo acidez Lewis, ya que solo presentaron sitios tipo Lewis.

Los resultados obtenidos al caracterizar los catalizadores, mostraron por reflectancia difusa Uv-vis, que los catalizadores de NiW soportados en óxidos mixtos con alto contenido de ZrO_2 favorecieron los iones de Ni con especies en coordinación tetraédrica, con especies de WO_x de mayor tamaño, y óxidos de tungsteno con ambas coordinaciones, octaédrica y tetraédrica, siguiendo esta tendencia se observo por espectroscopia Raman desplazamiento de enlaces O-W-O de tipo bulk. Con TPR encontramos una mayor temperatura de reducción de los catalizadores con alto contenido de ZrO_2 . Todo esto se asocia con el incremento del porcentaje de ZrO_2 que implica una fuerte interacción metal-soporte. Por otra parte, en los catalizadores de NiW soportados en óxidos mixtos de Al_2O_3 - ZrO_2 preparados con HNO_3 , con alto contenido de Al_2O_3 se favorecieron los iones de Ni en coordinación octaédrica, lo cual indicó una mayor interacción con especies de W en coordinación octaédrica. Para el catalizador NiW/AZ3A se observó una menor temperatura de reducción en TPR asociada a una menor interacción metal-soporte. Además, con Raman existen mayoritariamente desplazamientos de enlaces $\text{W}=\text{O}$ y $\text{O}=\text{W}=\text{O}$ especies de monotungstos y politungstos superficiales, las cuales son precursoras de laminillas y multilaminas de NiWS y WS_2 , fases azufradas las cuales favorecen las rutas de hidrogenación y desulfuración, respectivamente.

Índice General

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN	3
CAPITULO 1	9
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	9
1.1 INTRODUCCION	9
1.2 TÉCNICA SOL-GEL	10
1.3 SOPORTES	15
1.3.2 OXIDO DE Al_2O_3	15
1.3.3 OXIDO DE ZrO_2	17
1.3.4 OXIDO MIXTO DE $Al_2O_3-ZrO_2$	18
1.3 CATALIZADORES	20
1.3.1 SISTEMA NiMo-CoMo	20
1.3.2 SISTEMA NiW	22
1.3.3 ESTRUCTURA Y FASE ACTIVA	23
1.4 CONCLUSIÓN REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	25
1.4.1 SOPORTES	25
OXIDO MIXTO DE $Al_2O_3-TiO_2$	26
OXIDO MIXTO DE ZrO_2-TiO_2	26
CATALIZADORES Y FASES ACTIVAS	27
1.5 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	28
1.5.1 OBJETIVOS	28
1.5.2 ACTIVIDADES REALIZADAS	29
CAPITULO 2	31
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
2.1 SÍNTESIS	31
2.1.1 SOPORTES	31
2.1.2 CATALIZADORES	32
2.1.3 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)	33
2.1.4 ACTIVACIÓN	34
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA	36
2.2.1 ANÁLISIS CROMATOGRAFICO	37
2.2.2 VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL	39
2.3 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES	39

2.3.1 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO	39
2.3.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA-DTA)	39
2.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DR-X)	40
2.3.4 ESPECTROFOTOMETRÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA (UV-VIS)	40
2.3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO PARA LA TERMODESORCIÓN DE PIRIDINA (FTIR)	41
2.4 CARACTERIZACION DE CATALIZADORES	41
2.4.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN	41
2.4.2 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	42
CAPITULO 3	43
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
3.1 EVALUACIÓN CATALÍTICA	43
3.1.1 ACTIVIDAD	43
3.1.2 RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD	46
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES	50
3.2.1 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO	50
3.2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA-DTA)	55
3.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DR-X)	58
3.2.4 ESPECTROFOTOMETRÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA (UV-VIS)	64
3.4.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO PARA LA TERMODESORCIÓN DE PIRIDINA (FTIR)	67
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	72
3.4.1 ESPECTROFOTOMETRÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA (UV-VIS)	72
3.4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN	79
3.4.4 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	84
CAPITULO 4	90
RESUMEN DE RESULTADOS	90
<u>CONCLUSIONES</u>	<u>92</u>
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	<u>94</u>
<u>NOMENCLATURA</u>	<u>100</u>
APÉNDICE A	102
ETAPAS DE SÍNTESIS SOL-GEL	102
APÉNDICE B	106
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	106
CÁLCULOS PARA LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES NiW POR EL MÉTODO DE HUMEDAD INCIPIENTE	106
APÉNDICE C	110
FISISORCIÓN DE NITRÓGENO	110

APÉNDICE D	114
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DR-X)	114
D.1 ESTIMACIÓN CUANTITATIVA	114
APÉNDICE E	116
ESPECTROFOTOMETRÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA (UV-VIS)	116
APÉNDICE F	118
ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)	118
APÉNDICE G	120
ABSORCIÓN DE PIRIDINA (IR-PY)	120
APÉNDICE H	122
ESPECTROSCOPIA RAMAN	122
APÉNDICE I	124
REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	124



Revisión bibliográfica y Planteamiento del problema

En este capítulo se revisa información de los fundamentos e investigaciones previas, como:

- ❖ Impacto ambiental, de los compuestos azufrados precursores de los contaminantes presentes en combustibles de automotores, especialmente el diesel.
- ❖ Hidrodesulfuración (HDS).
- ❖ Técnica sol-gel
- ❖ Soportes empleados en HDS
- ❖ Catalizadores en su base sulfuro empleados en HDS profunda.
- ❖ Planteamiento del problema
- ❖ Hipótesis y objetivos de este trabajo.

1.1 INTRODUCCION

Las leyes ambientales relacionadas con las emisiones de SO_x provenientes de la combustión de diesel por unidades fijas y móviles son cada vez más estrictas a nivel mundial ^[1]. En México el límite permisible de contenido de azufre en diesel es de 15 ppm, y se espera que el contenido de azufre no deba exceder a 5 ppm según la norma [NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005](#) ^[2]. Como se ha publicado ampliamente ^[1-5], la presencia de compuestos azufrados y aromáticos es la principal fuente de emisiones contaminantes al ambiente, uno de los procesos para reducir estos contaminantes, específicamente compuestos azufrados altamente refractarios, es la hidrodesulfuración (HDS) profunda, siendo la tecnología más rentable y utilizada para remover el contenido de azufre en el diesel a nivel mundial ^[3,4]. Las investigaciones sobre la optimización del proceso de HDS profunda se han enfocado en el desarrollo de catalizadores que sean más activos y selectivos a la hidrodesulfuración de alquildibenzotiofenos (a'DBTs) que son las moléculas menos reactivas, presentes en el diesel ^[4,5]. Existen trabajos de revisiones sobre materiales catalíticos desarrollados para la hidrodesulfuración

de a'DBTs mostrando que los catalizadores empleados en HDS son catalizadores de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y/o $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en su fase sulfurada ^[7,9] y en menor medida $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[6,10] no obstante éstos y sus modificaciones no son lo suficientemente activos para cumplir con las tendencias en las leyes ambientales de eliminación de azufre en diesel.

La fase activa, de CoMoS y NiMoS es generalmente un metal que se encuentra segregado en una superficie extensa formada por el soporte y que cumple con el **principio de Sabatier**, el postulado es: "la velocidad de la reacción es máxima cuando los enlaces complejo adsorbido-catalizador, no son ni demasiado fuertes para que se quede en la superficie ni demasiado débiles para que no se adsorban" ^[11]. Por consiguiente, es importante controlar las etapas en la síntesis de un catalizador soportado. Varios factores están involucrados en dicha síntesis, como la naturaleza del soporte, de las fases activas, así como los precursores de los soportes y las condiciones de síntesis.

Las posibilidades de realizar de manera más eficiente la HDS se circunscriben en el empleo de condiciones de operación más severas ó al desarrollo de nuevos procesos, estando implícita la utilización de catalizadores distintos a los actualmente en uso ^[3, 9]. El desarrollo de preparaciones catalíticas novedosas que pudieran tener aplicación en los esquemas antes descritos ha abarcado varios aspectos, partiendo de fases activas mejoradas hasta el diseño de nuevos soportes catalíticos ó modificando técnicas de síntesis. En este trabajo nos enfocaremos a la modificación del soporte, que tendrá diferentes interacciones entre el metal-soporte ocasionando diferentes orientaciones de la fase activa ^[12].

1.2 TÉCNICA SOL-GEL

Una de las técnicas más empleadas en la fabricación de soportes ^[7], es la vía sol-gel, el primer alcoxido preparado fue el SiCl_4 en alcohol encontrando que es un compuesto gelado. Los geles inorgánicos de sales acuosas han sido estudiados por un largo tiempo. ^[13] Graham encontró que la hidrólisis de tetraetil-orto-silicato (TEOS), bajo condiciones ácidas producía SiO_2 en forma "tipo vidrio".

^[13] *Roy y Hord* obtuvieron geles de una alta homogeneidad química para sintetizar un gran número de óxidos cerámicos de composiciones novedosas, involucrando Al, Si, Ti, Zr, etc., que no se podían obtener por métodos tradicionales.

Una de las características de la técnica de sol-gel, es su pureza, tamaño de partícula homogéneo y baja temperatura de procesamiento, asociada con materiales obtenidos por métodos cerámicos tradicionales de polvos ^[13]. En general el método de sol-gel presentado en la [figura 1.1](#) consiste de las siguientes etapas:

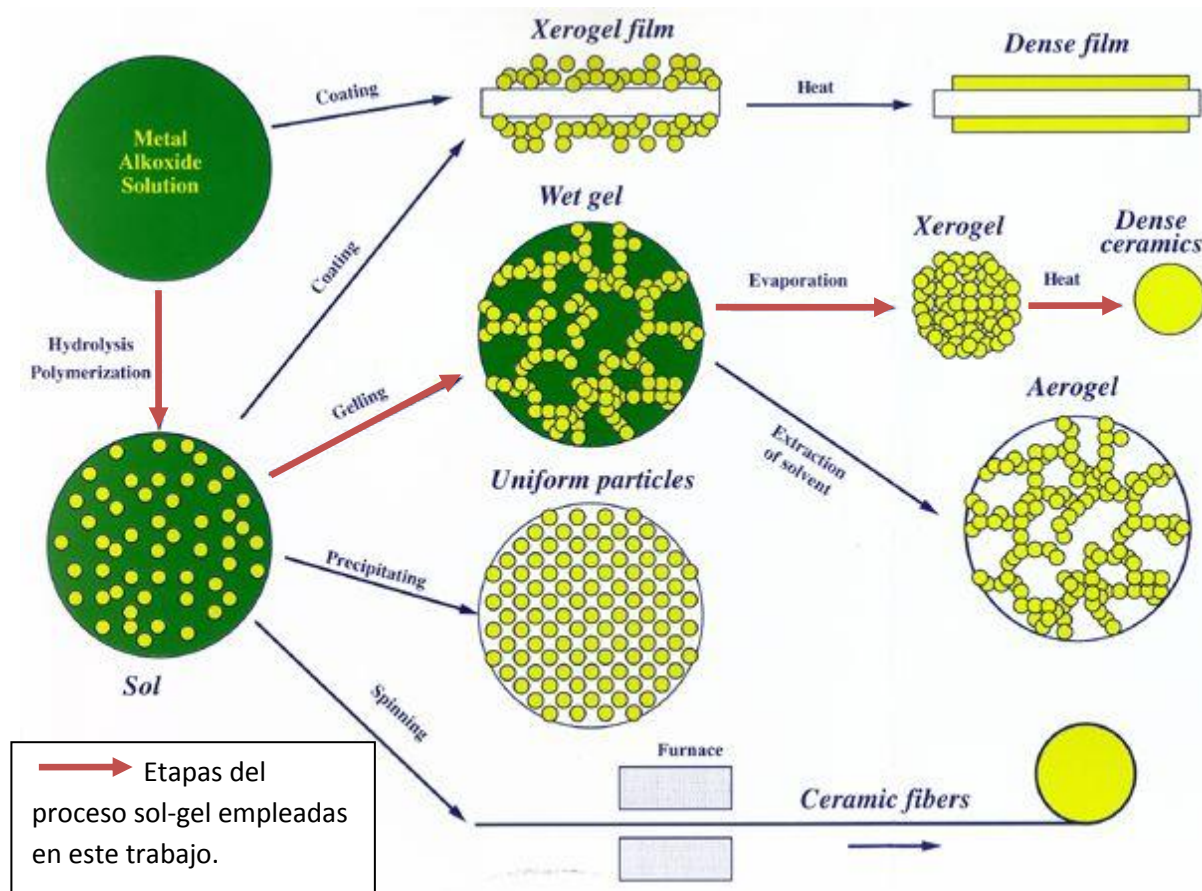
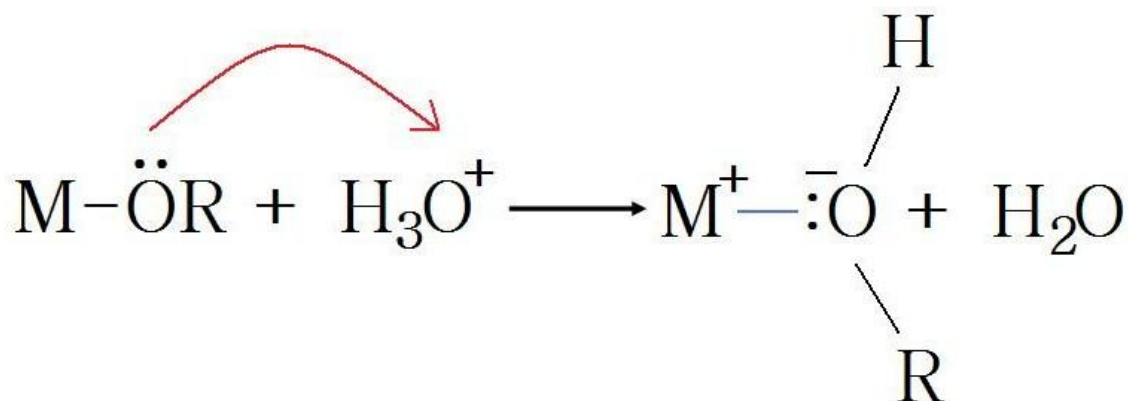


Figura 1.1 Esquema general de los diferentes tratamientos en el proceso sol-gel. (<http://sariyusriati.wordpress.com/2008/10/21/sol-gel-tchnology/>).

El esquema general de pasos sol-gel, parte de los alcoxidos en una solución de alcohol, siguiendo una gelación promovida por el aditivo generando un gel húmedo, la evaporación da parte a un xerogel, para finalmente por un tratamiento térmico la obtención de un cerámico denso (soporte).

En la etapa comprendida con los óxidos precursores y la formación del sol, es donde se modifica con HNO_3 , NH_4OH y CH_3COOH ; siendo estos aditivos catalizadores de las reacciones de hidrólisis, condensación y acomplejamiento^[14], respectivamente en la red polimérica formada.

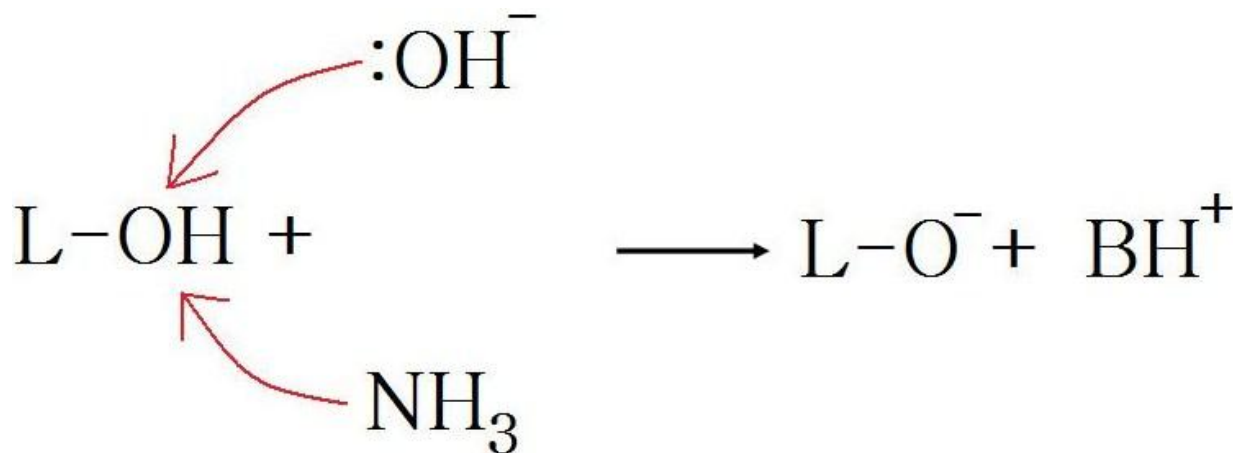
- ❖ **Hidrólisis:** En el método sol-gel, el efecto de un catalizador ácido consiste en la protonación de grupos alcóxido con carga negativa, produciéndose mejores grupos salientes al evitarse la etapa de transferencia protónica en el estado de transición^[13, 14]: (formación del sol) se obtienen especies M-OH sumamente reactivas, ecuación 1.1.



Ecuación 1.1

donde M representa un átomo metálico y R es un grupo alquilo.

- ❖ **Condensación:** bajo condiciones alcalinas la eliminación de un protón de los ligandos hidroxilo toma lugar tal como se presenta en la [ecuación 1.2](#):

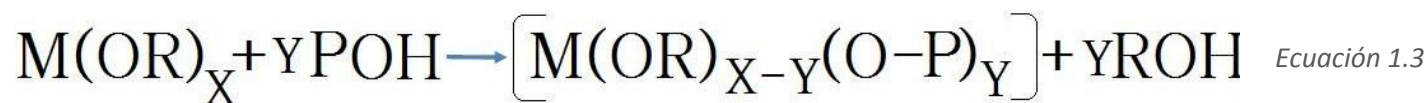


Ecuación 1.2

donde L puede ser: M ó H; en este caso la condensación se dirige hacia la parte media de las cadenas inorgánicas crecientes en lugar de hacia los extremos. De lo anterior resulta la obtención de una estructura con alto grado de entrecruzamiento ([formación del gel](#)). La condensación de especies M-OH mediante mecanismos en competencia de alcoxlación, oxolación y olación ([Apéndice A](#)) por el añejamiento y secado de los geles a temperatura ambiente (formación del gel).

- ❖ **Aditivo complejante:** la sustitución parcial de los grupos alcóxido de los precursores originales por grupos acetato ha sido reportada por ^[15] [Doeuff et](#)

al., 1987. La reacción de complejación es una reacción exotérmica y puede ser representada a través de la [ecuación 1.3](#):



donde P representa al grupo CH_3CO- . Esta modificación química genera cambios en la estructura, reactividad y funcionalidad del precursor ^[14]. Los grupos acetato pueden actuar como ligandos tanto como quelantes como de puenteo, cambiando el estado de coordinación de los átomos metálicos y produciéndose entonces especies oligoméricas (diméricas o triméricas). ^[16] [Sánchez et al., 1989](#), han demostrado que los grupos alcóxido se removieron durante la etapa de hidrólisis en tanto que los acetatos bidentados permanecen unidos a los átomos metálicos hasta el comienzo de las reacciones de condensación.

^[14] [Livage et al., 1987](#) propusieron que los grupos complejantes previenen el crecimiento de cadenas de gran longitud actuando como grupos terminales inhibidores en las reacciones de polimerización. Favoreciendo la formación de una gran variedad de cadenas, siendo estas de menor tamaño que las que se formarían mediante las reacciones de hidrólisis y condensación.

Los soles son dispersiones de partículas coloidales en un medio diferente al de las partículas (sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas). Un coloide es una suspensión donde el tamaño de partícula de la fase dispersa está entre 1 a 100 nm y se mantiene mediante fuerzas de Van der Waals. Un gel es una estructura interconectada y rígida, con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas, en las cuales la longitud promedio es más grande que un micron.

Las reacciones de condensación e hidrólisis son reacciones de ataque nucleofílico ^[13]. La reactividad de los metales alcóxidos es dependiente de la carga positiva del átomo de metal y su número de coordinación. En la adición de ácidos inorgánicos se favorece la protonación de ligandos alcóxido, los cuales se transforman en mejores grupos salientes ^[13,14]. Por otro lado, los catalizadores básicos aumentan la afinidad nucleofílica de las moléculas entrantes.

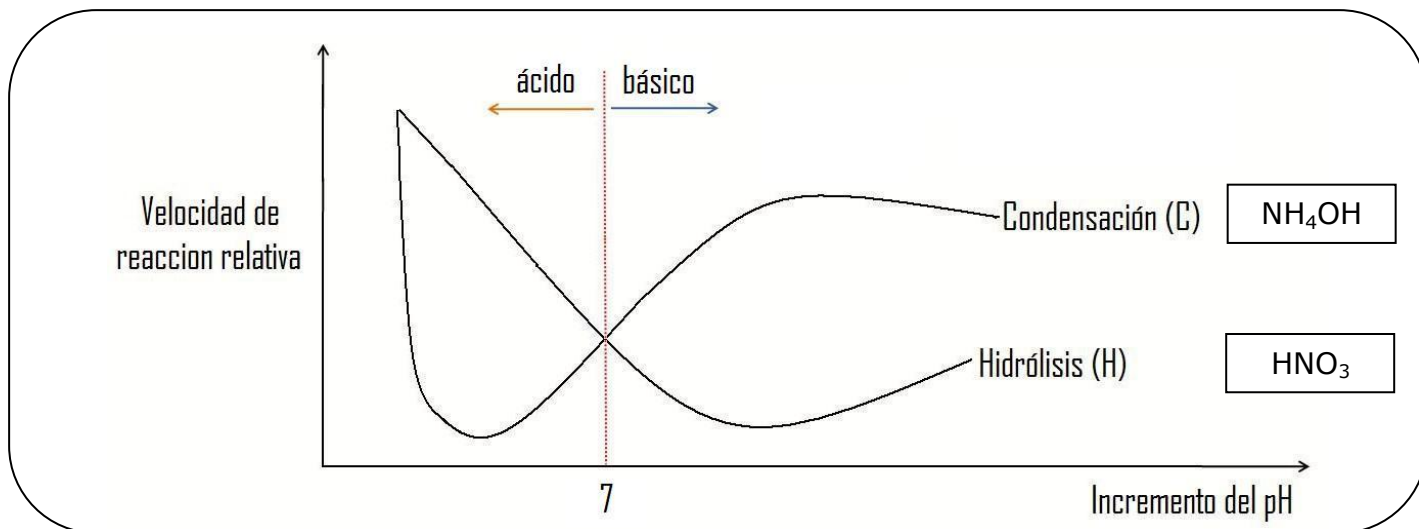


Figura 1.2 Secuencia de descomposición de hidróxidos de aluminio y su transformación de fases. *Adaptado Gesser et al.*

En la [figura 1.2](#) se muestra las velocidades de hidrólisis y condensación de tetra-etil-orto-silicato (TEOS), precursor más ampliamente usado como función del pH. Bajo condiciones ácidas la hidrólisis ocurre más rápida que la condensación resultando geles débilmente ramificados; por otra parte cuando se cuentan en condiciones básicas resultan geles altamente ramificados que contienen agregados coloidales ^[17]. Subsecuentemente secados y llevados con un tratamiento térmico, fueron los soportes preparados con HNO₃ en los que prevalecen las reacciones de hidrólisis, mientras que para las muestras preparadas con NH₄OH prevalecen las reacciones de condensación. Este comportamiento se debe a que las reacciones de hidrólisis y condensación son reacciones nucleófilicas y la reactividad de los metales alcóxidos es dependiente de la carga positiva parcial del átomo metálico y de su número de coordinación ^[18]. El nucleófilo se lleva a cabo a partir de que el átomo dona un par de electrones en la reacción de sustitución y el producto es neutral; subsecuentemente con un periodo de maduración, secado y tratamiento térmico, los soportes tienen diferencias texturales y fisicoquímicas entre cada material.

De lo anterior, se deduce que el uso de diferentes aditivos, modificará las propiedades superficiales del soporte.

1.3 SOPORTES

La modificación de los soportes durante la síntesis podrá disminuir la interacción metal-soporte y promover la fase activa, a través de propiedades óptimas como lo son una buena dispersión. En las siguientes secciones se revisó las propiedades de los óxidos de Al_2O_3 , ZrO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

1.3.2 Óxido de Al_2O_3

La alúmina (Al_2O_3) representa uno de los materiales empleados como soporte de mayor importancia comercial, existiendo gran número de estudios sobre las propiedades químicas, estructurales y superficiales de los *hidróxidos de aluminio* y de sus fases de transición, así como de los diversos métodos de preparación ^[18,19].

La estructura y textura de los hidróxidos de aluminio, depende fuertemente del precursor de aluminio. Los 6 hidróxidos de aluminio que pueden formarse, dependiendo de las condiciones del método de síntesis son: *a*) oxihidróxidos (AlOOH), los cuales pueden ser bohemita de diferente tamaño de cristal y α - AlOOH diáspora; y los *b*) trihidróxidos ($\text{Al}(\text{OH})_3$), que forman compuestos conocidos como bayerita (α - $\text{Al}(\text{OH})_3$), gibsitita (γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$), y nordstrandita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Generalmente los óxidos de aluminio son preparados por la descomposición térmica de éstos hidróxidos de aluminio ^[20].

La secuencia de transformaciones de fases de la alúmina es altamente dependiente de las condiciones a las que se efectúan los tratamientos. Es frecuente la obtención de mezclas de fases, debido a que los precursores de transformación se rigen más por consideraciones cinéticas, que por termodinámicas.

En la [figura 1.3](#) se muestra un diagrama de las distintas fases que pueden seguirse al efectuarse la descomposición de hidróxidos de aluminio ^[18].

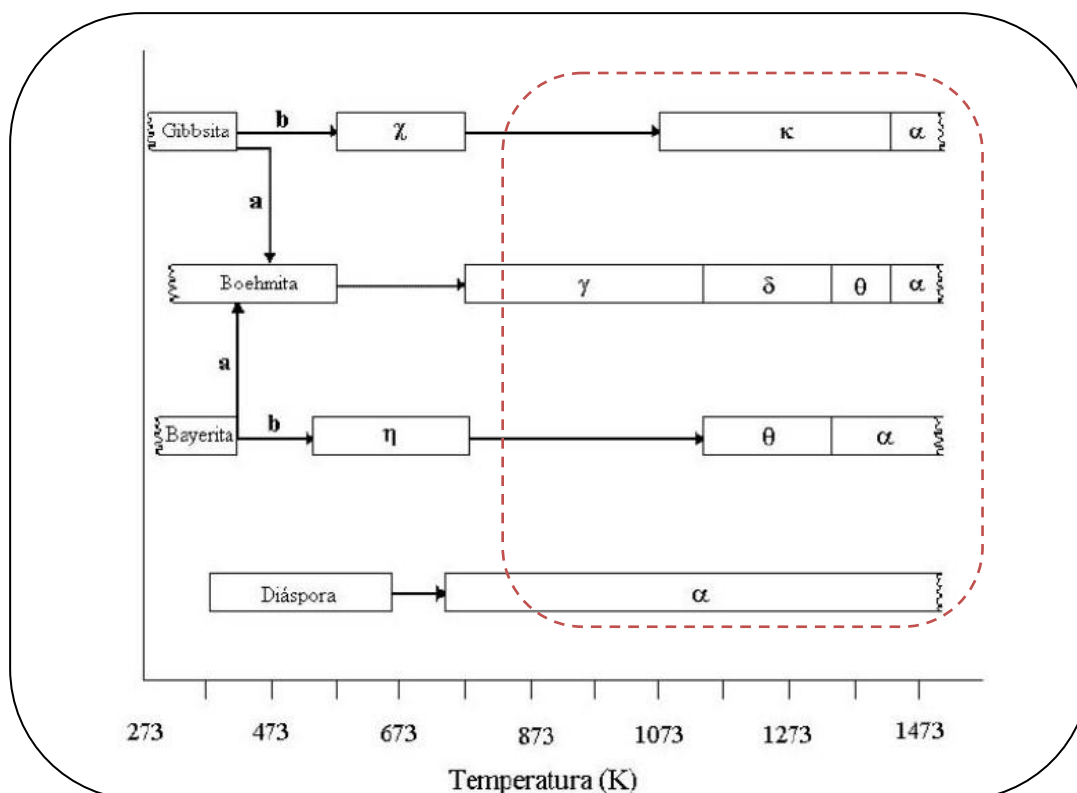


Figura 1.3 Secuencia de descomposición de hidróxidos de aluminio y su transformación de fases. *Adaptado Huang et al., 1989 [18].*

La deshidratación parcial de los trihidróxidos y oxihidróxidos de aluminio genera compuestos con una fórmula estequiométrica $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot X\text{H}_2\text{O}$ donde $0 < X < 1$, los cuales generalmente presentan baja cristalinidad.

Estos compuestos se utilizan ampliamente como soportes catalíticos, catalizadores y absorbentes. Existen siete formas (*línea punteada, en la figura 1.3*) principales de las alúminas designadas como: chi (χ), kappa (κ), eta (η), teta (θ), delta (δ) y gama (γ); y la falta de orden estructural. La naturaleza de la fase de transición depende del hidróxido de partida y las condiciones de calcinación. Las secuencias de estas transformaciones son presentadas en la [figura 1.3](#), conduciendo todas ellas a la formación de la fase termodinámicamente más estable alfa (α) o corindón ^[18]. Las fases de la alúmina de mayor interés en catálisis son la γ y η , las cuales se caracterizan por poseer área específica y estabilidad térmica altas. Ambas fases tienen una estructura espinela, siendo η la más distorsionada y ácida ^[20].

Estos óxidos desarrollan áreas específicas de alrededor de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en la fase η y $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en la fase γ . Por Quimisorción de amoníaco se ha encontrado que la cantidad de sitios ácidos es semejante en ambas fases, en tanto que la fuerza es mayor en el caso de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[21].

Ambas fases deben ser tratadas térmicamente (300-500°C) para ser activadas, considerando que la remoción de agua fisisorbida y de grupos hidroxilo superficiales, resulta esencial en la formación de sitios catalíticos [20]. Estos centros activos se situarían sobre iones coordinadamente insaturados (aniones oxígeno y cationes Al^{3+} con vacantes de oxígeno).

1.3.3 Óxido de ZrO_2

La ZrO_2 es un material empleado en la construcción de hornos, crisoles de fusión, por ser un cerámico refractario también se emplea en la industria del acero [21], por ejemplo se emplea silicato de circonio para el ladrillo incombustible de la cerámica (*Materials-wall*), donde el silicato de circonio es el 65% del material de elaboración del ladrillo. Debido a la transparencia total a la luz visible y al alto índice de refracción (2.1 a 2.2), el óxido de circonio es un buen pigmento blanco (*opacificante*). El óxido de circonio posee propiedades altamente refractarias y alta resistencia térmica. Está presente en tres polimorfos bien característicos monoclinica, tetragonal y cúbica estables por debajo de 1443, 2643 y 2953 K, respectivamente. Una de las aplicaciones más importantes se encuentra como material refractario en revestimientos de hornos y para la fabricación de sensores de oxígeno basados en la conductividad iónica del material; más recientemente la ZrO_2 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 toxicidad [23,24].

El óxido de circonio (ZrO_2) exhibe transiciones de fase como se representa a continuación:

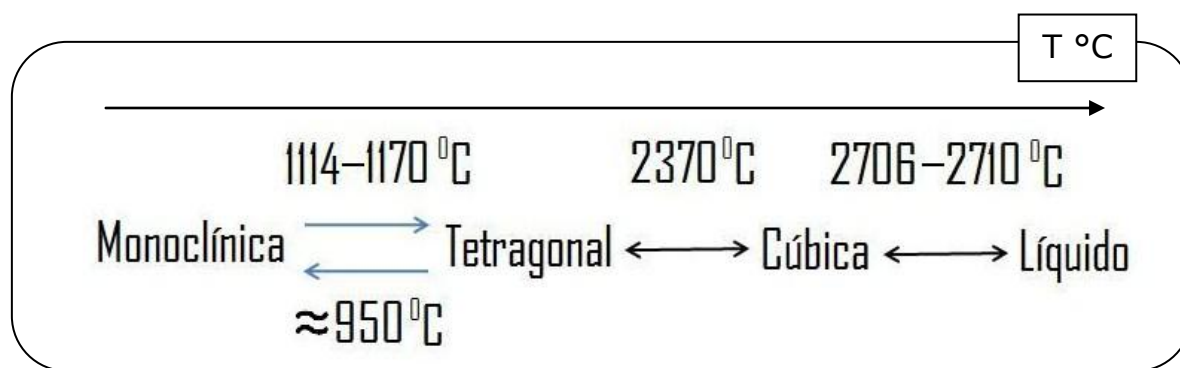


Figura 1.4 Transformación de fases del óxido de ZrO_2 . Adaptado de Yoshimura et al., 1996 [24].

El interés en la obtención de formulaciones alúmina-zirconia, surge debido a la inquietud de preparar materiales que reúnan las mejores propiedades de los óxidos componentes. Las alúminas en sus diferentes fases constituyen los soportes más utilizados en la catálisis heterogénea en general y en hidrotratamiento, en particular, entre las ventajas que presentan destacan la

facilidad con que puede modificarse su textura, su estabilidad térmica, su facilidad de extrusión y su bajo costo ^[18].

Por otro lado, el óxido de circonio, es un óxido de metal de transición que posee interesantes características superficiales al producir, por ejemplo, en catalizadores de W soportados, ácidos fuertes y densidades similares al ácido sulfúrico ^[25], haluros y oxihaluros siendo difícil de alcanzar.

Los sitios Brønsted se forman óxidos ácidos, cuando el balance de protones con cargas negativas netas son introducidas mediante la sustitución de cationes con una valencia más baja o por reducción parcial de óxido. La catálisis y la regeneración limitan su aplicabilidad en reacciones de isomerización y procesos de alquilación ^[25].

1.3.4 Óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ son ampliamente usados como soportes en la reformación de Gas natural, en medicina es utilizado como reemplazo de articulaciones (implantes ortopédicos) por la resistencia al desgaste, la durabilidad y la capacidad de soportar gran peso ^[26], y aplicados como cerámicos de alta estabilidad térmica. La ZrO_2 cuenta con excelentes propiedades redox que lo hace un buen candidato para estabilizar la estructura química de transición de la Al_2O_3 se ha reportado que la adición de ZrO_2 dentro de Al_2O_3 no solo mejora la resistencia a la formación de coque también incrementa el área superficial y la dispersión de Níquel en reacciones de reformación ^[27]. Una vez mezcladas Al_2O_3 y ZrO_2 pueden formarse fases metaestables de zirconia tetragonal ó cubica mas la formación de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el sistema cuasi-binario se muestra en a [figura 1.5](#) es caracterizado por una pequeña solubilidad entre el equilibrio de fases a altas temperaturas, al subir el punto eutéctico. Dilucidando que la ZrO_2 es un óxido químicamente más estable que la Al_2O_3 y SiO_2 ^[28].

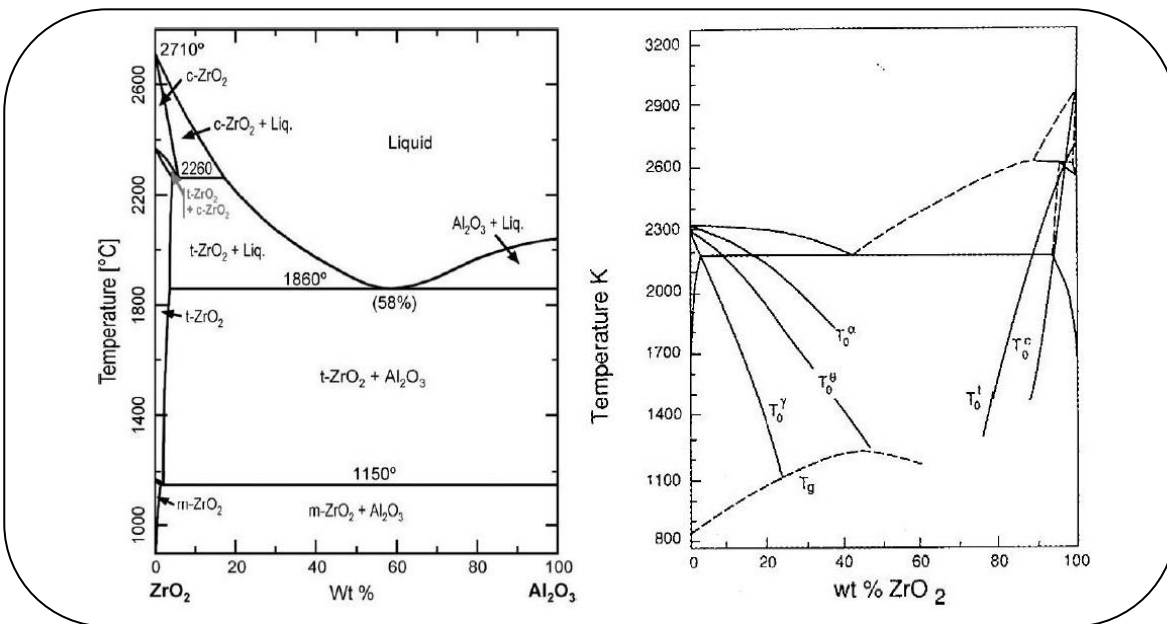


Figura 1.5 Equilibrio binario (a) Diagrama de fases del óxido de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, (b) curvas de enfriamiento supercrítico del sistema binario de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. *Adaptado Jayavama et al., 1990^[27].*

Para el estudio de las transformaciones de fase del sistema de alúmina-zirconia, la figura 1.5 (a) presenta el diagrama de fase de equilibrio del sistema pseudo-binario de alúmina-zirconia, que contiene un punto eutéctico a 1860 °C con una composición de aproximadamente 58% de alúmina. La transformación de óxido de circonio cúbico a fase tetragonal es a una temperatura de 2260 °C y su transformación en fase monoclinica es en presencia de alúmina y pasa a 1150 °C. Además de eliminar las temperaturas de transformación, la figura 1.5 (b) muestra que la alúmina y la zirconia tienen una miscibilidad en estado líquido, mientras que la solubilidad de la alúmina en zirconia sólida es muy baja (menos de 2%) y la zirconia en alúmina sólida es casi cero.

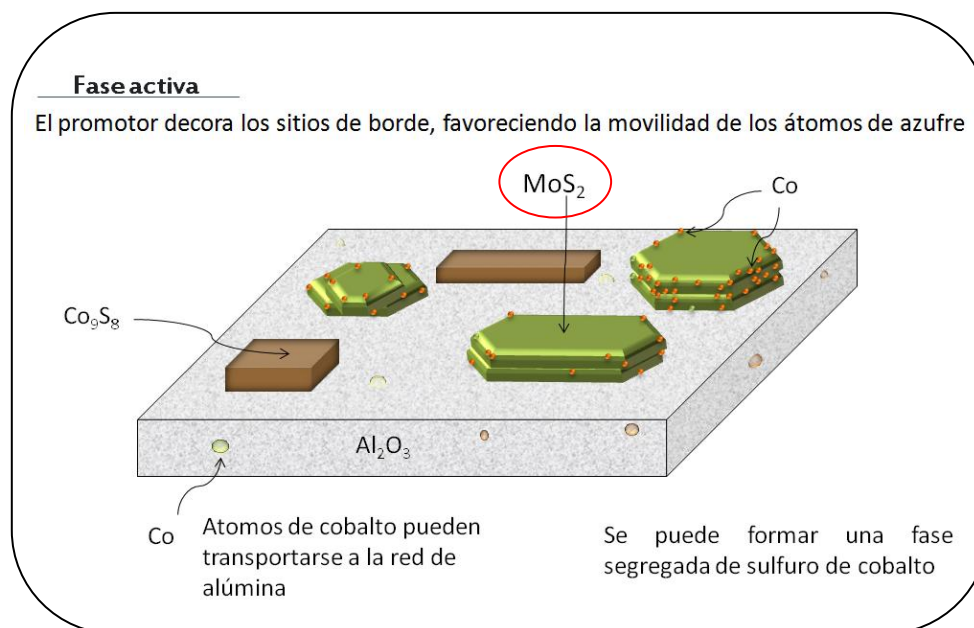
La solubilidad del óxido de circonio en alúmina sólida, de acuerdo con los diagramas de equilibrio de fases ^[27], se puede extender a aproximadamente 5%. Después de conocer las transformaciones de fase del sistema pseudo-binario alúmina-zirconia, es importante conocer la estructura de los recubrimientos ya que esta puede ir a través de la transformación ó durante el calentamiento cercano al punto de fusión (*materiales refractarios*) e influir en la resistencia a la deformación (Modulo de Young). Los recubrimientos no muestren las mismas estructuras predichas en el diagrama de fase de equilibrio, debido a la rápida solidificación y el no equilibrio de fases. Por lo tanto, algunos pueden observarse en el recubrimiento depositado como compuesto. Algunas de las posibles fases de no equilibrio (metaestables) en el sistema: alúmina-óxido de circonio, sistema que puede encontrarse en la figura 1.5 (b), tales como, γ - θ γ -alúmina ó zirconia en sus fases cúbica y tetragonal.

Además, la [figura 1.5](#), predice la formación de vidrio (fases/amorfos) a velocidades de enfriamiento más altas cuando la solidificación ocurre a temperaturas más bajas.

1.3 CATALIZADORES

1.3.1 Sistema NiMo-CoMo

Para explicar la alta actividad de sistemas NiMoS ó CoMoS soportados en γ - Al_2O_3 , coinciden en que ambos corresponden a la formación de una fase superficial, con estequiometría NiMoS, CoMoS. ^[2] *Topsøe et al., 1996* demostraron que la fase activa del catalizador se encuentra en ciertos puntos en los bordes de un cristal de MoS_2 que han sido modificados por Ni ó Co. Este cristal puede ser bidimensional y las concentraciones del promotor suelen decorar las laminillas y estas varían de un cristal a otro, también se forma una fase superficial cuya estequiometría es 1, en CoMoS, esto explica el efecto de la promoción del Co ó Ni sobre el Mo.



*Figura 1.6 Distribución de especies de un catalizador CoMoS/Al₂O₃ Adaptado
Topsøe et al., 1996[2].*

En la [figura 1.6](#) se muestra: un sistema CoMoS sobre Al_2O_3 , el cobalto pueden estar presentes como una o más fases, donde el Co: Al_2O_3 y Co_9S_8 son moléculas inertes en la evaluación catalítica ^[3]. A continuación se describen las fases presentadas en la [figura 1.6](#):

- ❖ Co: Al_2O_3 Átomos de cobalto dentro de la red de alúmina. (relacionado con alta T de calcinación); pueden formar CoAl_2O_4
- ❖ Co_9S_8 Sulfuro de cobalto, poco reactivo
- ❖ Co-Mo-S Átomos de cobalto en los bordes de un cristal de MoS_2 ; **Fase activa** (ovalado, en la figura 1.6)

En el presente trabajo se menciona algunos estudios realizados con la fase CoMoS debido a que los resultados de los mismos mantienen una relación estrecha con lo que sucede en el sistema NiWS ^[29, 30] siendo ambas fases homólogas estructurales. Por otra parte, estudios de caracterización como Espectroscopía y Absorción de Rayos X (EXAFS, XPS) han podido identificar las distintas especies formadas en la superficie de catalizadores CoMoS (ó NiMoS) así como su estado de oxidación. Gracias a estos resultados, hoy sabemos que el molibdeno mantiene su estado de oxidación ⁺⁴ en estos sistemas. Sin embargo, pueden coexistir como especies de Mo^{5+} y Mo^{6+} ^[3] asociadas a oxisulfuros y óxidos debido a la sulfuración incompleta de la fase activa. En su revisión ^[2] *Topsøe et al., 1996* menciona que la actividad de los catalizadores a base de sulfuros de Co (Ni)-Mo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede asociarse, al menos, a dos estructuras llamadas: Co(Ni)MoS tipo-I y Co(Ni)MoS tipo-II, en ambas estructuras el promotor se encuentra en las esquinas de las láminas simples de MoS_2 unidas al soporte por el plano basal, con el que tiene una fuerte interacción. La estructura Co(Ni)MoS tipo-II está formada por cúmulos de multiláminas de MoS_2 , y está unida al soporte por el plano basal inferior. Esto permite a la estructura Co(Ni)MoS tipo-II tenga una menor interacción con el soporte, por lo que es más activa que la Co(Ni)MoS tipo-I ^[3, 31].

^[32] *Ji et al., 2004* depositó Co y Ni, en catalizadores de Mo azufrados y soportados en diferentes materiales (alúmina, titania y zirconio) e informaron que las muestras de Ni-promovidas exhibieron mayor actividad en las HDS de tiofeno e HID de tetralina que sus homólogas de Co-promovidas. Estos autores sugirieron el cambio a la naturaleza del promotor en lugar de apoyar la influencia de las actividades observadas.

^[12] *Sakashita, 2001* reporta que la morfología y orientación de las estructuras de MoS_2 son controladas desde la síntesis de los precursores óxidos. Este estudio se enfoca a los óxidos y sulfuros de Mo soportados en orientaciones (100), (110) y (111) de MgAl_2O_4 . Sobre el plano (111) se forman cúmulos de multiláminas de óxidos de Mo, que al sulfurarse forman multiláminas de MoS_2 unidas al soporte basalmente. Además, esta estructura presentó un gran número de átomos de Mo sobre el plano (111) que mantiene uniones Mo-O-Al, los cuales no migraron durante la sulfuración. Sobre el plano (110) se presentaron cúmulos de óxidos de Mo laminares simples con enlaces terminales $\text{Mo}=\text{O}_t$ (coordinación tetraédrica), que después de la sulfuración se transforman en estructuras de láminas simples de cúmulos de MoS_2 . El plano (100) favorece a cúmulos multiláminas y láminas simples de óxidos de Mo con enlaces terminales $\text{M}=\text{O}_t$.

Los cuales después de la sulfuración conservan su orientación y se transforman en cúmulos de MoS_2 unidos al soporte por las esquinas. Sin embargo la sulfuración a alta temperatura ocasiona que estas estructuras orientadas se transformen en cúmulos de láminas de MoS_2 unidos por su plano basal al soporte debido a las diferencias de las uniones Mo-O-Al, la orientación de los cúmulos de MoS_2 puede controlarse durante la preparación de los precursores óxidos de Mo y además es necesario que el soporte permita obtener estructuras de óxidos más estables y orientados que se conserven después de la sulfuración. ^[13] Estudios de *Lozano et al., 2001* basados en esta hipótesis, encontraron la coexistencia de iones de Ni^{2+} en coordinación tetraédrica (td) y octaédrica (oh) esta última con mayor interacción con especies de Mo con coordinación (oh) asociados a una menor interacción metal-soporte promoviendo la fase NiMoS tipo II sobre el plano (1 0 0), por otra parte encontraron que el pH de impregnación no afecta la distribución de las especies superficiales de los óxidos de MoO_x .

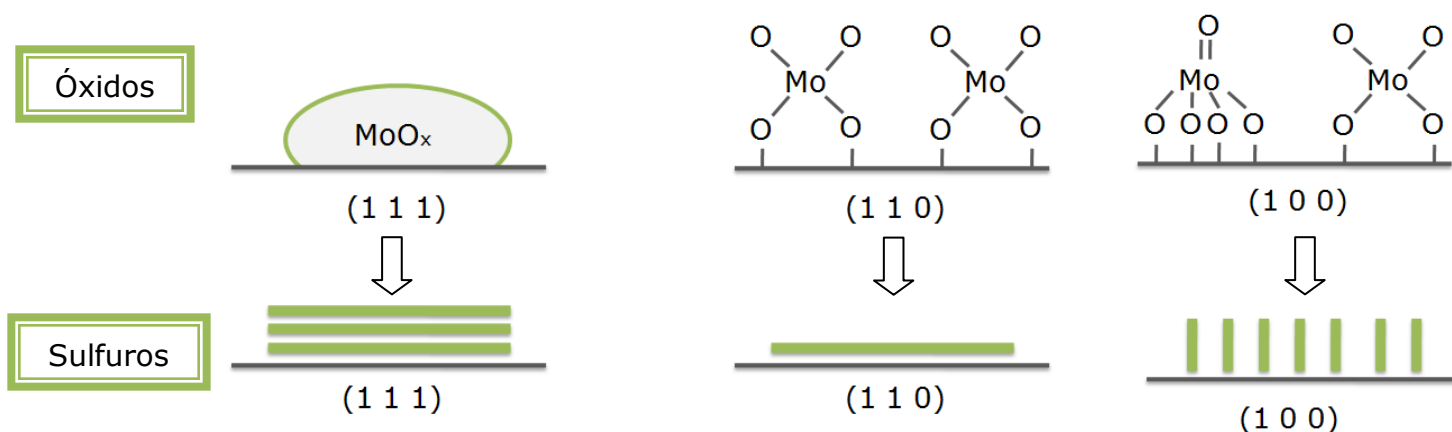


Figura 1.7 Morfología de los óxidos de MoO_x y de las laminillas de MoS_2 antes y después de la sulfuración, respectivamente. *Adaptado de Sakashita, 2001 [12].*

1.3.2 Sistema NiW

El modelo $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ propuesto por ^[2] *Topsøe et al., 1996.*, también aplica a los sistemas catalíticos de NiWS, ya que se ha considerado a la fase WS_2 homólogo estructural de MoS_2 . Para catalizadores de NiW se han identificado especies de NiWS tipo I y II ^[34].

Se ha encontrado que la presencia de Ni, con una concentración de W cuantiosa, limita la formación de WO_3 . ^[35] *Ouafi et al., 1988* han señalado la existencia de cuatro especies diferentes de óxido de Ni, y el Ni que está presente en la fase $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se encuentra con un estado de oxidación $+2$ ^[34]. Los óxidos de Ni presentes son los de $\text{Ni}(\text{WO})$ y $\text{Ni}(\text{WOAl})$ ^[36] y hay una fuerte interacción con la alúmina formando NiAl_2O_4 . Esta última forma se encuentra ya sea en la superficie como $\text{Ni}(\text{Al})$ o en las capas como Ni-Al . ^[36] *Mangnus et al., 1994* también reportaron que la temperatura de calcinación tiene una influencia sobre la

naturaleza de formación de óxidos. Después de calcinar a 400 °C, el Ni está presente como Ni(WO).

Para una temperatura de calcinación por encima de 527 °C, se observa la formación de Ni-Al^[37]. Esto no favorece que el Ni cumpla su efecto promotor en la superficie, para los bordes de WS₂. A 550 °C, el Ni está presente en fases de estabilidad relativa, tales como el Ni(WOAl), Ni(Al) y Al-Ni.

Estudios de reducción a temperatura programada de^[37] *Scheffer et al., 1989* y^[38] *Ramírez et al., 1998*. Identificaron las diferentes áreas de hidrogenación de la fase de reducción, pero no directamente de la naturaleza reducida. Se han hecho pruebas sobre los óxidos precursores de Ni/SiAl, W/SiAl y NiW/SiAl, indicando que la reducción de NiW se produce a temperaturas más bajas que la de W. Por lo tanto la sulfuración de NiW se vería facilitada en comparación con la de W^[10].

La acidez de los óxidos también se ha estudiado.^[39] *Duchet et al., 1988* han propuesto que la acidez del tipo Brønsted del NiW/Al₂O₃ (medido por adsorción de amoníaco) es generado por la presencia de W. El número y la fuerza de sitios ácidos Lewis incrementan al aumentar el contenido de W.

Los estudios realizados por^[40] *Koranyi et al., 1999* obtuvieron la acidez (medida por adsorción de piridina) de NiW en alúmina (Al₂O₃) y en sílice-alúmina (Si-Al). El NiW/Si-Al contiene pocos sitios ácidos Brønsted (mas que la Al₂O₃) y muchos sitios ácidos Lewis.

Existen estudios^[41,42] de catalizadores NiMo/Al₂O₃-ZrO₂ empleados en HDS, que reportaron que al incrementar la cantidad de ZrO₂ en el soporte, las actividad en HDS respecto al NiMo/Al₂O₃ aumentaban un 15% correlacionando esto con técnicas de caracterización, con una mejor dispersión de las especies NiMo en su fase sulfuro (bajo apilamiento de la laminillas de MoS₂) los de mayor contenido de ZrO₂ promueven mayor cantidad de sitios ácidos del tipo Lewis, por otra parte, no se ha reportado sobre el sistema NiW/Al₂O₃-ZrO₂ en HDS de 4,6-DMDBT, tema desarrollado en este trabajo.

1.3.3 Estructura y Fase Activa

Durante la etapa de sulfuración, los óxidos formados durante la calcinación se transforman en sulfuros. Es durante esta etapa que se forma la fase activa del catalizador (*NiWS*). La sulfuración implica dos tipos de reacciones, la reducción y sulfuración. Las especies de tungsteno inicialmente presentes en óxido tiene con estado de oxidación de ⁺⁶ y este se convierte en sulfuro de tungsteno con estado de oxidación de ⁺⁴. La mezcla para obtener la fase sulfuro debe contener desulfurantes con propiedades reductoras, lo cual justifica el uso de hidrógeno.

La fase activa de catalizadores de W se compone de laminillas de WS_2 dispersas sobre un soporte. El sulfuro de tungsteno es una malla prismática reducida de tipo laminar ^[43]. WS_2 es una hoja donde los átomos de W se encuentran entre dos capas de átomos de azufre.

La forma de la laminilla es generalmente considerada como hexagonal, y esta corresponde a la forma más estable ^[44,45]. En la [figura 1.8](#) se muestra la estructura correspondiente a la fase de MoS_2 y tiene dos tipos de bordes: el borde del metal y el borde de S.

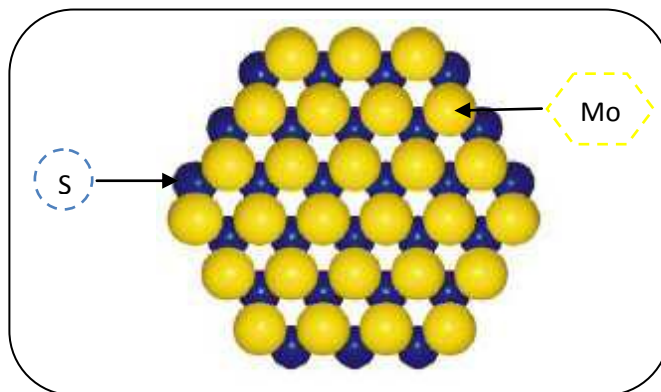


Figura 1.8 Estructura de la Fase MoS_2 . Adaptado de Topsøe et al., 1996 [3]

La fase WS_2 es generada por sulfuración de la fase óxido. Esta transformación implica varios pasos, como se muestra esquemáticamente en la [figura 1.9](#) ^[34,46].

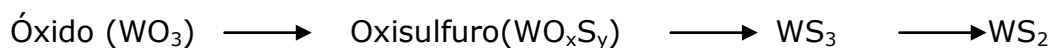


Figura 1.9 Pasos de la forma óxido a sulfuro.

^[46] *Payen et al., 1988* observó por Espectroscopia Raman y condiciones suaves de sulfuración (227 °C durante 10 minutos con un flujo de 10 % H_2S/H_2), los intermediarios de oxisulfuros y WS_3 . Sin embargo, en condiciones más drásticas (447 °C durante 5 horas con un flujo de 10 % H_2S/H_2), WS_2 es la única especie identificada en el catalizador de W/Al_2O_3 .

^[83] *Ng et al., 1976*, proponen el siguiente esquema, ([figura 1.10](#)) para el paso del oxisulfuro:

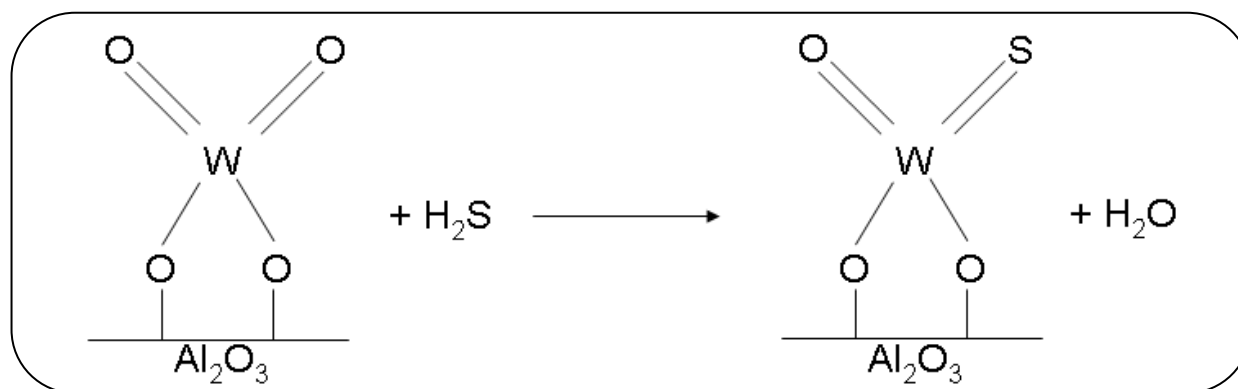


Figura 1.10 Transformación de la forma óxido a la forma oxisulfuro.

Por otro lado, la adición de un promotor puede mejorar el rendimiento del catalizador, probablemente por la interacción entre la fase sulfuro de tungsteno y el promotor. La existencia de esta interacción ha sido sugerida por muchos años, pero su naturaleza no se sabe con certeza ^[35]. La asociación de Ni como promotor y WS_2 aumenta la actividad catalítica. Este aumento de la actividad se debe, según ^[38] Ramírez *et al.*, 1998, a que se mejora el potencial de reducción y por lo tanto la sulfuración, dando lugar a la formación de sitios activos. Una conclusión similar es sugerida por ^[47] Kabe *et al.*, 1999.

1.4 CONCLUSIÓN REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En el presente trabajo se enfocó a la síntesis de catalizadores de NiW soportado en óxidos mixtos $Al_2O_3-ZrO_2$. Existen trabajos previos donde prepararon óxidos mixtos de $Al_2O_3-TiO_2$ y ZrO_2-TiO_2 ^[48,49]; donde en la ruta sol-gel agregan HNO_3 , NH_4OH y CH_3COOH como aditivos, obteniendo diferentes propiedades texturales entre cada óxido preparado, resumidas en la [sección 1.4.1](#).

1.4.1 Soportes

Parte fundamental, de este trabajo es explorar bajo condiciones similares a los sistemas: $Al_2O_3-TiO_2$ y ZrO_2-TiO_2 investigados anteriormente, pero proponiendo el sistema $Al_2O_3-ZrO_2$.

Este trabajo se puede dividir en dos partes: En la primera se realiza la evaluación catalítica de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno y la segunda parte, se aborda la síntesis y caracterización textural, estructural y superficial de los óxidos mixtos $Al_2O_3-ZrO_2$ (AZ's) y estudio de catalizadores de NiW, en su fase óxido.

Oxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

En un trabajo previo sobre la síntesis del óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ^[48] se modificó la ruta de síntesis al agregar HNO_3 , NH_4OH y CH_3COOH , como aditivos de síntesis; los resultados obtenidos en este trabajo se resumen, a continuación:

- ❖ En este sistema el uso de HNO_3 , NH_4OH y CH_3COOH , afecta principalmente a las propiedades texturales de las muestras. Mediante el uso de HNO_3 como catalizador de hidrólisis, el mezclado de óxidos presentaron superficies moderadas y bajos volúmenes de poro. El uso de una base inorgánica (NH_4OH) conduce a la producción de matrices de geles con características de sólidos microporosos con altos volúmenes de poro. Además, el óxido mixto con mayor contenido de alúmina mostró una resistencia térmica mejorada. En la reacción de complejación que se produce cuando se añade ácido acético (CH_3COOH), los resultados en alúmina-titania presentan áreas superficiales mayores a los materiales similares sintetizados con los otros dos aditivos. Además, las matrices sólidas muestran muy grande porosidad. Sin embargo, las propiedades de texturales de estos óxidos no mostró gran resistencia en condiciones severas de temperatura. Un alto contenido de alúmina en el óxido de titanio ($\text{Al} / \text{Ti}=2$) tiene un efecto perjudicial sobre la resistencia a la sinterización de los óxidos mixtos, independiente del tipo de aditivo en la síntesis. Cuando el contenido de óxido de titanio en las formulaciones se incrementa, menores volúmenes de poro se encuentran para los materiales preparados ^[14].

Oxido mixto de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$

En el trabajo previo de ^[49] *Barrera et al., 2002* estudiaron el sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ donde modificaron la ruta de síntesis al agregar HNO_3 , NH_4OH y CH_3COOH , como aditivos de síntesis, los resultados obtenidos se resumen, a continuación:

- ❖ En función de su composición, los sistemas $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ exhiben notables mejoras en sus propiedades texturales, con relación a las de sus óxidos de referencia ZrO_2 y TiO_2 , respectivamente. Este efecto es notable a composiciones equimolares. El máximo en la distribución de poros de los sólidos equimolares preparados con aditivo ácido desplaza a mayores diámetros al aumentar la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{alcoxido}$ de 20 a 30, incluyendo dentro del intervalo de los materiales mesoporosos $3\text{nm} < d_p > 6\text{nm}$. En presencia de un catalizador de condensación (NH_4OH) se obtienen muestras de volumen microporoso; por otro lado, el aditivo complejante (CH_3COOH) promueve una disminución en el tamaño de las partículas formadas, con lo que las disminuciones de los espacios intrapartículas se reducen ^[49].

Los diferentes aditivos de síntesis empleados en este trabajo repercuten en las propiedades texturales de los óxidos mixtos, concluyendo que al agregar HNO_3 teniendo aéreas superficiales moderadas y bajos volúmenes de poro, al agregar NH_4OH obtendríamos una mayor estabilidad térmica y altos volúmenes de poro y finalmente al agregar CH_3COOH obtendríamos las mayores áreas superficiales; todo esto interaccionaría de forma diferente metal-soporte promoviendo la fase activa.

Por otra parte, los catalizadores de CoMo, NiMo soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ han sido empleados en la HDS de moléculas azufradas, pero no el sistema NiW/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Catalizadores y fases Activas

El comportamiento de los sistemas catalíticos de NiW, se explican a partir del funcionamiento del sistema CoMo (ó NiMo) ya que se ha considerado a la fase WS_2 homólogo estructural del MoS_2 .^[50] *Breyse et al., 1994* han reportado la existencia de una fase que se sulfura a baja temperatura (CoMoS tipo I) con actividad de hidrogenación alta. De igual manera, existe una fase que se sulfura a alta temperatura (Co-Mo-S tipo II) con alta actividad de HDS en el caso de los catalizadores de NiW^[51].

Dado que existe fuerte interacción W-O-Al, los catalizadores de NiW son más difíciles de sulfurar comparados con los catalizadores de NiMo^[51]. Por lo que es importante reducir la fuerte interacción metal soporte empleando ZrO_2 que modifique la red de Al_2O_3 creando óxidos estables y que preserven la orientación una vez sulfurados.

La alúmina-zirconia son ampliamente usados en la reacciones de reformación y obtención de H_2 ; por otra parte ha permitido obtener especies NiMoS relativamente activas.

El método de síntesis y la composición de este óxido binario son relevantes para controlar la interacción entre las fases activas entre el metal y los soportes.

Por otra parte, es bien conocido que el rendimiento catalítico de los catalizadores soportados depende de un cierto grado del soporte usado^[53] dando una importante influencia en las propiedades catalíticas:

- ❖ Mejoramiento de la dispersión de la fase activa
- ❖ Decremento de la formación de la fase inactiva NiS
- ❖ Modificación de la reducibilidad de los óxidos precursores a través del cambio de interacción entre la fase activa y el soporte

1.5 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las propiedades hidrogenantes y desulfurantes del sistema NiWS soportado en Al_2O_3 propicia la facilidad de dispersión de la fase activa. Sin embargo, cabe destacar que este tipo de sistemas presentan interacción fuerte entre metal-soporte, conduciendo a tener:

- ❖ Sulfuración incompleta de tungsteno, permitiendo tener tungsteno en estado óxido y oxisulfuros.
- ❖ Formación de aluminatos de níquel, que son inertes en la reacción de HDS y no promueven la decoración de tungsteno.
- ❖ Segregación de especies de Ni sulfurados que dejan de promocionar la fase activa Ni-W-S, responsable de la actividad catalítica en HDS.

En este trabajo se pretende modificar el soporte adicionando ZrO_2 , proponiendo soportes de óxidos mixtos de Al_2O_3 - ZrO_2 preparado a tres composiciones y con tres aditivos de síntesis, creando nueve materiales que disminuyan la interacción metal-soporte favoreciendo la formación de fases WS_2 altamente activas en la ruta de hidrogenación en hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

1.5.1 Objetivos

Objetivo General

Evaluar el desempeño catalítico de catalizadores de NiWS soportados en Al_2O_3 - ZrO_2 en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, y correlacionarlo con la información estructural y superficial de los soportes y la interacción metal-soporte de catalizadores NiW.

Objetivos Particulares

- ❖ Investigar la influencia de la composición del soporte Al_2O_3 - ZrO_2 en las propiedades catalíticas en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.
- ❖ Investigar la influencia del aditivo, durante la síntesis del soporte Al_2O_3 - ZrO_2 en las propiedades catalíticas en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.
- ❖ Correlacionar los datos de caracterización en fase óxido con los resultados de actividad catalítica en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

1.5.2 Actividades Realizadas

Con base en los resultados particulares definidos en la [sección 1.5.1](#) definimos el siguiente diagrama de Gantt:

Metodología Experimental

En este capítulo se presenta la metodología experimental empleada en la preparación de los soportes y catalizadores sulfurados. Así mismo se aborda sobre las etapas en la evaluación catalítica de HDS de 4,6-DMDBT. También se describen los equipos y las técnicas de caracterización en fase óxido, a las que se sometieron los materiales sintetizados en este trabajo.

2.1 SÍNTESIS

2.1.1 Soportes

Para la preparación de soportes de óxidos simples de Alúmina (A) y Zirconia (Z) se empleó la vía sol-gel basada en la técnica descrita por ^[54] Montoya, (1996) y ^[14] Escobar, (2000).

Así como la preparación de los óxidos mixtos; con relaciones Molares mostradas en la [tabla 2.1](#).

Tabla 2.1 Relación molar y composición de cada soporte.

Nomenclatura	Relación atómica (Al/Zr)	Relación molar (Al ₂ O ₃ /ZrO ₂)	Fracción mol (ZrO ₂)
Al ₂ O ₃	-	-	0.0
AZ3-x	3	1.50	0.3
AZ5-x	2	1.00	0.5
AZ8-x	1	0.50	0.8
ZrO ₂	0	0.00	1.0

donde, x= A para los óxidos preparados con HNO₃, B para NH₄OH y C para CH₃COOH.

Las relaciones molares entre los aditivos de síntesis fueron:

$$65 = \frac{\text{alcohol}}{\text{alc óxido}} ; \quad 20 = \frac{\text{agua}}{\text{alc óxido}} ; \quad 0.05 = \frac{\text{ácido}}{\text{alc óxido}}$$

Ecuación 2.1

Las principales etapas del proceso se describen a continuación:

- 1. Disolución de los alcoxidos precursores:** Se disolvieron, trisecbutóxido de aluminio $\{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlO}_3$; (97 %, Aldrich)} precursor de Al_2O_3 y propóxido de zirconio $\{\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$; (70 %, Aldrich)} precursor de ZrO_2 en alcohol, isopropílico $\{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; (99 %, Baker)} solvente y se operó a temperaturas bajas, 5 °C. La solución obtenida se mantuvo bajo agitación para esto se uso un baño frio (Cole parmer 1267-02).
- 2. Adición del aditivo de síntesis:** La mezcla obtenida en el paso 1 se le adiciono:
 - (A) *ácido nítrico* $\{\text{HNO}_3$; (65.7 %, J. T. Baker)} catalizador de hidrólisis.
 - (B) *hidróxido de amonio* $\{\text{NH}_4\text{OH}$; (28-30 %, J. T. Baker)} catalizador de condensación.
 - (C) *ácido acético* $\{\text{CH}_3\text{COOH}$; (99.8 %, J. T. Baker)} agente complejante.
 La adición de (A), (B) y (C) se mezcló con agua desionizada (ecuación 2.1) y se efectuó gota a gota, esto se realizo para evitar zonas ricas en mezcla hidrolizante y así prevenir la precipitación de hidróxidos.
- 3. Maduración del gel:** Terminada la adición de (A), (B) y (C) se detuvo la agitación mecánica y se dejó reposar el producto durante 24 h. Finalmente se calcino empleando la siguiente rampa de temperatura, figura 2.1:

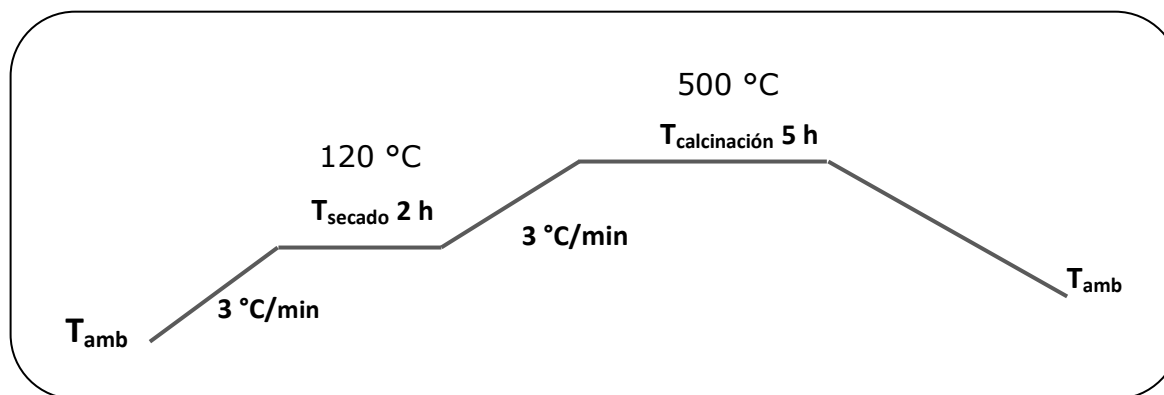


Figura 2.1 Rampa de calcinación de utilizada para los soportes.

2.1.2 Catalizadores

Una vez preparados los soportes mediante la vía sol-gel fueron tamizados entre 80-100 mesh (0.177-0.149 mm) y secados a 120 °C para eliminar el exceso de humedad para su posterior impregnación. La impregnación de los soportes se

llevó a cabo por medio de la técnica de impregnación incipiente (**llenado de poro**) de forma secuencial, las sales precursoras de los iones metálicos de W y Ni son:

- ❖ Metatungstato de amonio (MTA), $\{H_{24}N_6O_{39}W_{12}; (99.9 \%, Aldrich)\}$.
- ❖ Nitrato de níquel (NiN), $\{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O; (99.0 \%, J. T. Baker)\}$

Se preparó soluciones de 20% peso de W (MTA) a pH natural (pH=4) ^[25] con un reposo de 12-16 hr, después fueron secados a 120 °C por dos h después, la impregnación de NiN se empleó una relación $0.41 = \frac{Ni}{(Ni+W)}$ óptima de la promoción del Ni ^[10] después de ambas impregnaciones los materiales fueron calcinados empleando la siguiente rampa de temperatura, **figura 2.2**:

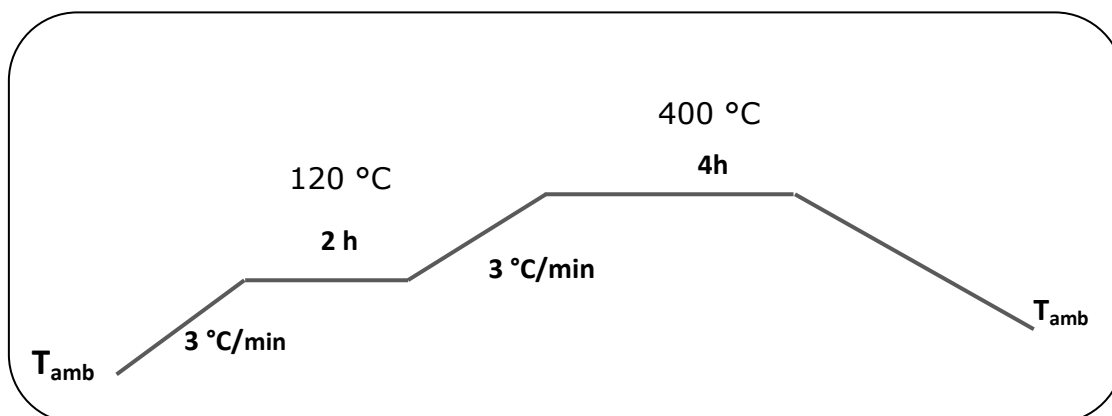


Figura 2.2 Rampa de calcinación de utilizada para los catalizadores.

2.1.3 Espectrofotometría de Absorción Atómica (AA)

Con la finalidad de verificar la concentración de Ni en los precursores impregnados se realizaron pruebas de espectrofotometría de absorción atómica a las muestras con una digestión Técnica (**Apéndice F**), para ello se empleó un Spect AA-20 y soluciones patrón de 1000 ppm de Ni, Sigma; La cuantificación de las especies químicas mediante el análisis de espectrofotometría de absorción atómica se llevo a cabo bajo las siguientes condiciones, **tabla 2.2**:

Tabla 2.2 Condiciones de operación en AA

Especie	Corriente de la lámpara [mA]	Longitud de onda [nm]	Apertura [nm]	Intervalo óptimo de lectura [ppm]
Ni	4	341.5	0.1	0.1-20

Los resultados de espectrometría de absorción atómica para los catalizadores fueron verificados en el contenido de Ni presente en la serie soportada en los óxidos mixtos AZA's, con lo esperado en impregnación (sección 2.1.2.) y lo reportado anteriormente ^[55].

Tabla 2.3 Resultados de AA.

MUESTRA	% másico de Ni
Al ₂ O ₃ -NiW	3.72
AZ3ANIW	3.52
AZ5ANIW	3.16
AZ8ANIW	3.51
ZrO ₂ -NiW	-

El contenido de analito en este caso Ni, fue conocido para establecer la relación entre la absorbancia medida y concentración de analito, esta se basa en la ley de Beer-Lambert (Apéndice F).

2.1.4 Activación

Los catalizadores descritos en la sección anterior se activaron ex-situ en un reactor continuo de lecho fijo. Para ello, se hizo pasar H₂S/H₂ a través de un reactor tubular de cuarzo enchaquetado, la descripción de operación del reactor se observa en la figura 2.3:

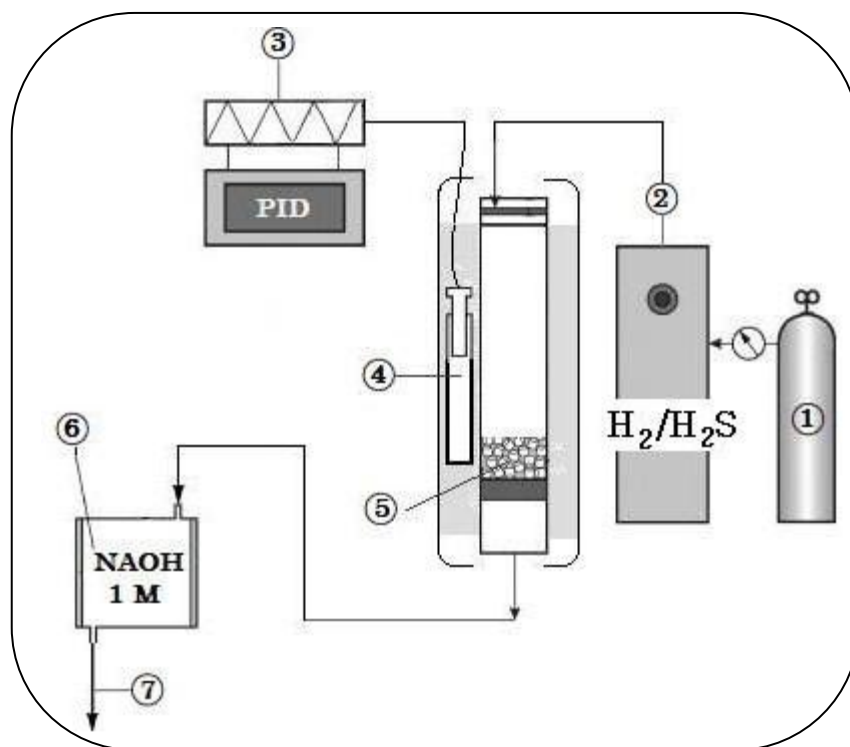


Figura 2.3 Sistema de sulfuración.

donde:

1. Tanque de mezcla de H_2S diluido en H_2 , (10% peso; Praxair).
2. Controlador de flujo de H_2S , 60 ml/min.
3. Controlador PID de temperatura con rampa de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$, durante 4 h.
4. Termopar tipo K.
5. Catalizador (0.20-0.25 gr).
6. Trampa de hidróxido de sodio (NaOH) a concentración 1 molar.
7. Venteo.

Para el caso de especies de Ni ^[52] Reinhoudt et al., 2000 publicaron que después de $100\text{ }^\circ\text{C}$, algunos átomos de Ni migraron hacia la red de la alúmina para formar aluminatos de níquel ($NiAl_2O_4$), el resto forma aglomerados de Ni en el bulk del catalizador Ni-Al. A partir de $200\text{ }^\circ\text{C}$, el Ni empezó a sulfurarse (NiS_x) y mostró una gran interacción con las especies de W mismas que no se sulfuraron bajo estas condiciones. La formación de la fase activa NiWS inició a partir de los $325\text{ }^\circ\text{C}$ y cuando se llegó a los $500\text{ }^\circ\text{C}$ la mayor parte del Ni se encontró decorando al WS_2 formando laminillas de fase NiWS. Esta última es la fase activa que se quiere formar.

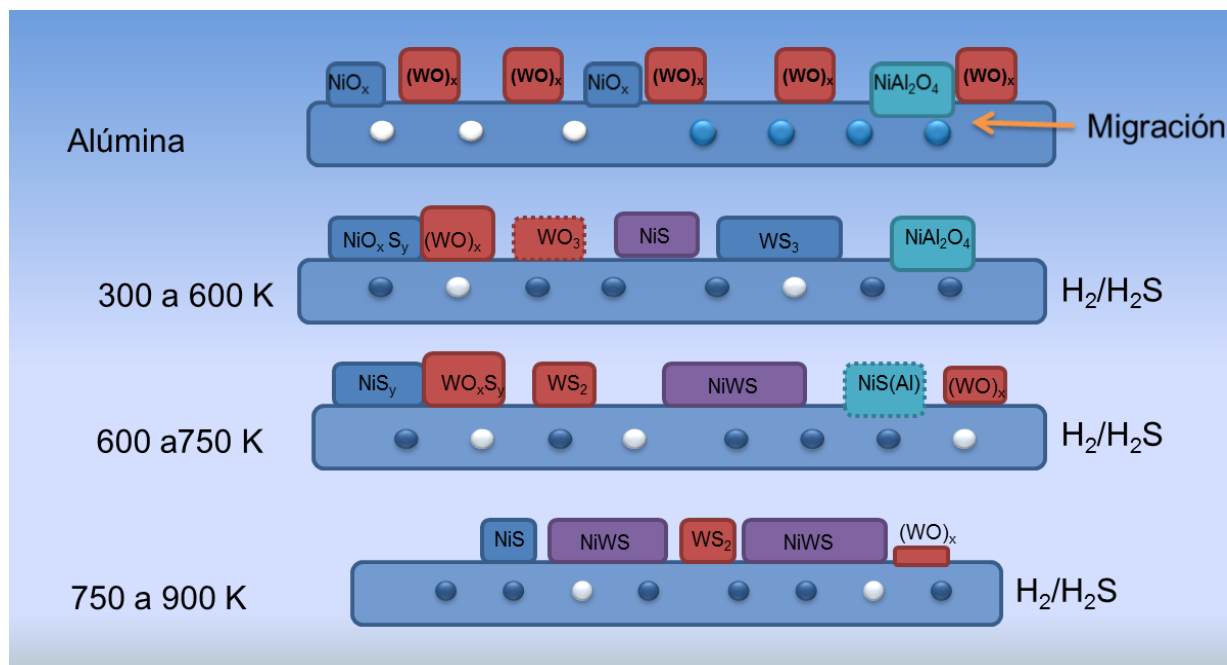


Figura 2.4 Representación esquemática de las especies de Níquel presente en catalizadores de NiW en varias etapas de sulfuración. Adaptado de Reinhoudt et al., 2000 [49]

[10] Vrinat et al., 1994 encontraron que el Ni promovió la formación de las laminillas de WS_2 así como un incremento del 20% en la sulfurabilidad de las especies WO_x a altas temperaturas de sulfuración y se encontró que esta preferentemente decorando las laminillas de WS_2 . Por consiguiente, en este trabajo los catalizadores fueron sulfurados a 400 °C.

2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Se evaluaron los catalizadores en la HDS de 4,6-DMDBT, la preparación consta de una sulfuración previa ex-situ, figura 2.3; se agregaron 0.15 g de 4,6 dimetil-dibenzotiofeno (300 pm de S) y ca. 0.22 g de catalizador disuelto en 100 mL de dodecano $\{C_{12}H_{26}$; (98 %, Aldrich) $\}$ como solvente, a 800 psi y 320 °C en un reactor por lotes, marca Parr de acero inoxidable modelo 4842 (figura 2.5) con agitación constante de 1200 rpm. El procedimiento para cargar el reactor fue el siguiente: una vez disueltos reactivo y catalizador se presurizó con 200 psi de N_2 para detectar fugas, posteriormente se calentó a 320 °C con una tasa de 5.5 °C/min, se purgó y presurizó con H_2 , para que en el interior la atmósfera fuera rica en H_2 hasta alcanzar 800 lb/pulg.² de hidrógeno; siendo este el tiempo cero de reacción.

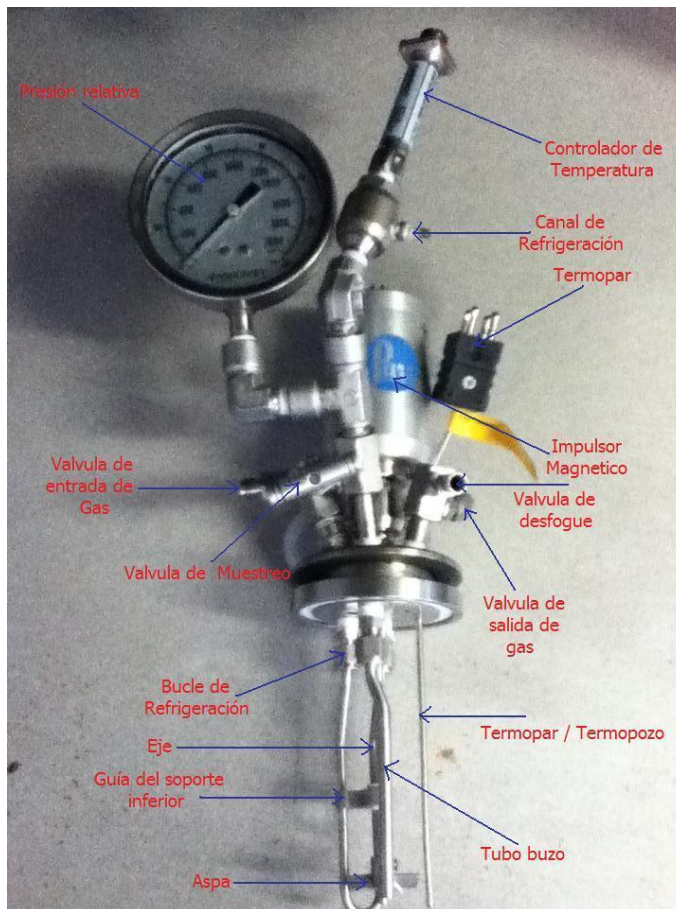


Figura 2.5 Configuración del cabezal removible del reactor Parr 4842.

Para analizar la concentración de reactivos y productos durante la reacción, se tomaron muestras de aproximadamente 0.2 ml en intervalos de 15 min la primera hora, 30 min la segunda, y posteriormente cada hora, hasta completar los 360 min (6 h) de reacción. Estas muestras se tomaron manipulando una válvula conectada a un tubo buzo (figura 2.5) que permite la extracción de la muestra representativa durante la reacción.

2.2.1 Análisis Cromatográfico

En la figura 2.6, se muestra el mecanismo de reacción en la HDS del 4,6-DMDBT planteando por varios autores [3, 4, 56, 57]. En este esquema se consideran las dos rutas de reacción del 4,6 DMDBT, en donde los principales productos para la hidrogenación (HID) son: 3,3-dimetilciclohexilbenceno (3,3-DMCHB); 3,3 dimetilbicyclohexil (3,3-DMBCH) ó metilciclohexil tolueno (MCHT) y los intermediarios 4,6 dimetil parahidro y tetrahydro dibenzotiofeno (4,6-DMphDBT y 4,6-DMthDBT, respectivamente); y el producto para la desulfuración directa (DSD) es el 3,3 dimetilbifenil (3,3-DMBF) más las formación de ácido sulfhídrico (H₂S).

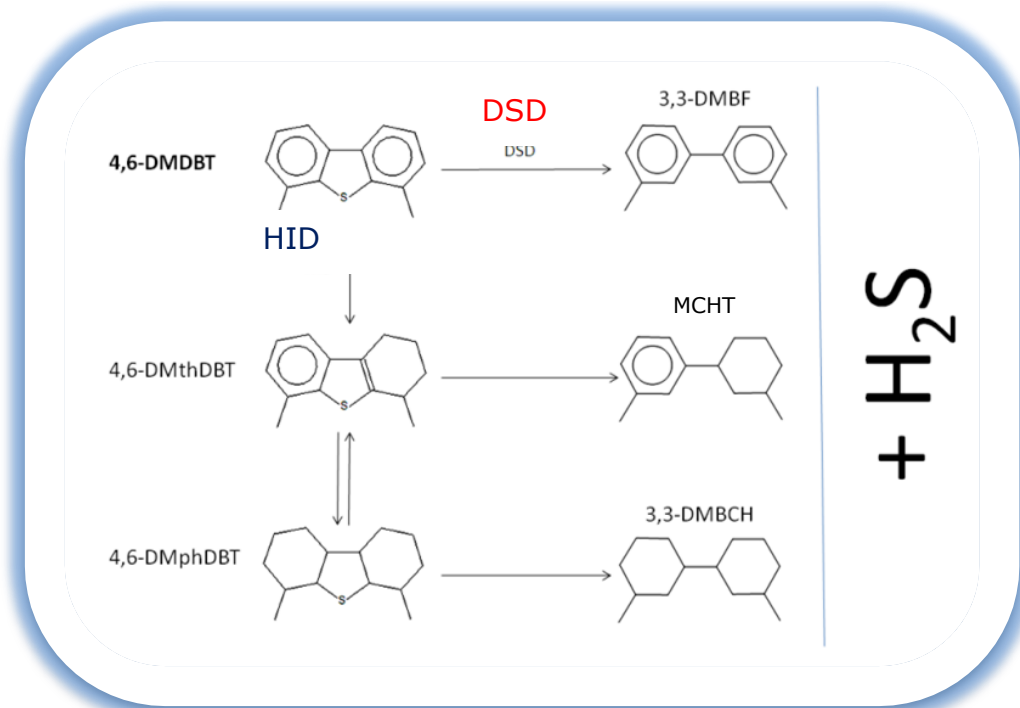


Figura 2.6 Rutas de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT. *Adaptado Prins et al., 2007[49]*

Dado el mecanismo de reacción se realizó el análisis del reactivo y los productos de reacción, para esto se empleó un cromatógrafo de gases marca Varian 3800, equipado con un detector de ionización de flama (FID) con flujo hidrogeno (Praxair) y aire (Praxair) con una relación volumétrica Aire/H₂= 13. La columna es Alltech Econocap EC-5 de 30 m x 0.25 mm. Las condiciones del horno consistió en una isoterma de 1 min a 100 °C seguida de una rampa de 5 °C/min hasta llegar a 260 °C y se usó helio como gas acarreador. A partir de espectroscopia de masa se determinaron los tiempos de retención de cada producto. En la [tabla 2.3](#), se muestran los tiempos de retención así como sus temperaturas de ebullición.

Tabla 2.3 Tiempos de retención y T^{eb} de los productos en HDS.

Nomenclatura	Fórmula molecular	Temperatura de ebullición [°C]	Tiempo de Retención [min]
3,3-DMBCH	C ₁₄ H ₂₆	257	8.9-9.2
MCHT	C ₁₄ H ₂₀	273	9.4-9.8
3,3-DMBF	C ₁₄ H ₁₄	279	11.2-11.4
4,6-DMthDBT	C ₁₄ H ₁₆ S	-	16.2-16.6
4,6-DMDBT	C ₁₄ H ₁₂ S	365	17.0-18.2

2.2.2 Verificación experimental

Los coeficientes de respuesta para el análisis en cromatografía son igual a 1, para el cálculo de la conversión de 4,6 DMDBT, esto fue a partir del área cromatográfica de cada producto previamente identificado, utilizando la [ecuación 2.1](#):

$$X_{4,6-DMDBT} = \frac{A_{3,3-DMBCH} + A_{MCHT} + A_{3,3-DMBF} + A_{4,6-DMTHDBT}}{A_{3,3-DMBCH} + A_{MCHT} + A_{3,3-DMBF} + A_{4,6-DMTHDBT} + A_{4,6-DMDBT}} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

La velocidad de reacción inicial se calcula a partir de la [ecuación 2.2](#).

$$-r_{4,6-DMDBT} = \frac{V_R C_O \Delta x_{4,6-DMDBT}}{m \Delta t} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

donde V_R es el volumen del solvente utilizado (l), C_O es la concentración inicial de 4,6-DMDBT (mol/l) y m es la masa de catalizador (g), involucrada en la reacción. La pendiente de la curva de conversión contra tiempo se considera hasta el punto en el que esta deja de ser una línea recta (*velocidad de reacción inicial*).

2.3 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES

2.3.1 Fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales de los soportes se determinaron por fisisorción de Nitrógeno en un equipo Autosorb I (Quantachrome) después de un tratamiento térmico a alto vacío para evitar la presencia de moléculas adsorbidas en la superficie que pudieran llevar a una lectura errónea. La determinación del área superficial a partir del método desarrollado por S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller (área BET) se basa en que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. La curva de distribución de diámetros de poro (d_p) se obtiene a partir del método propuesto por Barret, Joyner y Halenda (método BJH). En la grafica de distribución de diámetro de poro, la ordenada es la derivada de la variación del volumen de poro (V_p) respecto del logaritmo del diámetro promedio de poro, contra el diámetro de poro medido en Å.

2.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA-DTA)

La evolución termoquímica de los precursores sin calcinar de los diferentes óxidos simples y mixtos fue analizada por medio de un análisis termogravimétrico (DTA, por sus siglas en Ingles) y un análisis térmico diferencial (TGA, por sus siglas en Ingles); se determinaron en un instrumento Netzsch Thermische Analyse, STA 409 EP; con una balanza termogravimétrica y se operó bajo atmósfera estática de aire, cubriendo el intervalo desde temperatura ambiente

hasta 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se analizaron muestras de aproximadamente 50 mg \pm 5% de soporte seco.

2.3.3 Difracción de Rayos X (DR-X)

Los sólidos de óxidos simples de Al_2O_3 y ZrO_2 así como de los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se calcinaron a 500 °C, 700 °C y 900 °C y analizaron por Difracción de Rayos X, I en un equipo D-500 Siemens Instruments que utiliza radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm) con un filtro de Níquel. Las condiciones de operación del equipo son: voltaje de 35 KV, 20 mA con una velocidad de barrido de 0.01°.

La rampa de temperatura, de los óxidos mixtos empleada fue la siguiente:

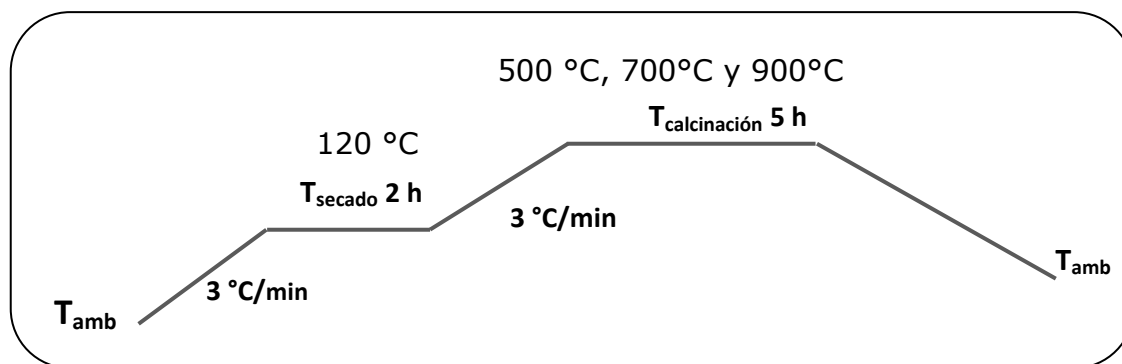


Figura 2.7 Rampa de calcinación de utilizada para observar la evolución térmica de los óxidos mixtos.

2.3.4 Espectrofotometría de Reflectancia Difusa (UV-vis)

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras de los soportes los catalizadores monometálicos y los catalizadores bimetálicos se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-vis lamda 35 Perkin Elmer, provisto con una esfera de reflectancia difusa para análisis de polvos. Se analizo de 200-1000 nm (región ultravioleta y visible) con una previa calibración con MgO_3 (100% de reflectancia) con la finalidad de obtener las señales correspondientes y llevar a cabo su análisis cualitativo y cuantitativo. Al incidir luz sobre una superficie sólida o una frontera de fases, la fracción de la misma que se refleja puede hacerlo de dos formas: por reflectividad y por reflectancia. La primera se refiere a la reflexión tipo espejo, es decir, la intensidad con que refleja la luz en función del Angulo en que esta incide. La segunda es la capacidad de una superficie difundir en todas direcciones la luz que recibe. Para medir estudiar un material en forma de polvo, se mide su

reflectancia con respecto a un patrón la cual difunde un gran porcentaje de la luz que recibe.

2.3.5 Espectroscopia de Infrarrojo para la termodesorción de piridina (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo de piridina a diferentes temperaturas de desorción se llevó a cabo en un espectrofotómetro Nicolet 560 Magna. Se manufacturaron pastillas de 20 a 30 mg de los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ de la serie AZA` s calcinados a 500 °C. Estos sólidos se instalaron en un porta-muestras de vidrio, el cual fue montado en una celda de vidrio Pyrex con ventanas de CaF_2 en alineación con el haz. Se realizó un pre-tratamiento a 400 °C a vacío (1×10^{-6} Torr) para eliminar la humedad de la muestra por desorción. La conexión de la celda a la extracción por vacío cerró y se absorbió piridina sobre la muestra, la cual se lleva a cabo a 50 °C. Se rompe dentro del sistema un capilar de vidrio conteniendo a la piridina, para después eliminar el exceso de piridina abriendo de nuevo la conexión de extracción por vacío. Una vez estabilizado el sistema se procede al barrido en la región del infrarrojo para obtener los espectros de adsorción de piridina y observar las bandas en los números de onda característicos para la interacción de la piridina adsorbida en sitios Lewis (1450, 1575, 1605 cm^{-1}), Brønsted (1545 y 1636 cm^{-1}) y Lewis+Brønsted (1490 cm^{-1}).

Los espectros de adsorción de piridina se obtuvieron a 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 y 380 °C para observar la distribución de fuerza ácida. Mediante este análisis se determinó el tipo de acidez (Lewis y Brønsted) en la superficie de los óxidos mixtos, y en concreto determinar si la adición de los cationes Al^{3+} genera acidez Brønsted ([Apéndice G](#)).

2.4 CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

2.4.1 Espectroscopía Raman

La técnica de espectroscopía Raman permite determinar los enlaces activos correspondiente a la interacción metal-oxígeno con lo que se es posible determinar las estructuras de las especies de W-O y Ni-O presentes en los soportes impregnados. Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente con una frecuencia del láser intermitente de 514.5 nm de Ar (Lexer Laser), con una potencia de 10 mW en el intervalo de 10 a 1600 cm^{-1} y resolución de 1 cm^{-1} . El equipo usado fue un T64000 triple monochromator (Jobin-Yvon-Horiba) con un microscopio Olympus con lente de 100 y 10 acumulaciones por cada 60 segundos. La descomposición Gaussiana de los espectros se realizó con un software PeakFit v4. Para obtener un espectro se realizaron pastillas de las muestras y varias

corridas en el intervalo (300-1500 cm^{-1}) requerido para verificar que no haya cambios producidos por el haz incidente en la muestra.

2.4.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Para obtener información relativa de la interacción entre las distintas especies presentes. Se utilizó un equipo TPR (marca ISRI RIG-100) equipado con un detector de conductividad térmica ([Apéndice I](#)). Las pruebas de reducción se realizaron 100 mg \pm 10 % de muestra contenida en un reactor de cuarzo (ver Apéndice J) desde temperatura ambiente hasta 900 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} y un flujo de 60 ml min^{-1} de una mezcla de 10 % de H_2/Ar (INFRA). Esta técnica permite además de conocer el número de especies y su cantidad como función del consumo de hidrogeno.

Para el análisis de los resultados se recurrió al programa PeakFit v4 y OriginPro 8 v6.

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT. Posteriormente se caracterizaron los soportes, con fisisorción de N₂, Análisis Termogravimétrico, Difracción de Rayos X, Reflectancia Difusa Uv-vis y Termodesorción de Piridina. Con base en los resultados de actividad se seleccionaron los catalizadores soportados en los óxidos mixtos Al₂O₃-ZrO₂ preparados con NH₃ (serie AZA's) y se caracterizaron mediante Reflectancia Difusa Uv-vis, Espectroscopia Raman y Reducción a Temperatura Programada, estos resultados se correlacionaron con los obtenidos de actividad.

3.1 EVALUACIÓN CATALÍTICA

3.1.1 Actividad

Los resultados de actividad de los catalizadores soportados en Al₂O₃ y ZrO₂, en la desaparición de 4,6-DMDBT se muestran en la [tabla 3.1](#); estas fueron obtenidas en un reactor batch ([sección 2.2](#)) y cuantificada ([sección 2.2.1](#)) con cromatografía de gases, la reacciones se llevaron en régimen cinético ($d_{partícula} = 0.177-0.149$ mm) y (velocidad de agitación = 1200 rpm) según lo reportado por ^[58] *Guevara, 1999*.

Tabla 3.1 Resultado de actividad para los catalizadores de referencia.

Catalizador	Velocidad de Reacción *10 ⁸ (mol/ g _{cat} s)
NiW/Al ₂ O ₃	6.30
NiW/ZrO ₂	3.02

Los valores de velocidad de reacción por gramo de catalizador, para los catalizadores NiW soportados en óxidos simples Al_2O_3 y ZrO_2 , coinciden con lo reportado para estos sistemas [30, 59].

En la figura 3.1 se presentan los resultados de velocidad de reacción inicial en la desaparición de 4,6-DMDBT, para los catalizadores NiW soportados en óxidos mixtos de Al_2O_3 - ZrO_2 preparados con HNO_3 , NH_4OH y CH_3COOH como aditivos, en función del contenido de ZrO_2 en el soporte, para las tres series de materiales sintetizados en este trabajo.

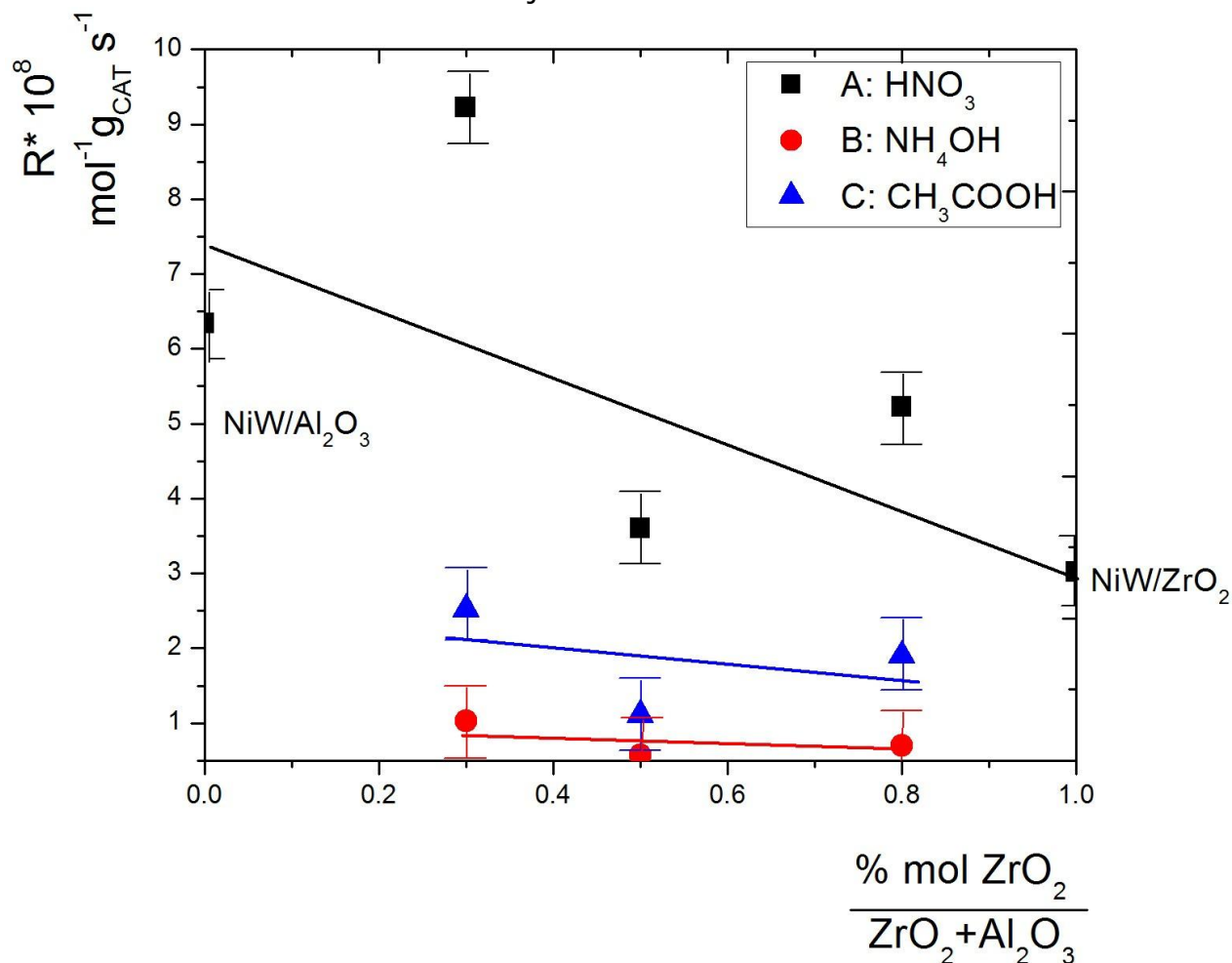


Figura 3.1 Velocidades de reacción de los catalizadores NiW soportados en Al_2O_3 - ZrO_2 , para A) HNO_3 , B) NH_4OH y C) CH_3COOH vs la composición del soporte (fracción mol de ZrO_2).

Los resultados de los catalizadores NiW soportados en Al_2O_3 - ZrO_2 preparados con NH_4OH serie AZB's, mostraron la más baja actividad de todas las series, figura 3.1. Además, la serie de catalizadores soportados en Al_2O_3 - ZrO_2 preparados con CH_3COOH serie AZC's, tienen una velocidad de reacción inicial ca. de 2.3×10^{-8} mol / g_{CAT} s; siendo el catalizador NiW/ Al_2O_3 (catalizador de referencia) 3 veces más activo que las dos series de catalizadores.

Por otra parte la serie de catalizadores NiW soportados en AZA's presentaron en promedio velocidades de reacción iniciales ca. de 6.1×10^{-8} mol /g_{CAT} s. Esta serie de catalizadores, presentaron un máximo en los resultados de evaluación catalítica, correspondiente al catalizador NiW/AZ3A siendo 31% más activo que el catalizador NiW/Al₂O₃.

Las tres series presentan un mínimo en la velocidad de reacción inicial para los catalizadores de NiW soportados en AZ5's (0.5 fracción mol de ZrO₂), posiblemente debido a que el soporte a esta composición presentan áreas superficiales grandes respecto a las otras dos composiciones y además la densidad de impregnación, es de 20 % peso, la cantidad de metal por nm² de superficie es menor. La buena dispersión de especies de WO_x no es solo función de la cantidad de superficie disponible sino del balance global de cargas ^[60]. Existen trabajos previos de óxidos mixtos de Al₂O₃-ZrO₂ preparados por el método sol gel los cuales reportan puntos de carga cero (PCC). ^[61] *Domínguez et al., 2000* reportaron que al aumentar la cantidad de ZrO₂ el PCC disminuye mientras que al incrementar la cantidad de Al₂O₃ el PCC se aumenta y se acerca al del óxido simple Al₂O₃, siendo estas series más activas. En nuestro caso, el pH de impregnación de ambas sales es pH=4 teniendo mayoritariamente cargas negativas generando una menor repulsión electrostática entre la superficie y los iones de la sal de W ^[29] para la serie de catalizadores AZ3's más activos que las otras dos composiciones AZ5's y AZ8's.

Por otra parte, los catalizadores NiW soportados en la serie AZB's seguidos en menor actividad catalítica. Debido a que durante la síntesis, específicamente la reacción de condensación, se encuentra preferencialmente dirigidas hacia las cadenas inorgánicas. Como resultado, se obtienen polímeros extendidos poco ramificados ^[13] prueba de ello son los resultados de fisisorción (*ver sección 3.2.1*) mostrando para las series AZB's y AZC's diámetros promedio d_p menores a 20 Å, según la clasificación de la IUPAC son sistemas microporosos, y la disponibilidad del poro para la difusión del reactivo es baja ^[11] y mientras que para los preparados con C) CH₃COOH la áreas van entre 350-580 m² gr⁻¹, en estas reacciones de complejación un papel importante de la síntesis, es el secado, en esta etapa la eliminación del solvente es necesaria para la obtención de una red tridimensional que forma el sólido.

Por lo anterior, la caracterización de los catalizadores se desarrolló hacia los soportados en Al₂O₃-ZrO₂ preparados con A)HNO₃ (NiW soportados en AZA's) para su posterior correlación con los resultados de actividad.

3.1.2 Rendimiento y Selectividad

En las figura 3.2, 3.3 y 3.4 se muestran los resultados de rendimiento de los catalizadores de NiW/AZ3A, NiW/AZ5A y NiW/AZ8A, respectivamente. Los productos generados de la HDS de 4,6-DMDBT para las dos rutas, son presentados en la figura 2.6 (página 37).

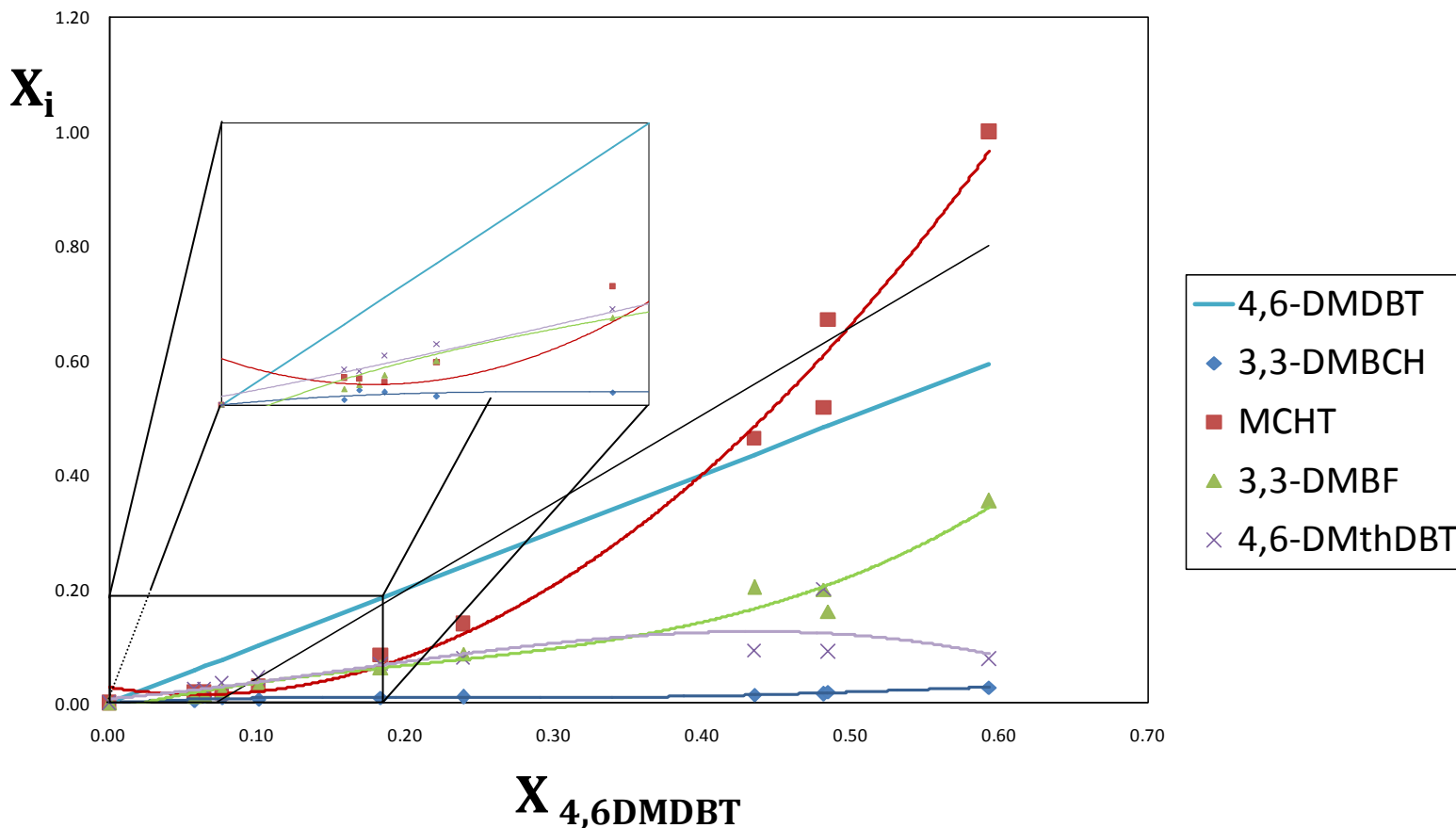


Figura 3.2 Resultados de Rendimiento para el catalizador NiW/AZ3A.

La figura 3.2 muestra el catalizador de NiW soportado AZ3A (NiW/AZ3A). Para conversiones cercanas a cero se presentó preponderantemente la formación de 4,6-DMthDBT y cercano al 20 % de conversión, se forma mayoritariamente el MCHT; esto quiere decir que la disminución de 4,6-DMthDBT da paso a la formación de MCHT, por otra parte a conversiones medias entre 20-50 % la ruta de DSD se favorece mayoritariamente a la ruta de HID, debido a que se formó 3,3-DMBF creciendo por encima del hidointermediario 4,6-DMthDBT. Finalmente, para conversiones mayores del 50% la formación del MCHT y 3,3-DMBF consumen el reactivo 4,6-DMBT, también se observa un ligero incremento en el

producto 3,3-DMBCH producto generado a partir del hidrointermediario 4,6-DMphDBT muy inestable y no observable dentro del análisis cromatográfico.

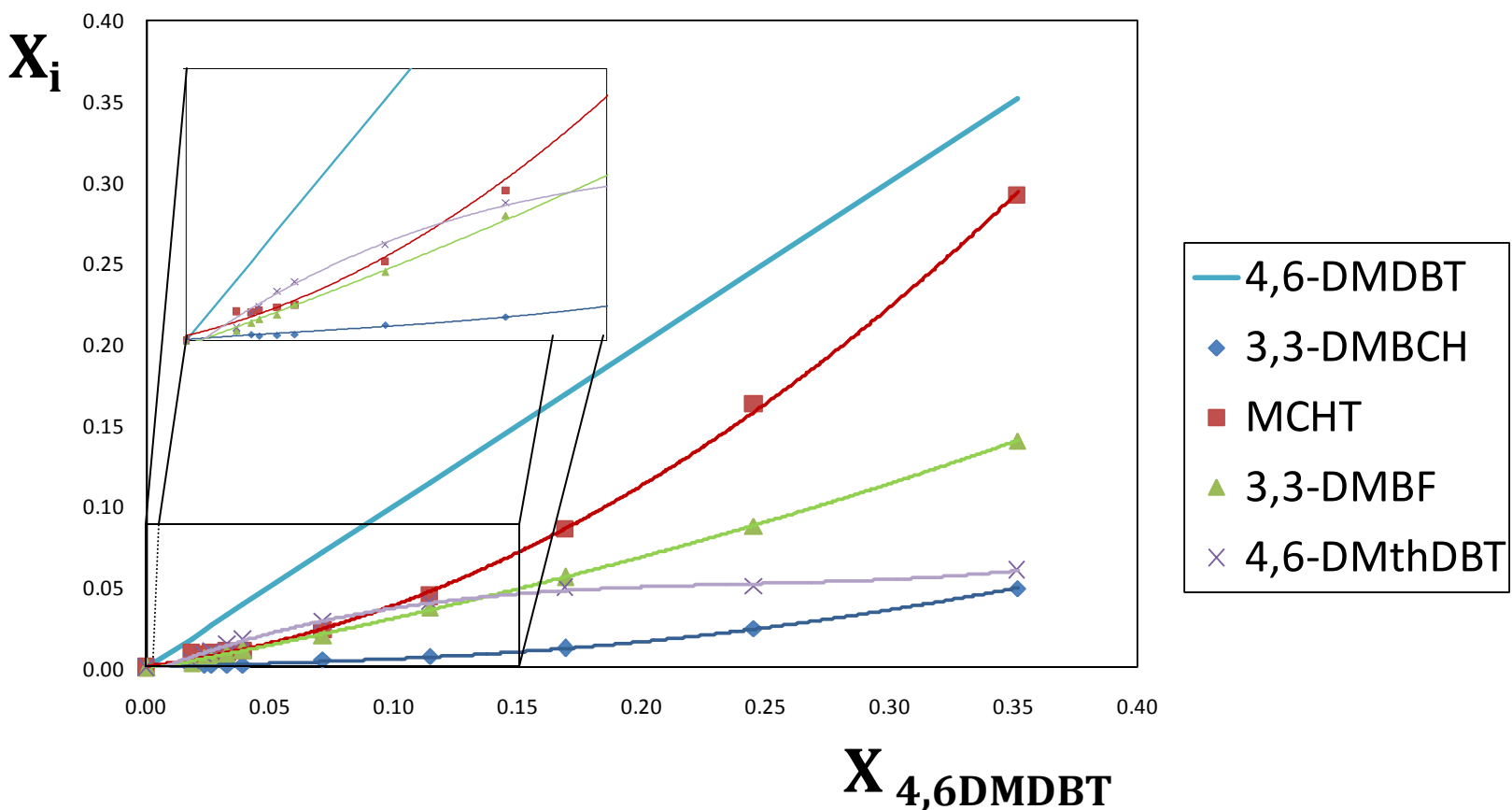


Figura 3.3 Resultados de Rendimiento para el catalizador NiW/AZ5

La figura 3.3 muestra el catalizador de NiW soportado AZ5A (NiW/AZ5A) para conversiones cercanas a cero se presentó preponderantemente la formación de 4,6-DMthDBT y cercano al 15 % de conversión la formación del MCHT esto quiere decir que la disminución de 4,6-DMthDBT da paso a la formación de MCHT, por otra parte, a conversiones medias entre 15-25 % la ruta de DSD se favorece mayoritariamente a la HID debido a que se formó de MCHT. Finalmente para conversiones mayores del 25 % la formación del MCHT se incrementa más que el producto 3,3-DMBF, 3,3-DMBCH y 4,6-DMthDBT favoreciendo la ruta de HID para este catalizador.

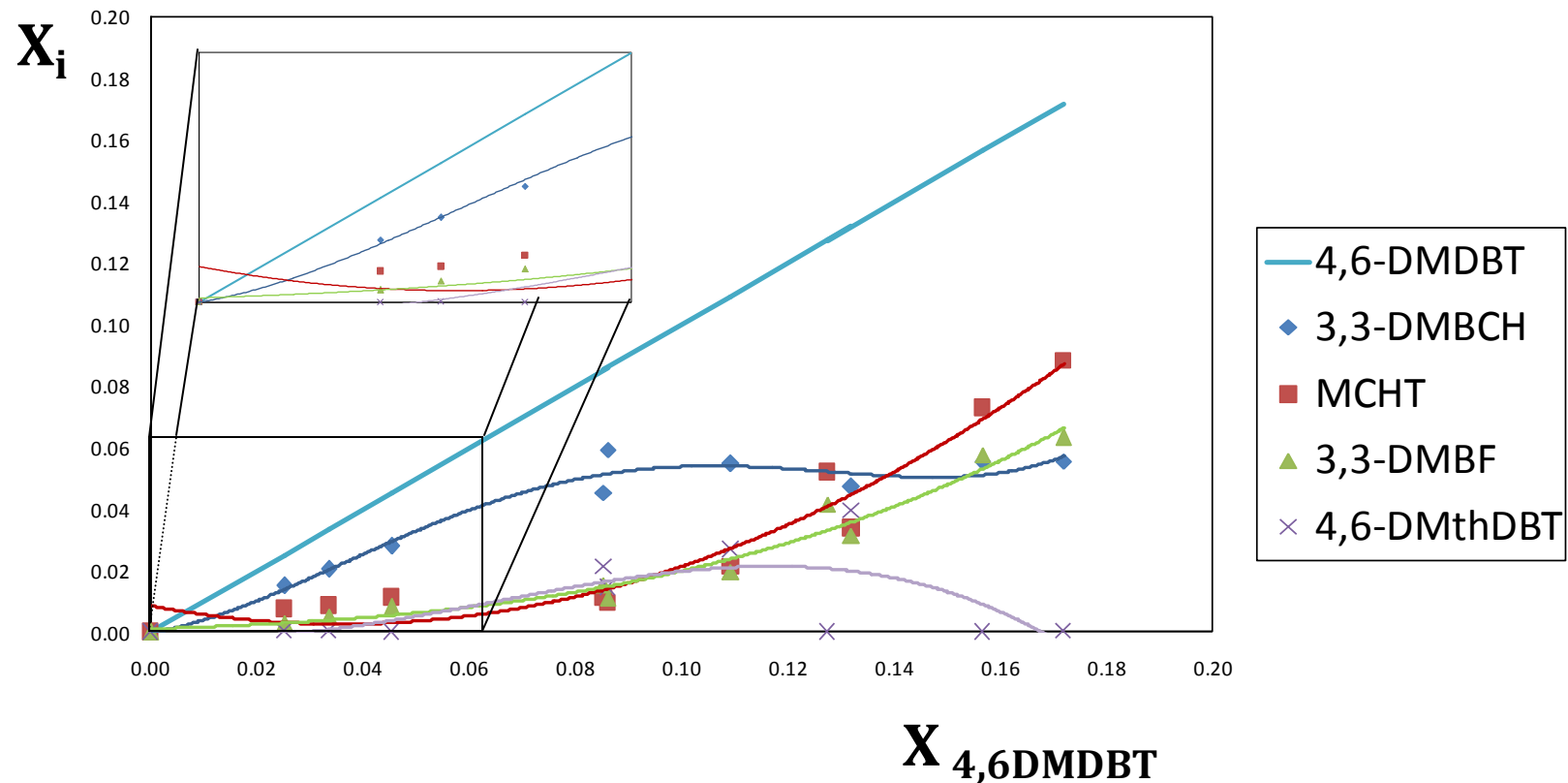


Figura 3.4 Resultados de Rendimiento para el catalizador NiW/AZ8A.

La figura 3.4 muestra el catalizador de NiW soportado AZ8A (NiW/AZ8A) para conversiones cercanas a cero se presentó preponderantemente la formación de 3,3-DMBCH cercano al 6 %, por otra parte, a conversiones medias entre 6-14 % se favorece mayoritariamente la ruta de HID debido al crecimiento del producto MCHT. Finalmente para conversiones mayores del 14 % decrece el comportamiento de 3,3-DMBCH así como el 4,6-DMthDBT, dando paso a la formación de DSD con el crecimiento en la formación del 3,3-DMBF.

Los resultados de rendimiento de los catalizadores NiW/AZA's para rendimientos cercanos a cero, forman el hidrointermediario 4,6-DMthDBT, dando paso a la formación del MCHT para rendimiento mayores, siendo esta serie de catalizadores con altas capacidades hidrogenantes. Por otra parte los resultados de Rendimiento de los catalizadores soportados en la serie AZA's, se calcularon de la siguiente manera:

$$X_i = \frac{\sum \text{Productos}}{\sum \text{Productos} + \text{Reactivo}}$$

Ecuación 3.1

En la [tabla 3.2](#) se muestran los valores de selectividad y capacidad hidrogenante de cada uno de los catalizadores sintetizados en este trabajo a una iso-conversión de 10 % para poder comparar cada uno.

Tabla 3.2 Relaciones de selectividades y capacidad Hidrogenante de las reacciones al 10% de conversión.

Catalizador	HDS %	HID %	C _H
NiW/Al ₂ O ₃	19	81	4.2
NiW/AZ3A	20	80	4.0
NiW/AZ5A	18	82	4.5
NiW/AZ8A	16	84	5.2
NiW/ZrO ₂	15	85	5.6

La capacidad hidrogenante se define como la cantidad formada de 3,3-DMBCH entre la cantidad formada de 3,3-DMCHB. Ésta relación se utiliza para conocer la capacidad que tiene el catalizador para hidrogenar el segundo anillo de la molécula modelo de 4,6-DMDBT. La ecuación es la siguiente:

$$C_H = \frac{HID}{DSD}$$

Ecuación 3.2

Los resultados de la [tabla 3.2](#), muestran los resultados de selectividad. Los Catalizadores NiW/AZA's con mayor contenido de Al₂O₃ tienden hacia la ruta de DSD, formando mayoritariamente el producto 3,3-DMBF (*catalizador NiW/AZ3A*) promoviendo la formación de la fase activa NiWS.

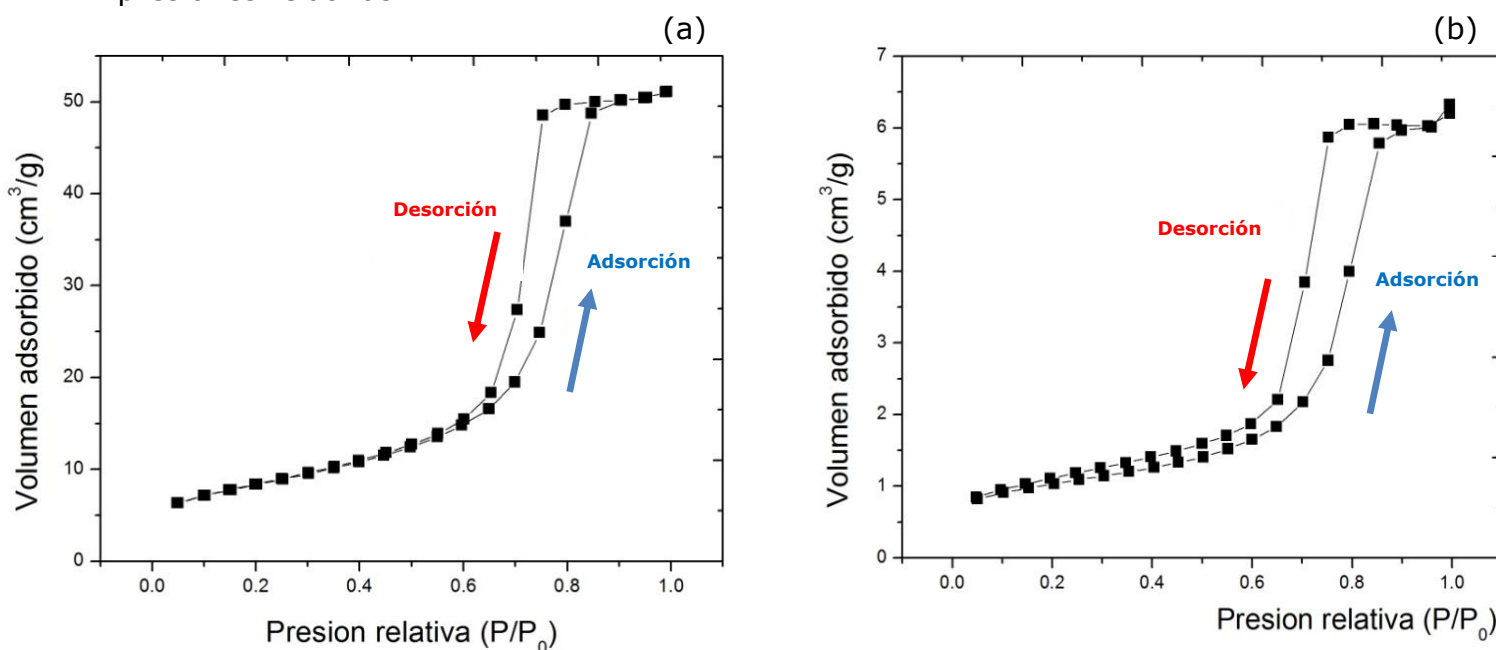
Por otra parte, los catalizadores con mayor contenido de ZrO₂ tienden mayoritariamente más hacia la ruta de HID, formando en mayor cantidad el producto MCHT siendo más hidrogenantes (*catalizador NiW/AZ8A*) promoviendo la formación de la fase activa WS₂.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

Con vías de explicar los resultados obtenidos de evaluación catalítica presentados en la [sección 3.1.1](#); se caracterizaron los soportes para correlacionarlos con los resultados de estructura y propiedades texturales de los soportes sintetizados en este trabajo.

3.2.1 Fisorción de Nitrógeno

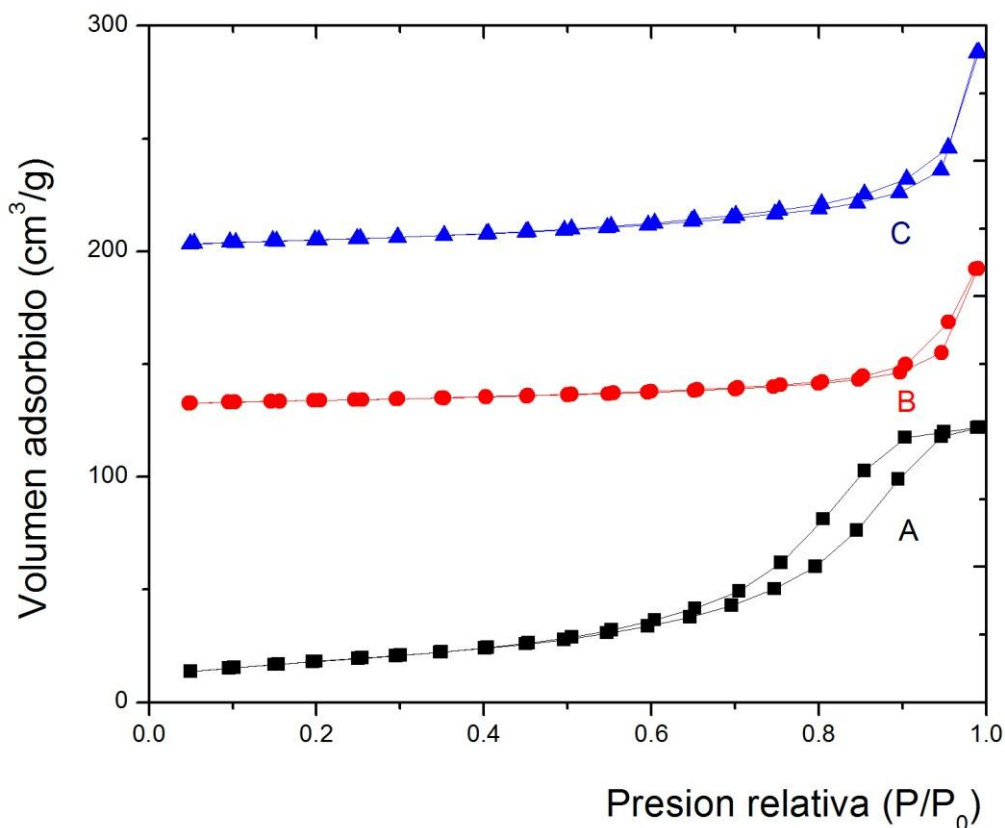
En las [figuras 3.6 \(a\) y \(b\)](#) se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, de los óxidos simples de Al_2O_3 y ZrO_2 , en todo el rango de presiones relativas.



Figuras 3.6 Isotermas de adsorción y desorción para los óxidos simples de referencia: (a) Al_2O_3 y (b) ZrO_2 .

Las isotermas de adsorción-desorción de los óxidos simples de Al_2O_3 y ZrO_2 presentan isotermas tipo IV, asociadas con la adsorción multicapas donde la zona de presiones baja a intermedias, comienza la condensación capilar presentes en sólidos mesoporosos caracterizados por ciclos de histéresis. La curva de histéresis en la [figura 3.6](#) es del tipo A, la cual está asociada a los tipos de poro cilíndrico presentados en la [figura 3.10](#). Cabe destacar que la cantidad de volumen de N_2 adsorbido (cm^3/g) para la Al_2O_3 es mayor que para la ZrO_2 resultando en un mayor V_p y una área BET mayor ([tabla 3.4](#)).

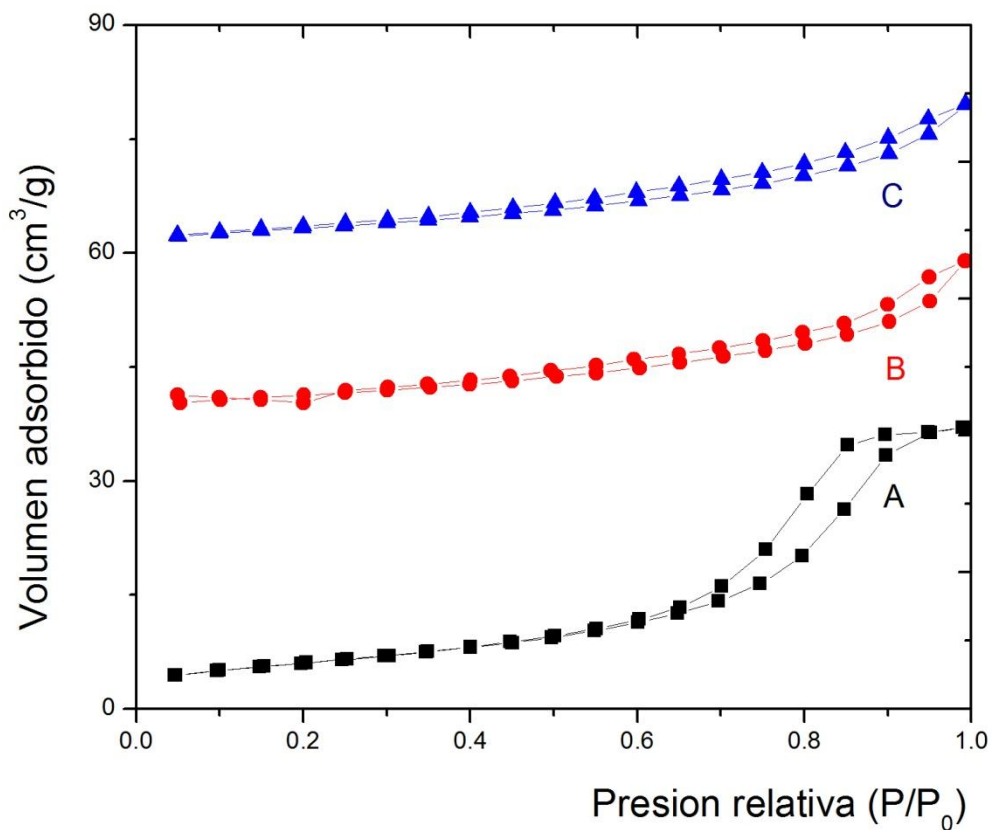
En las figuras 3.7 a, b y c se muestran las isothermas de adsorción-desorción para la serie de óxidos mixtos de de composición = 0.3 (AZ3's).



Figuras 3.7 Isothermas de adsorción y desorción para los óxidos simples de mixtos AZ3's : (a) AZ3A, (b) AZ3B, (c) AZ3C.

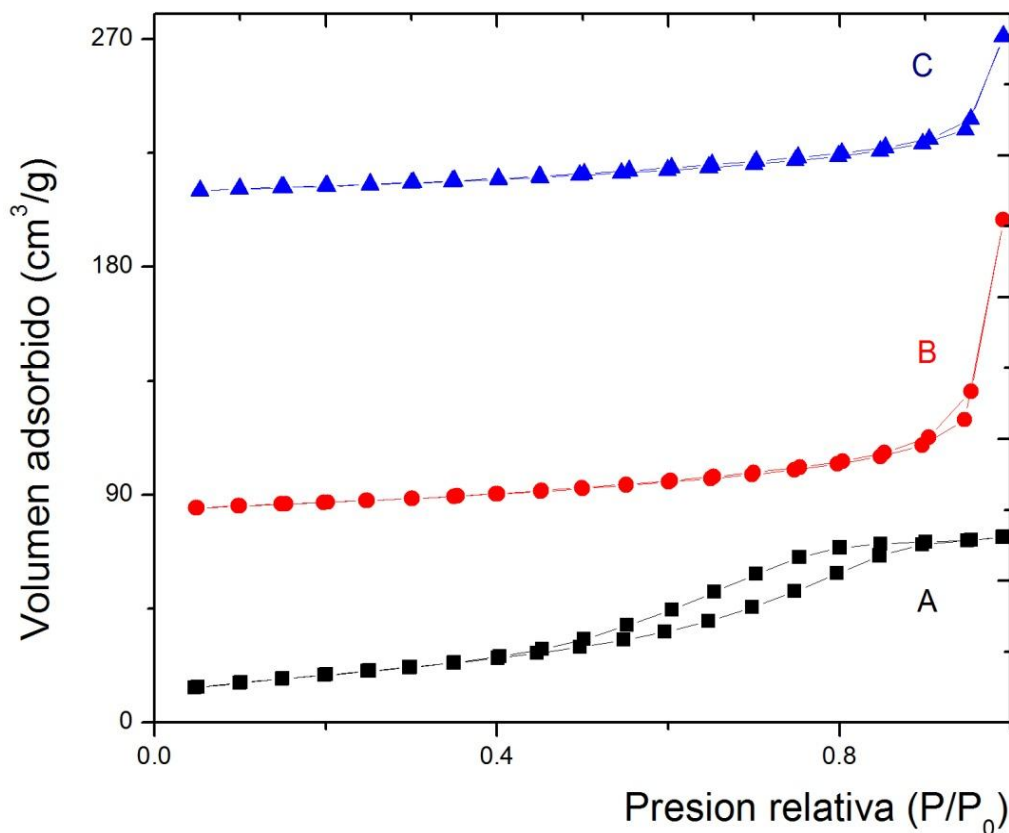
Para los soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ de 30 % de ZrO_2 , se observaron diferencias sustanciales en las isothermas de adsorción-desorción. Para el soporte sintetizado con HNO_3 (AZ3A) se observa una isoterma tipo IV correspondientes a sólidos mesoporosos (Apéndice D) con ciclos de histéresis asociado a histéresis tipo A atribuido a poros cilíndricos. Por otra parte, los soportes sintetizados con NH_4OH (AZ3B) y CH_3COOH (AZ3C) se observaron isothermas de adsorción tipo III estas se presentan cuando la interacción adsorbato adsorbente es débil, menor que la existente entre las moléculas de adsorbato. Para las curvas de histéresis de AZ3B y AZ3C presentan histéresis tipo C asociada a los poros tipo cuña presentados en la figura 3.10.

Al modificar la composición del soporte (figura 3.8, 3.9) se observó un comportamiento análogo, como resultado del aditivo de síntesis durante la preparación como se muestra en las isothermas de adsorción-desorción para la serie de óxidos mixtos de de composición = 0.5 (AZ5's).



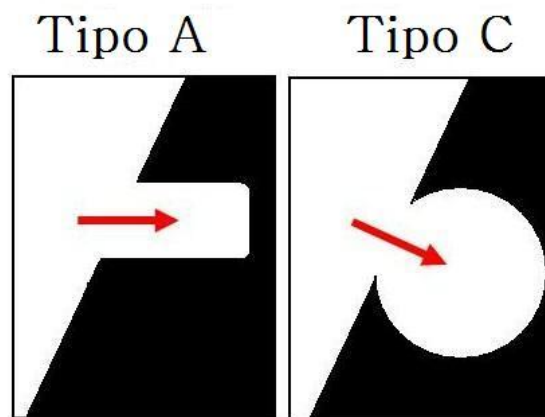
Figuras 3.8 Isothermas de adsorción y desorción para los óxidos simples de mixtos AZ5's : (a) AZ5A, (b) AZ5B, (c) AZ5C.

En la figura 3.9 a, b y c se muestra las isothermas de adsorción-desorción para la serie de óxidos mixtos de de composición = 0.8 (AZ8's).



Figuras 3.9 Isothermas de adsorción y desorción para los óxidos simples de mixtos AZ8's : (a) AZ8A, (b) AZ8B, (c) AZ8C.

En resumen, el tipo de curvas de las isothermas de adsorción de la serie AZA's son del tipo **II**, según la clasificación de la IUPAC, (Apéndice C) de Boehr (Manual Quantacrome®) ha identificado 5 tipos de curvas de histéresis, correlacionándolas con la forma de los poros de cada material. Para las isothermas de la serie AZA's se muestran isothermas del tipo A atribuidos a poros tipo cilindro. Por otra parte, las isothermas de las series AZB's y AZC's son del tipo III que se presentan cuando la interacción adsorbato adsorbente es débil, con curvas de histéresis del tipo C correspondiente a poros tipo cuña como lo muestra la figura 3.10.



Figuras 3.10 tipo de poro asociado a las curvas de histéresis del Tipo A y C, respectivamente. Adaptado de boehr (Manual Quantacrome®)

En la [tabla 3.3](#) se muestra un resumen de los resultados obtenidos con la técnica de fisisorción de N₂.

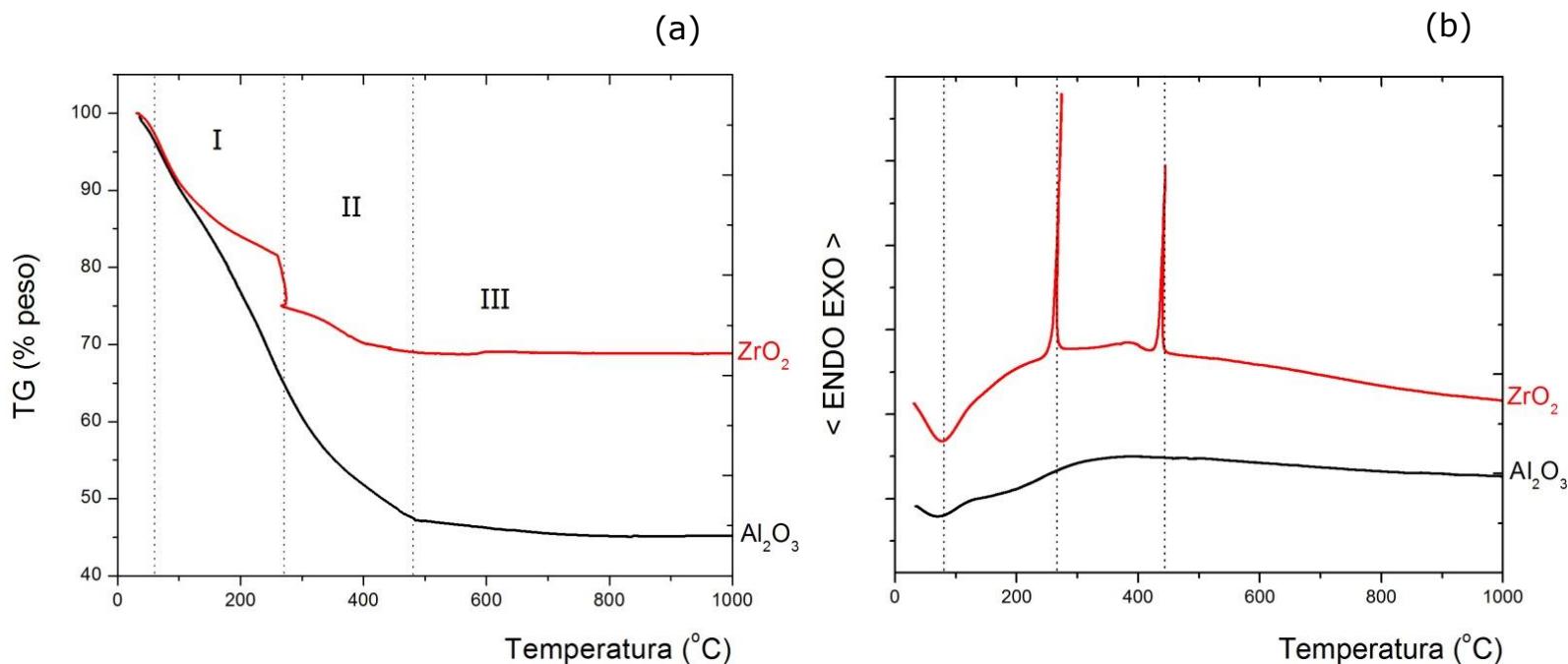
Tabla 3.3 Propiedades texturales de los soportes sintetizados.

Material	Diámetro de poro (d _p) [Å] ± 3 %	Área BET ± 10 m ² g ⁻¹	V _p cm ³ g ⁻¹ ±5%
Al ₂ O ₃	47	273	0.75
AZ3A	60	243	0.71
AZ5A	61	278	0.72
AZ8A	28	190	0.29
AZ3B	17	284	1.73
AZ5B	19	329	0.76
AZ8B	17	317	1.22
AZ3C	21	364	1.99
AZ5C	17	581	1.17
AZ8C	19	359	2.07
ZrO ₂	47	43	0.12

La Al₂O₃ presenta áreas BET y volúmenes de poro cercano a los reportados en la literatura ^[14,54,61]. Por otra parte, la ZrO₂ presentó un volumen de poro de 0.12 cm³/g valor comúnmente reportado ^[61], además de una baja área superficial. Se puede apreciar que las características texturales de los soportes mixtos AZA's son muy similares. Todos los soportes AZA's presentan un diámetro de poro (d_p) que oscila entre el rango de los mesoporosos, por otra parte los AZB's y AZC's su diámetro de poro d_p están por debajo de 20 Å, por lo que están dentro de materiales microporosos con volúmenes de poro en promedio de ca. el doble con respecto a la Al₂O₃ ([Apéndice D](#)).

3.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA-DTA)

Los perfiles de TG-DTA para los óxidos simples de referencia se presentan en las figuras 3.13 a y b para los óxidos de Al_2O_3 y ZrO_2 , respectivamente.



Figuras 3.13 Curvas de TGA y DTA para los óxidos (a) Al_2O_3 y (b) ZrO_2 .

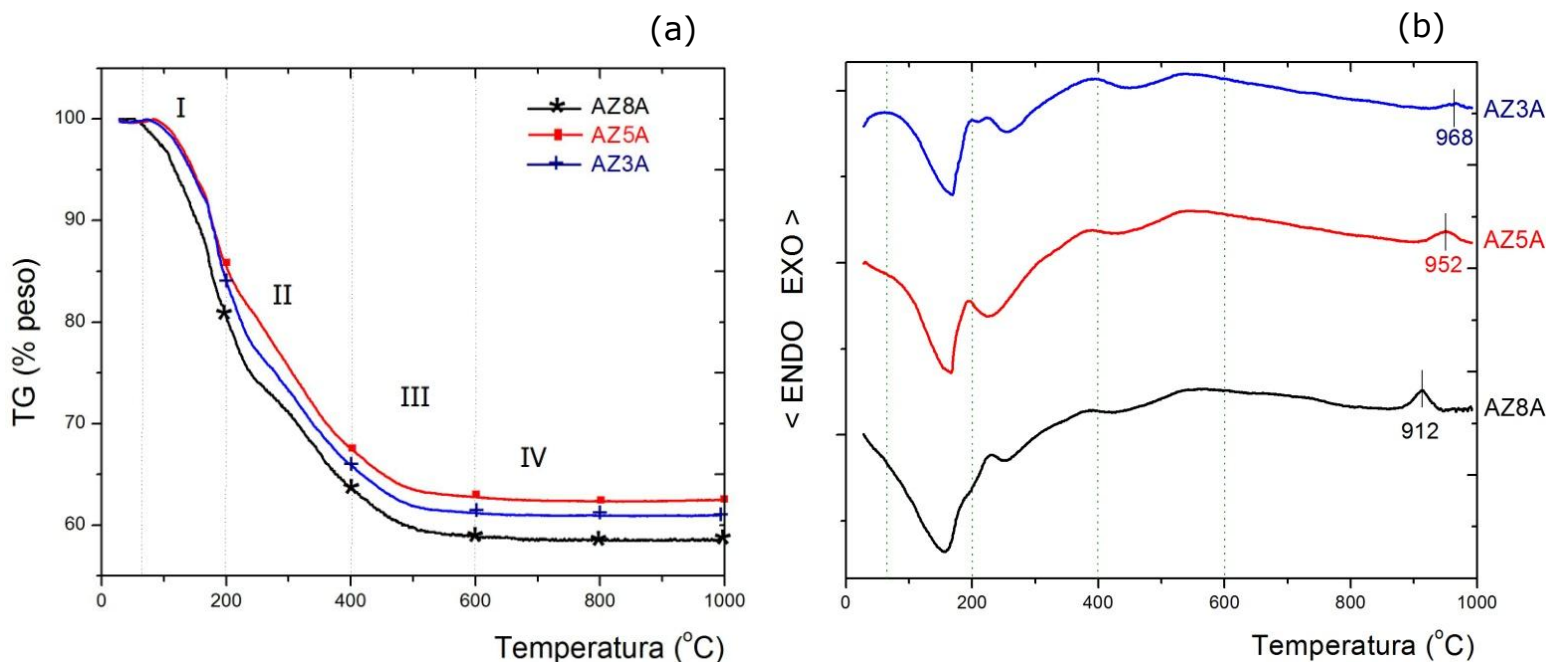
Estas curvas mostraron un proceso de descomposición experimental, pérdida de peso (TGA) asociada a un cambio de energía (DTA) ya sea endotérmico (ENDO) ó exotérmico (EXO) en tres posibles etapas:

- I. La primera zona de pérdida de peso va de 40-240 °C curva TGA, asociada en primera estancia a un cambio de energía tipo endo curva DTA, seguida de un incremento en la energía tipo exo figura 3.1 (b) debido a la eliminación de agua y alcohol adsorbidos físicamente en el sólido ^[14, 54].
- II. La segunda zona de pérdida de peso va de 240-440 °C curva TGA asociada a un cambio exo curva DTA figuras 3.13 (b), el óxido de ZrO_2 presenta un cambio de más energía que la Al_2O_3 a 240 °C asociado a la quema de material orgánico residual ó a la transformación de sólido amorfo a sólido cristalino de una de las fases ZrO_2 (sección 1.2.3), con una pérdida de peso del 30 % para la Al_2O_3 con respecto a la ZrO_2 siendo esta más estable térmicamente ^[22].

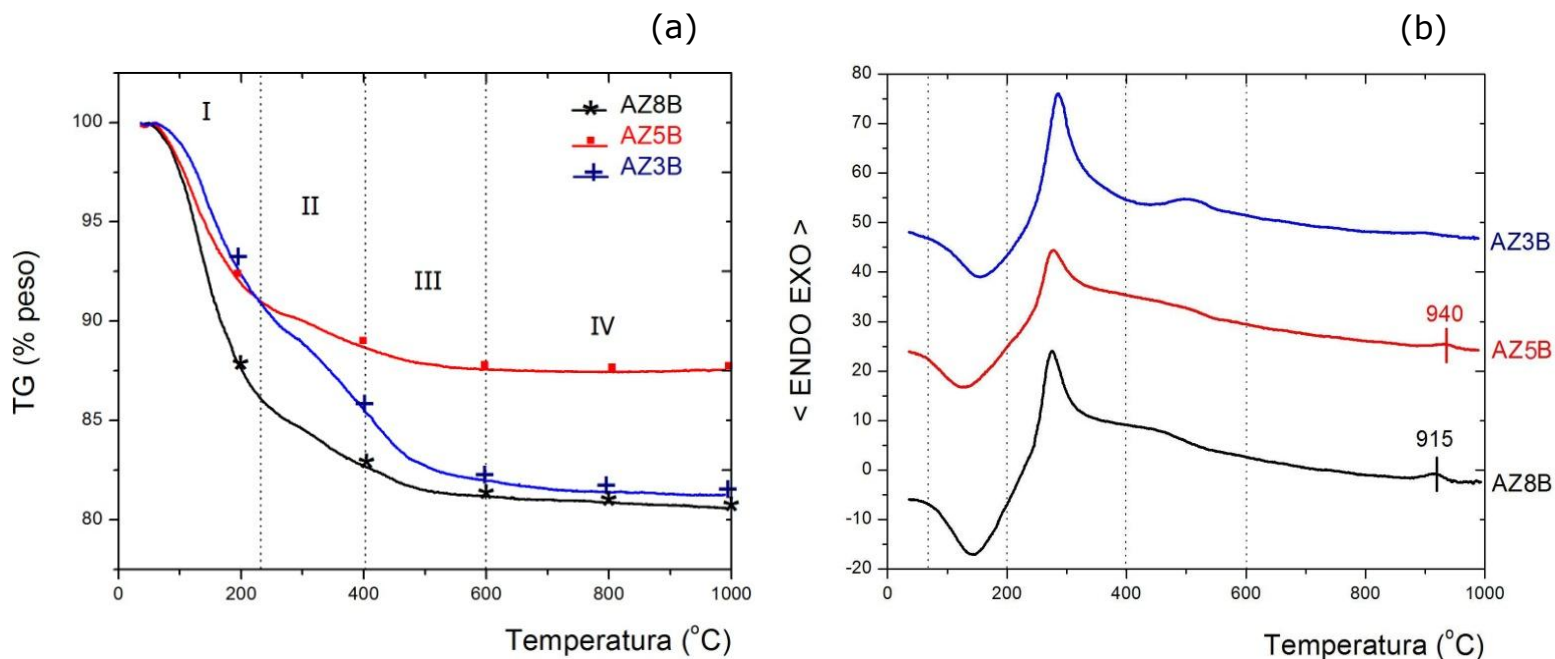
III. La tercera zona de pérdida de peso va de 440-680 °C en el cual se pierde un 31 y 55 % para ZrO_2 y Al_2O_3 total, respectivamente, para la curva TGA, esto asociado a un cambio endo asociada a la quema de material orgánico ocluidos en la matriz del oxido ^[14], curva DTA, mientras que a 440 °C la curva DTA, para el ZrO_2 muestra otro cambio exo de mayor intensidad al mostrado podría estar asociada a otra transformación de fase de la ZrO_2 ^[27].

En las figuras 3.14 a 3.16, se presentan los perfiles DTA-TGA para los diferente series AZ3A's, AZ5B's y AZC's se advierte una similitud con los perfiles obtenidos en estos óxidos mixtos excepto que se identifico una cuarta zona adicional atribuida a una pérdida de peso alrededor en 936 °C asociada:

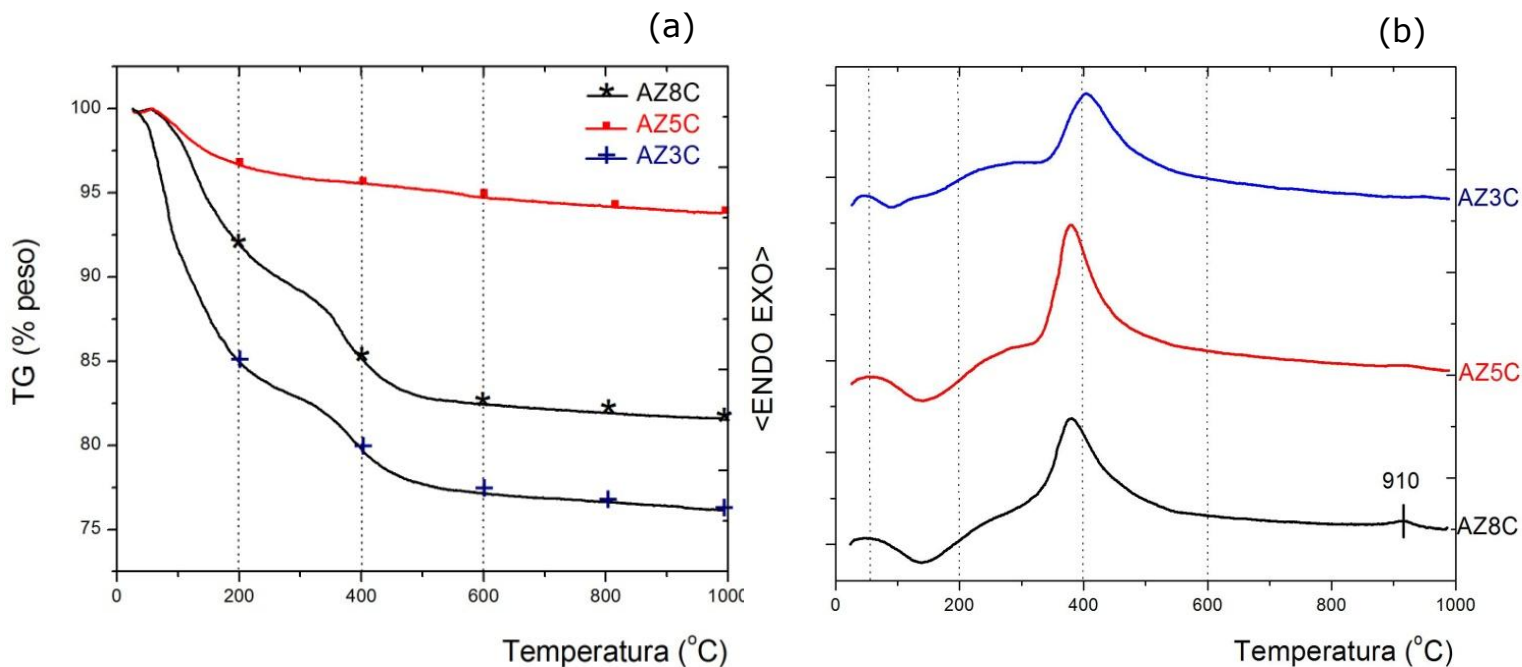
IV. La cuarta zona de pérdida de peso va de 910-960 °C, curva TGA asociada a un cambio exotérmico curva TGA está asociado al cambio de fase del zirconio en su fase Tetragonal (ver sección 3.2.3).



Figuras 3.14 Curvas de (a) TGA y (b) DTA para los óxidos de mixtos AZA's.



Figuras 3.15 Curvas de (a) TGA y (b) DTA para los óxidos de mixtos AZB's.



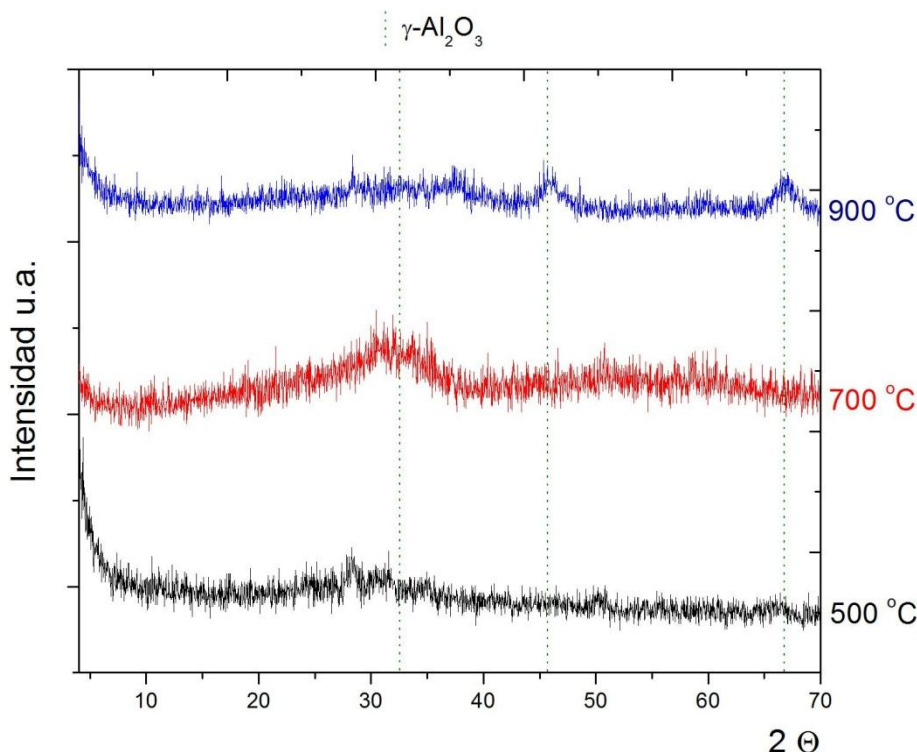
Figuras 3.16 Curvas de (a) TGA y (b) DTA para los óxidos de mixtos AZC's.

Cabe destacar que los óxidos mixtos de la serie AZ5's son los de menor pérdida de peso, independientemente del aditivo de síntesis que se empleó en su elaboración implicando que la composición de $x=0.5$ (fracción mol de ZrO_2), corresponde a los óxidos más estables térmicamente.

3.2.3 Difracción de Rayos X (DR-X)

La conformación de fases cristalinas de los óxidos simples Al_2O_3 y ZrO_2 así como de los óxidos mixtos AZ's, se caracterizaron mediante DR-X, después de ser calcinadas a 500 °C, 700 °C y 900 °C.

En la [figura 3.17](#) se presenta el difractograma de Rayos X obtenido de la muestra de óxido de aluminio a 500 °C, 700 °C y 900 °C, respectivamente.

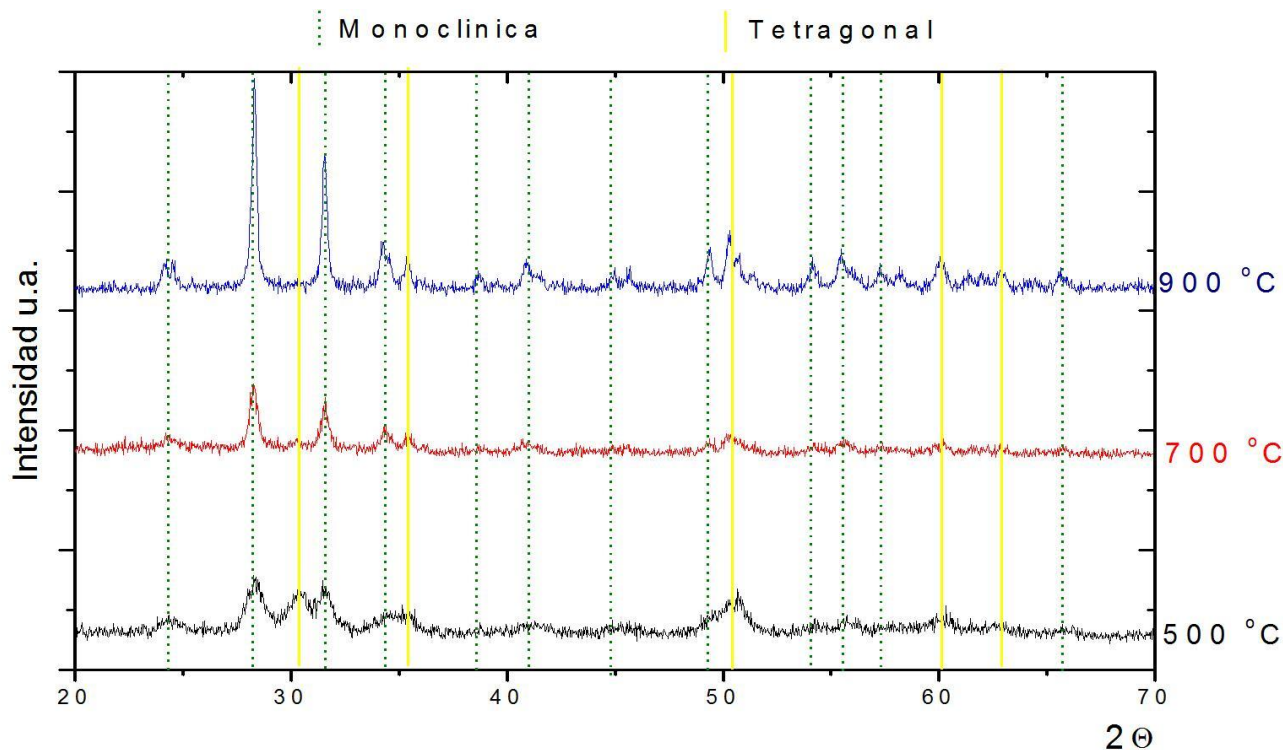


Figuras 3.17 Espectro de Difracción de Rayos X, para el óxido de Al_2O_3 calcinado a 500 °C, 700 °C y 900 °C, respectivamente.

En esta [figura 3.17](#) los difractogramas de la Al_2O_3 calcinada a 500 °C y 700 °C tienen cristales menores a 5 nm. Esto indica que se trató de materiales microcristalinos. Por otro lado para el difractograma del óxido calcinado a 900 °C se obtuvieron las distancias interplanares (d) para cada familia de planos asociada a (2 2 0) (4 0 0) y (4 4 0) identificados en 2θ . Los picos de difracción están 31.9, 45.9 y 60.9 grados ([figura 3.17](#)); comparados con la ficha (International Centre for Diffraction Data) ICDD 10-0425 del sistema cúbico correspondiente a la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ([Apéndice D](#)).

La fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene iones de O que forman una red hexagonal; 6 iones de Al colocados entre iones de O, con una ocupación de 2:3 ^[19] de la celda unitaria, con simetría cúbica.

En la [figura 3.18](#), se presentan los difractograma de Rayos X obtenidos de la muestra de óxido de zirconio calcinado a 500 °C, 700 °C y 900 °C, respectivamente.



Figuras 3.18 Espectro de Difracción de Rayos X, para el óxido de ZrO_2 a 500 °C, 700 °C y 900 °C, respectivamente.

La influencia en la modificación de la fase monoclinica más estable que la fase metaestable tetragonal evolucionó conforme se incrementó la temperatura de calcinación ([tabla 3.4](#)). Los cálculos partieron de una identificación en 2θ para posteriormente realizar una suma de intensidades para cada pico asociada a una cada fase ([cálculos en el Apéndice D](#)).

Tabla 3.4 Porcentaje de fases del oxido de ZrO_2 .

Temperatura [°C]	monoclinica [%]	tetragonal [%]
500	62	38
700	77	23
900	83	17

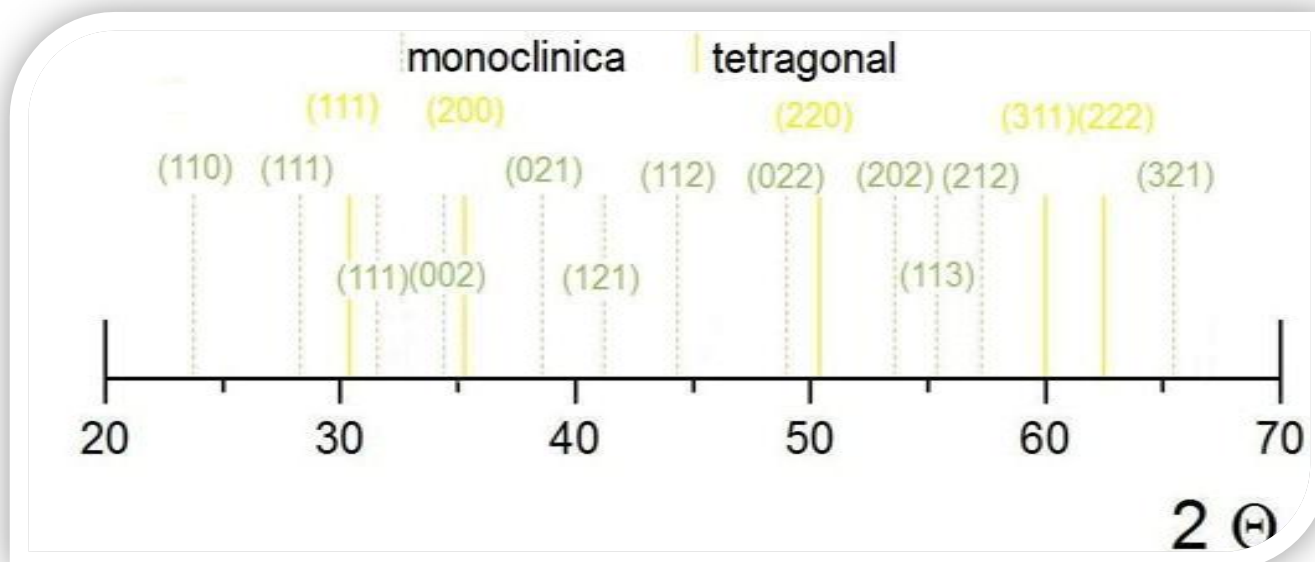


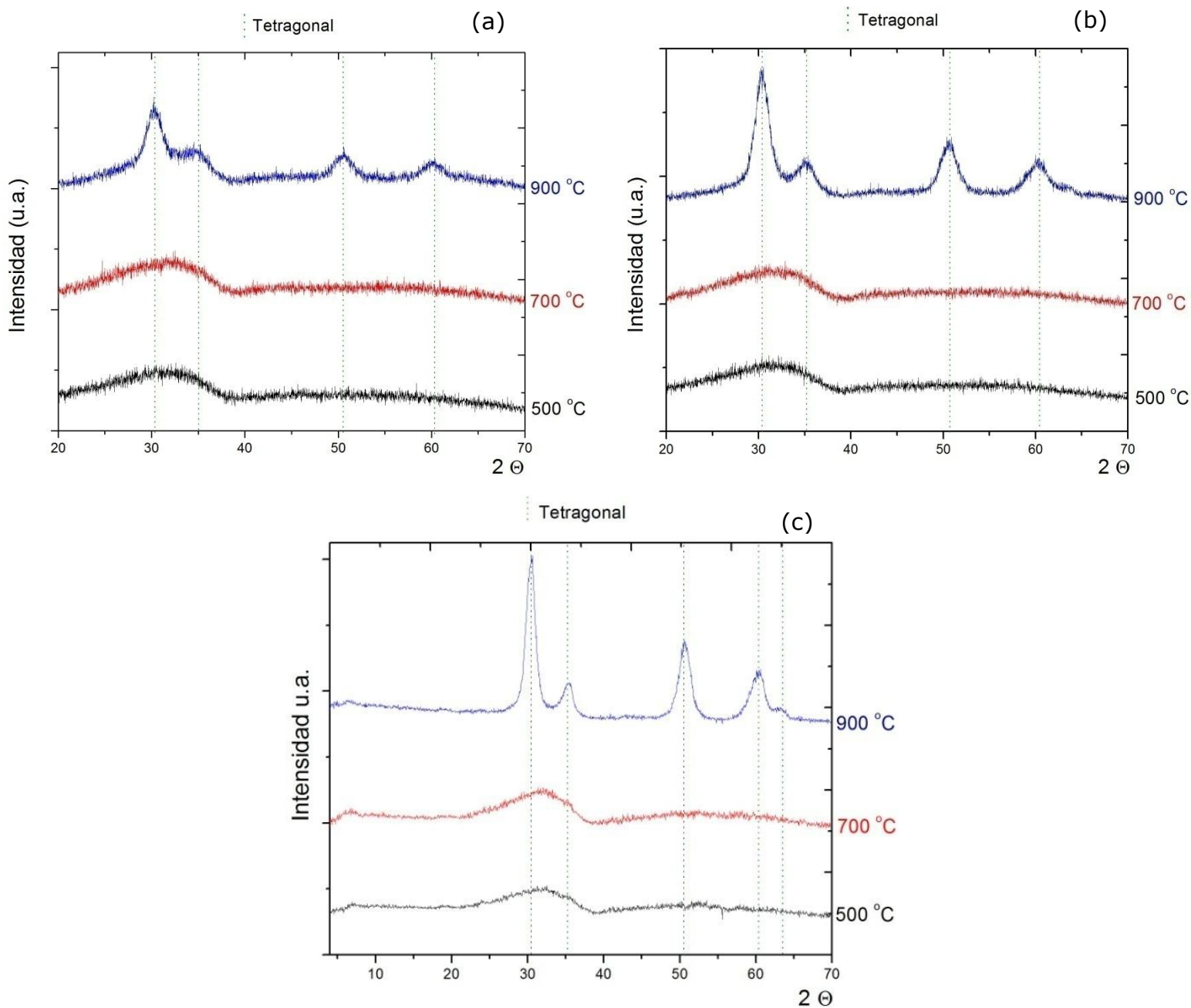
Figura 3.19 Índices de Miller (h,k,l), para el óxido de ZrO_2 .

Las distancias interplanares (d) calculadas con la ley de Bragg, se muestran en la [tabla 3.5](#). Para cada familia de planos designada por sus índices de Miller (h,k,l) se presentan en la [figura 3.19](#), comparadas con las fichas cristalográficas ICDD: 14-0534 y 24-1165, para la fase tetragonal y monoclínica, respectivamente.

Tabla 3.5 Distancias interplanares del óxido de ZrO_2 .

Índices Miller (h,k,l)	d [nm]
110	1.86
111	1.63
111	1.52
111	1.47
002	1.37
200	1.33
021	1.23
121	1.16
112	1.09
022	1.02
220	0.99
202	0.95
113	0.93
212	0.91
311	0.88
222	0.86
321	0.84

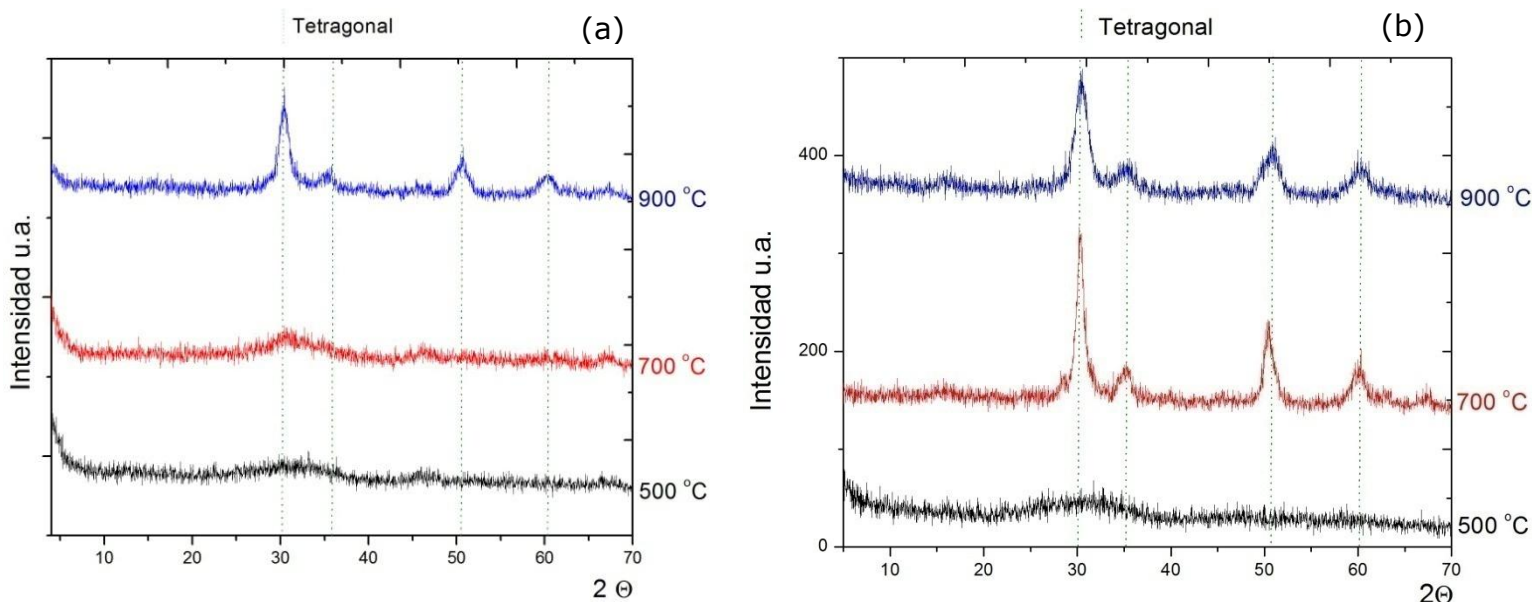
En las figuras 3.20 a, b y c, se presentan los difractogramas para las series de óxidos mixtos que fueron identificados en 2θ ; y comparados con las ficha ICDD 24-1165 y 14-0534 correspondientes al sistema monoclinico (también llamada Badeyelita) y tetragonal de la ZrO_2 respectivamente y la fase $\gamma-Al_2O_3$ con ficha cristalográfica 10-0425.



Figuras 3.20 Espectros de Difracción de Rayos X para los óxidos mixtos de 500 °C, 700 °C y 900 °C de: (a) AZ3A, (b) AZ5A y (c) AZ8A.

De la [figura 3.20](#), se observó que para los sólidos calcinados a 500 y 700 °C para las composiciones de 0.3, 0.5 y 0.8 fracción mol de ZrO_2 , presentaron cristales menores de 5 nm. Por otra parte, los sólidos calcinados a 900 °C mostraron difracción de planos correspondientes a la fase tetragonal de la ZrO_2 con índices de miller (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) estos picos de difracción están en 30.3, 35.3, 50.5 y 60.2 grados, correspondientes al ángulo 2θ . Además el sólido AZ8 A presentó un quinto plano de difracción correspondiente también (2 2 2) en 63.1° correspondiente a la fase tetragonal.

De aquí se advierte la similitud entre los difractogramas obtenidos para los óxidos mixtos en las figuras 3.21 y 3.22, exceptuando que los sólidos AZ5B y AZ5C calcinados a 700 °C presentaron difracción de planos relacionados a la fase tetragonal de la ZrO_2 teniendo en cuenta los resultados del análisis TGA-DTA, que a esta composición de ZrO_2 se tienen sólidos más estables térmicamente de ahí que a esta temperatura presenten cristalinidad. Por otra parte, la incorporación de átomos promotores como aluminio (Al^{3+}), Itrio (Y^{3+}) y cerio (Ce^{3+}) estabilizan la red de ZrO_2 promoviendo la fase tetragonal ^[27].



Figuras 3.21 Espectros de Difracción de Rayos X para los óxidos mixtos de 500 °C, 700 °C y 900 °C de: (a) AZ3B y (b) AZ5B.

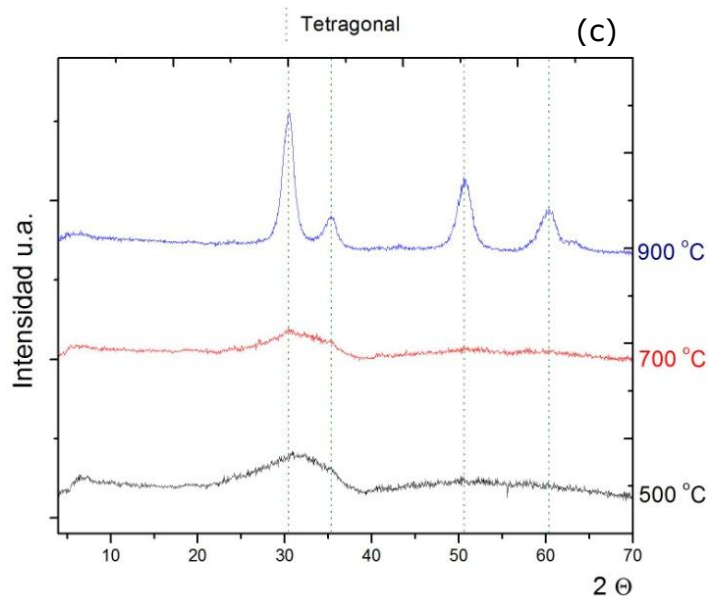
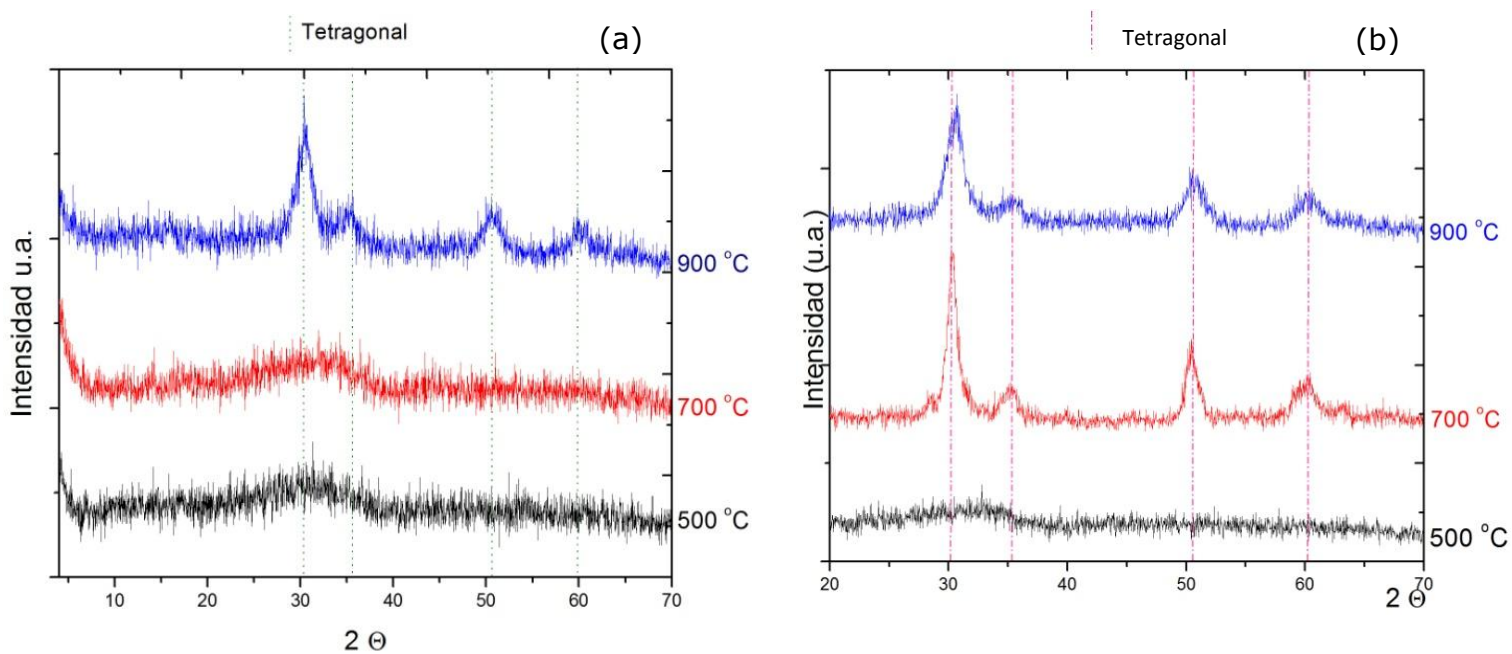


Figura 3.21 Espectros de Difracción de Rayos X para los óxidos mixtos de 500 °C, 700 °C y 900 °C de: (c) AZ8B.



Figuras 3.22 Espectros de Difracción de Rayos X para los óxidos mixtos de 500 °C, 700 °C y 900 °C de (a) AZ3C y (b) AZ5C.

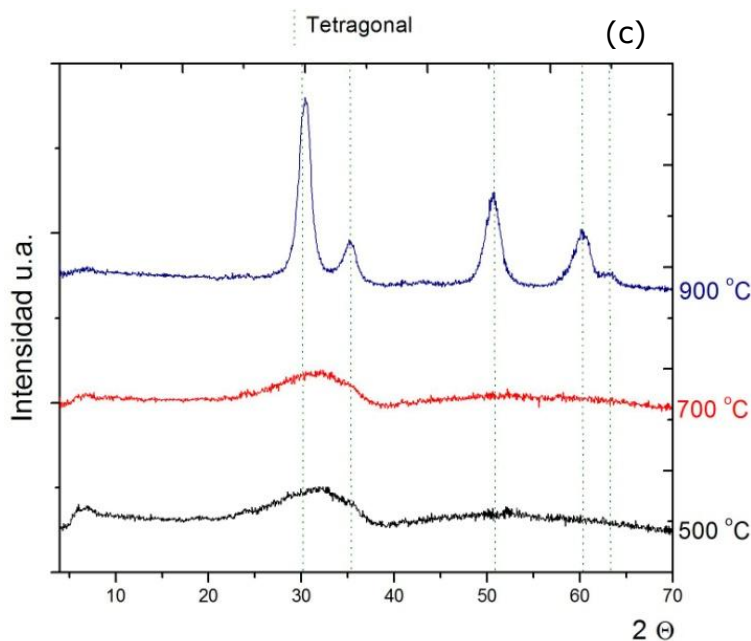


Figura 3.22 Espectros de Difracción de Rayos X para los óxidos mixtos de 500 °C, 700 °C y 900 °C de: (c) AZ8C.

Finalmente el grado de solubilidad de la ZrO_2 en una matriz de Al_2O_3 depende mayoritariamente de la relación catiónica de Al^{3+} / Zr^{4+} y no de la técnica de síntesis utilizada, No obstante la incorporación de cationes de Zr^{4+} incrementa la energía interna en la matriz mixta [27], por lo que se tiende a la segregación de fases para los óxidos mixtos calcinados a 500 °C; mientras para los óxidos calcinados a 700 y 900 °C la fase que prevalece es la termodinámicamente más estable de Al_2O_3 ó ZrO_2 según sea el caso.

3.2.4 Espectrofotometría de Reflectancia Difusa (Uv-vis)

Con el fin de obtener las bandas de transferencia se llevaron a cabo mediciones de los soportes, empleando la función de Kubelka Munk (% Reflectancia) en función de la λ longitud de onda (nm). Las figuras la figura 3.23 y 3.24 muestran los espectros de reflectancia difusa para los óxidos simples de Al_2O_3 y ZrO_2 .

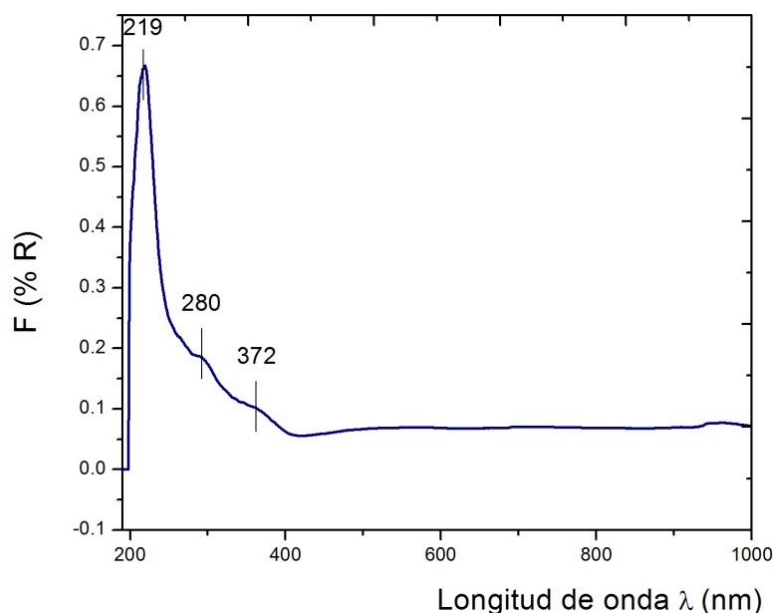


Figura 3.23 Espectros de Reflectancia difusa de Uv-vis del: óxido de Al_2O_3 .

El soporte de Al_2O_3 presenta una banda entre 200-250 nm, con máximo en 219 nm que corresponde a una energía de 4.77 eV, lo cual lo clasifica como un material aislante, también presenta dos bandas más a 250-400 nm asociada a impurezas o imperfecciones derivadas del método de preparación. (Apéndice E). En general la naturaleza del ion de Al resulta en una banda de valencia de los estados O 2p a una banda de conducción derivada del estado 3s con transiciones vistas con reflectancia correspondientes a la transición de la banda de valencia a la banda de conducción [62].

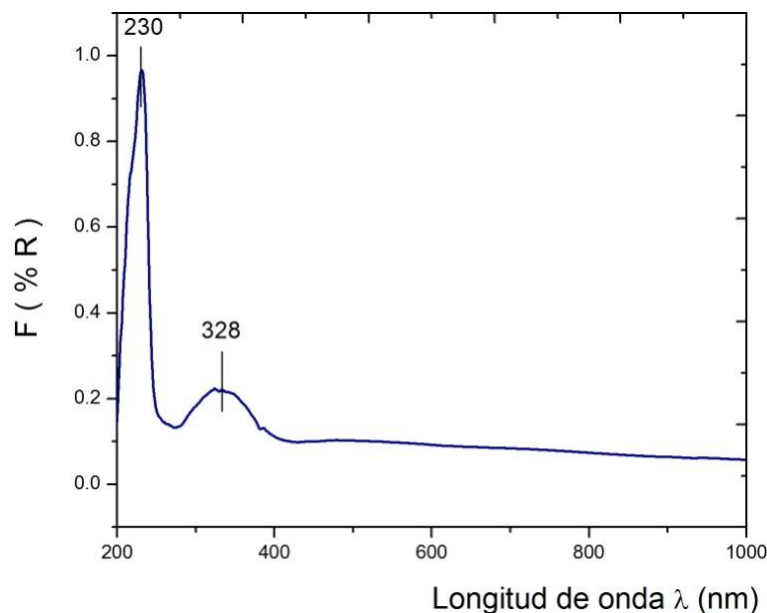
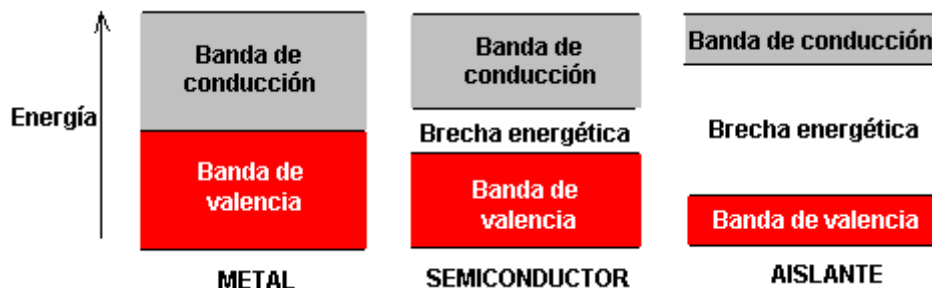


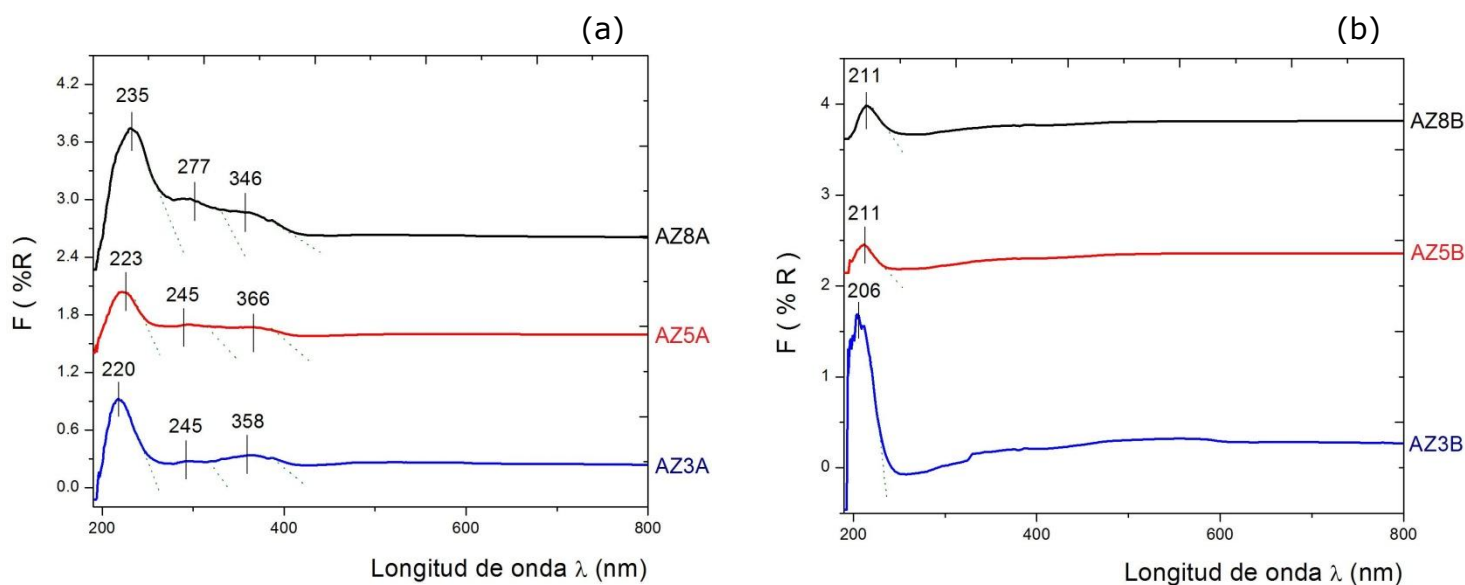
Figura 3.24 Espectro de Reflectancia difusa de Uv-vis del óxido de ZrO_2 .

El soporte de ZrO_2 presenta dos zonas de absorción entre 200-380 nm. La más fuerte con máximo en 230 nm que intercepta el eje de las abscisas en $\lambda=249$ nm. Esta longitud de onda corresponde a una energía de 4.86 eV también presenta un máximo en 328 nm asociado a una energía de 3.78 eV valor cercano al rango de materiales semiconductores ($E_b < 3.5$ eV), asociada a la transición de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ y corresponde a la excitación de los electrones con carácter O 2p de la banda de valencia a la banda de conducción con carácter Zr 4d ^[23] teniendo una brecha energética menor al de Al_2O_3 , figura 3.25.



Figuras 3.25 Comportamiento de la banda de valencia y la banda de conducción en metales, semiconductores y aislantes.

En las figuras 3.26 a, b y c se presentan los espectros de reflectancia difusa Uv-vis de los óxidos mixtos de $Al_2O_3-ZrO_2$ para las series: AZA's, AZB's y AZC's, respectivamente.



Figuras 3.26 Espectros de Reflectancia difusa de Uv-vis de: (a) AZA's y (b) AZB's.

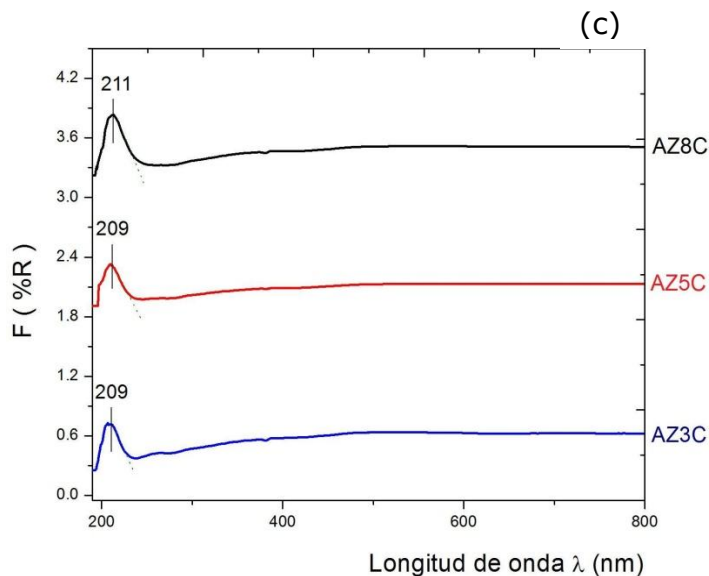


Figura 3.26 Espectros de Reflectancia difusa de UV-vis de: (c) AZC's.

Los espectros de reflectancia difusa para los óxidos mixtos de la serie AZA's (figuras 3.26 a) presentaron bandas anchas entre 200-400 nm asociados a tres bandas con máximos en promedio de ca. 255, 356 y 226 nm las dos primeras asociadas a impurezas de la forma de preparación ^[14]. Además, los espectros muestran que la alúmina está siendo recubierta por la zirconia ya que las Energías de borde son similares a las obtenidas por la Alúmina sola. Por otra parte, los máximos encontrados ca. a 226nm corresponden a una energía de ca. en promedio de 4.81 eV, lo cual los clasifica como materiales aislantes. Por otra parte los espectros de reflectancia difusa para los óxidos mixtos de la serie AZB's presentaron bandas entre 200-250 nm con máximos en 211, 211 y 206 nm (figuras 3.26 b) que corresponden a energías de ca. 5.12 eV en promedio. De forma similar los óxidos lo AZC's presentan una banda que comienza cerca de los 240 nm con máximos en 209, 209 y 211 nm (figuras 3.26 c), donde el óxido AZ8C tiene una mayor intensidad y se desplaza a regiones de menor energía obteniendo una energía de 5.46 eV; obteniendo que las tres series de óxidos mixtos son materiales aislantes.

3.4.5 Espectroscopia de Infrarrojo para la Termodesorción de piridina (FTIR)

Para la caracterización de la densidad, naturaleza y fuerza ácida, se tomaron espectros de infrarrojo (IR) de los soportes AZ3A, AZ5A y AZ8A con adsorción de piridina desorbida a 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 y 380 °C. En la figura 3.26; se muestran los espectros de IR de desorción de piridina del soporte de Al₂O₃ a 100 y 300 °C obtenidos por ^[63] Nuñez, 2010; obteniendo sólo acidez tipo Lewis en la banda 1450 cm⁻¹, después de un tratamiento térmico.

Después del tratamiento térmico, seguido de la eliminación con vacío de la Piridina (P_Y) remanente en el sistema, en la muestras solo se localizaron tres bandas de vibración en 1575 , 1487 , y 1445 cm^{-1} , todas asignados a P_Y adsorbida en sitios ácidos tipo Lewis (los cuales serán en adelante identificados como L).

La intensidad de la banda en 1450 cm^{-1} , proporciona información del número total de P_Y que permanece adsorbida después del tratamiento térmico y se ha relacionado con la acidez total tipo Lewis. Las bandas entre 1617 - 1575 cm^{-1} ^[63] que aparecen en la muestra A como doblete (dos tipos de vibración) se han asignado a la presencia y cantidad de sitios fuertes de naturaleza Lewis ^[65,66].

Adicionalmente en 1595 cm^{-1} , se distingue una señal atribuida a enlaces de piridina ligada a grupos OH de la superficie de la alúmina ^[62, 67, 68].

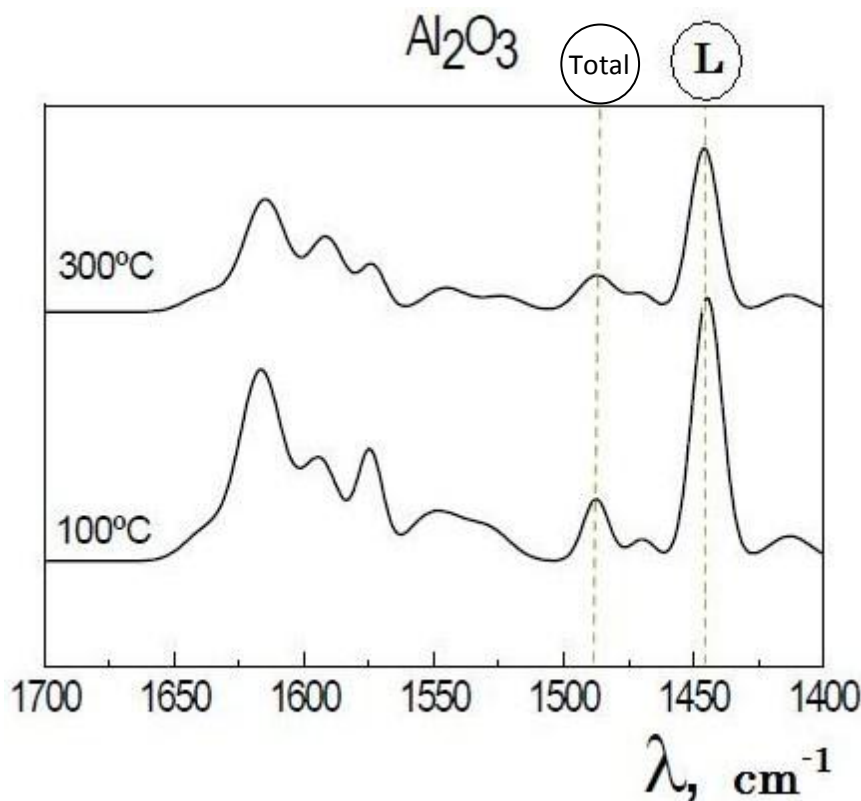
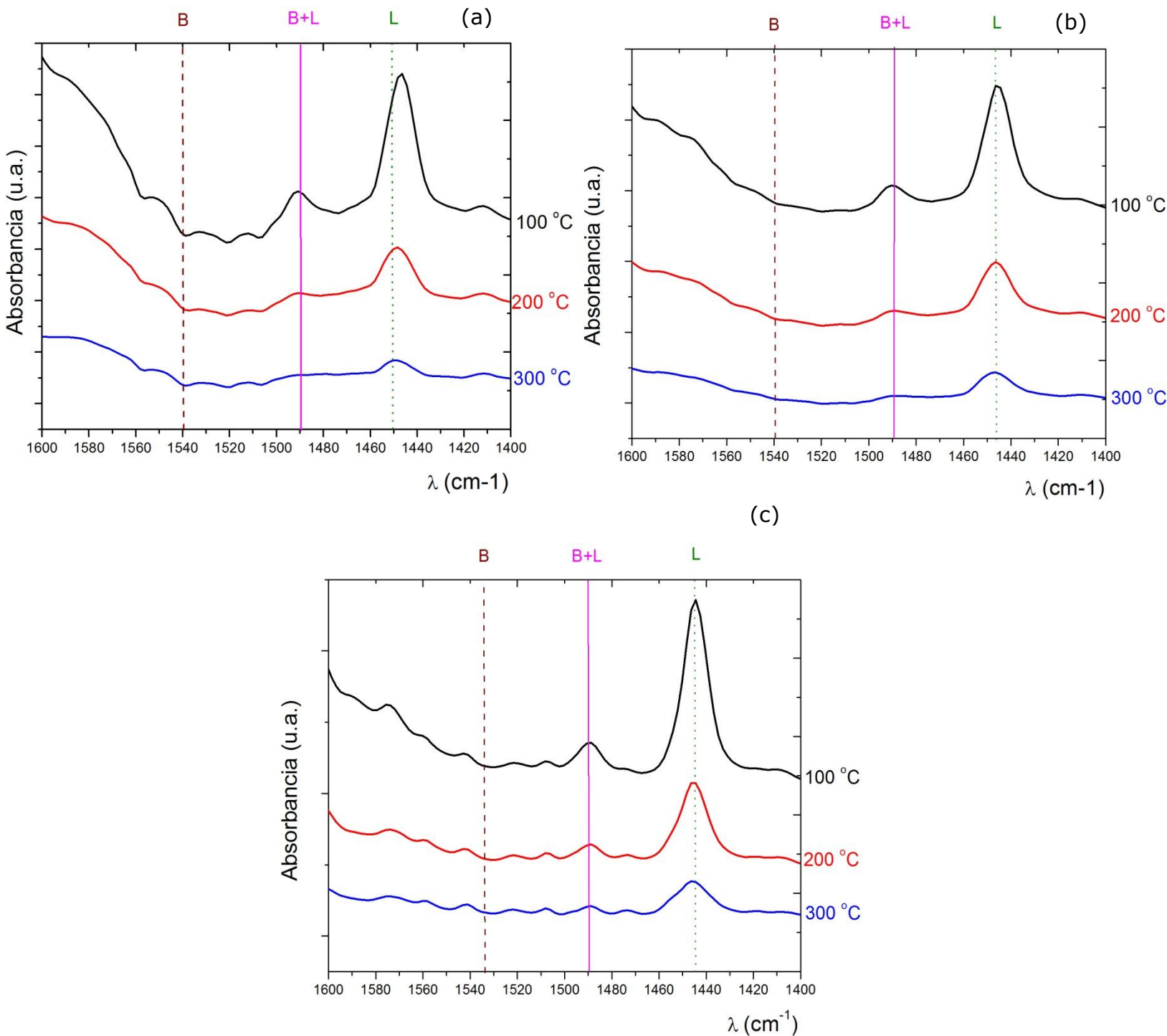


Figura 3.27 Espectros de FTIR para la muestra de Al_2O_3 con adsorción de piridina después del tratamiento térmico a 100 y $300 \text{ }^\circ C$. (Adaptado Nuñez, 2010)

En los resultados previamente reportados ^[63] se observó solo acidez tipo Lewis en 1450 cm^{-1} y acidez total correspondiente acidez Lewis en 1490 cm^{-1} , para los espectros de 100 y $300 \text{ }^\circ C$ de la piridina adsorbida en la superficie de la Al_2O_3 .



Figuras 3.28 Espectros de FTIR para los óxidos mixtos AZA's con adsorción de piridina después del tratamiento (a) AZ8A, (b) AZ5A y (c) AZ3A.

En el caso de las muestras de la serie AZA's, después del tratamiento a 100 °C, se identificaron solo dos bandas de vibración en 1490 y 1445 cm^{-1} , asignadas a la acidez total y acidez tipo Lewis presentes en los óxidos mixtos, [figura 3.28](#) Después del tratamiento, el espectro de adsorción de piridina de 300 °C, se distingue que la señal en 1490 cm^{-1} , registrada en el espectro de adsorción a 100 °C, disminuye y se puede observar que para los espectros de adsorción de piridina para los óxidos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ no muestran acidez tipo Brønsted designada en 1540 cm^{-1} [70]. La concentración de sitios ácidos PyrL se estimó usando los valores de coeficiente de extinción previamente reportados por [70] y el área bajo la curva de la señal observada en 1445 cm^{-1} (U_{19b}), el detalle de esta cuantificación se presenta en el [Apéndice G](#).

La fuerza ácida puede ser relacionada con la temperatura máxima a la cual la Py es retenida en la superficie del material. Así, en la [tabla 3.6](#), se presenta la cuantificación total de sitios ácidos expresada en mmol de piridina desorbida sobre gramo de soporte. Tomando en cuenta la cantidad de piridina retenida después del tratamiento térmico, la fuerza de los sitios se consideró como: débil ($T < 100$ °C), medio ($100^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$) y fuerte ($T > 300^\circ\text{C}$).

Tabla 3.6 Concentración de sitios ácidos tipo Lewis (banda de adsorción a 1445 cm^{-1}) en los soportes de AZA's

Soporte	Débil $T < 100$ °C	Mediana $100^\circ\text{C} < T < 200$ °C	Fuerte $T > 300$ °C	Total mmolP _y /g _{soporte}
AZ3A	0.495	0.259	0.156	0.910
AZ5A	0.553	0.377	0.165	1.095
AZ8A	0.726	0.541	0.179	1.446

Los resultados indican un incremento de la fuerza ácida con la incorporación de la cantidad de ZrO_2 en los óxidos mixtos siendo el óxido AZ8A con mayor concentración en mmol/gr de soporte de la serie AZA's. Así, en el soporte de AZ5A, después de tratar la muestra a 100 °C para la desorción de Py se presenta una disminución de ca. el 60 %, respecto a la Py adsorbida a temperatura ambiente; siendo ésta la de menor disminución en sitios totales; la acidez total está expresada como sitios Lewis mas sitios Brønsted, para este caso la acidez total está expresada solo en sitios Lewis, ya que solo presentaron este tipo de acidez, designada en 1490 cm^{-1} .

Tabla 3.7 Porcentaje de sitios ácidos tipo Lewis en los soportes de AZA's

Soporte	% sitios Débil	% sitios Mediana	% sitios Fuerte
AZ3A	54	28	17
AZ5A	51	34	15
AZ8A	50	37	13

Los resultados de la [tabla 3.7](#), mostraron que el óxido mixto AZ3A tiene una mayor concentración de sitios Lewis del tipo débil y fuerte con un 54 y 17 % respectivamente de toda la concentración de sitios Lewis. Por otra parte, el óxido mixto AZ8A cuenta mayor concentración de acidez del tipo media del 37 %, sobre los óxidos restantes. Por otra parte, si estas propiedades se conservaran después de la impregnación de las sales la presencia de iones provenientes de las sales modificarían los grupos OH^- de la superficie de los Al_2O_3 incrementando la acidez, ó posiblemente generando sitios del tipo Brønsted responsables de la isomerización de los grupos metil del 4,6-DMDBT ^[71].

^[53] *Damyanova et al., 2002* observaron para muestras de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ la presencia mayoritariamente de sitios tipo Lewis, esto debido a la fuerte interacción de especies de molibdeno y Al_2O_3 ($\text{Mo}^{6+} \text{OH}^-$). Adicionalmente al agregar ZrO_2 disminuye la fuerza de acidez tipo Lewis desplazando las bandas a frecuencia más bajas incrementando la interacción metal-soporte, probablemente formando especies Mo-O-Zr. De lo anterior surge una hipótesis que después de la impregnación de W la superficie presentaría mayormente acidez tipo Lewis, acidez que favorece la ruta de hidrogenación en HDS de 4,6-DMDBT, acidez que presentada por la serie AZA's. Por otra parte, la banda observable en 1577 cm^{-1} para el soporte AZ3A está relacionada a la unión entre la piridina y los grupos OH^- superficiales del soporte, incrementando la dispersión de especies de W ácido, así como de especies sulfuradas ^[53].

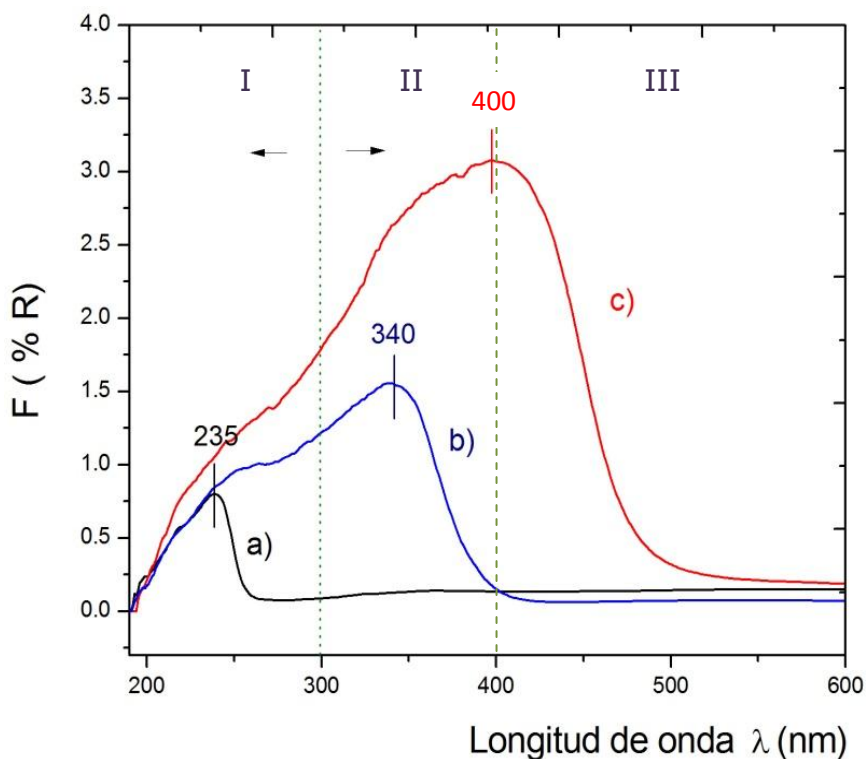
Los resultados de caracterización de las series de óxidos mixtos AZA's, AZB's y AZC's en Análisis térmogravimétrico, Difracción de Rayos X, Espectroscopia Difusa no mostraron diferencias significativas entre cada serie; por otra parte los análisis de Fisisorción de N_2 mostraron diferencias entre cada serie de material, teniendo la series AZB's y AZC's propiedades texturales dentro de materiales microporosos y áreas superficiales de hasta el doble respecto a la serie AZA's, que cuenta con propiedades texturales dentro de materiales mesoporosos con áreas superficiales en promedio de $230 \text{ m}^2/\text{g}$. Por lo que la caracterización de catalizadores está enfocada solo al estudio de esta serie.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Debido a que los catalizadores de NiW soportados en la series AZA's mostraron cualidades óptimas para su estudio en HDS ultra-profunda, se decidió caracterizarlos con mayor detalle. En esta sección se presentan los resultados de caracterización.

3.4.1 Espectrofotometría de Reflectancia Difusa (Uv-vis)

El análisis de Espectrofotometría de Reflectancia Difusa permite deducir la coordinación del átomo de tungsteno (W) y el tipo de especies en las muestras que se forman después de la calcinación. En catalizadores de Ni-W se pueden identificar tres regiones, de acuerdo con el análisis previamente hecho ^[30]:



Figuras 3.29 Espectros de Reflectancia difusa UV-vis de los patrones (a) Na_2WO_4 , (b) $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{O}$ y (c) WO_3 .

En la figura 3.29 se observaron tres regiones ^[30], las cuales corresponden:

- ❖ **Región I**, de 200-300 nm: Geometría Tetraédrica, preparación, sal de Tungstato de sodio $[(\text{Na}_2\text{WO}_4)\text{-H}_2\text{O}]$ sin calcinar, con una $E_b=4.77$ eV.
- ❖ **Región II**, de 300-400 nm: Geometría Octaédrica y Tetraédrica, preparación, Sal de MTA sin calcinar, con una $E_b=3.10$ eV.

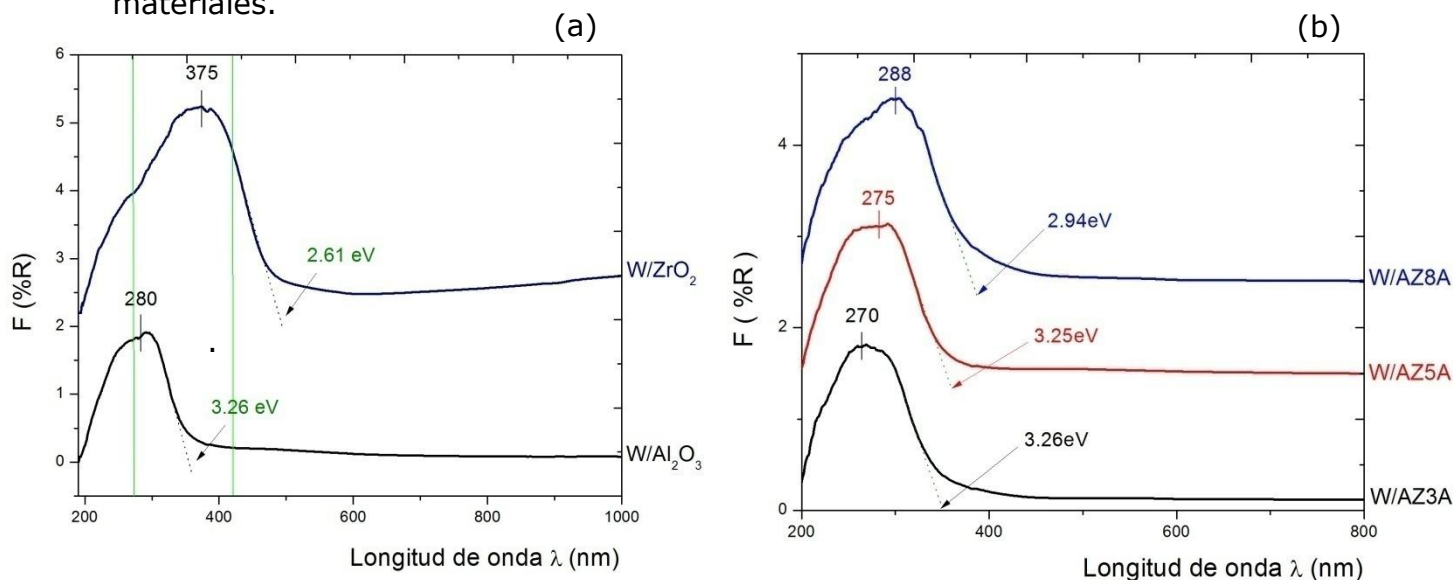
- ❖ **Región III**, de 400-800 nm: Geometría Octaédrica, preparación, la sal de MTA calcinada empleando la Rampa de temperatura (figura 2.2, página 32) obteniendo WO_3 , con una $E_b=2.58$ eV.

A detalle en la figura 3.29, dentro de la región I, se ha comprobado que existen dos bandas de absorción que se han asignado a especies tetraédricas de 260 a 280 nm y a las especies octaédricas de 300 a 320 nm aproximadamente (Región II).

Por otra parte, el espectro de Na_2WO_4 presenta especies tetraédricas entre 200-300 nm aproximadamente, con un máximo en 235 nm. La muestra WO_3 presenta especies octaédricas con bandas de absorción entre 400-800 nm con un máximo en 400 nm; por otra parte la muestra patrón de $(NH_4)_6W_{12}O_{39}H_2O$ contiene ambas especies con un máximo en 340 nm, presentes en esta técnica.

También se determinaron también las propiedades ópticas de los catalizadores NiW. Esto con el fin de conocer la coordinación y la fuerza de los enlaces W-O presentes en la fase óxido previo a la sulfuración.

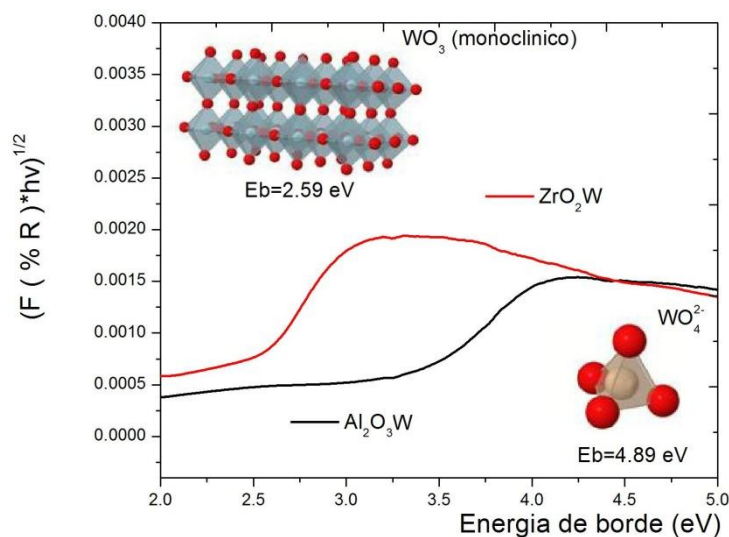
Comenzando con los catalizadores monometálicos (W/AZ 's). La técnica de Reflectancia Difusa Uv-vis, nos permite obtener información sobre la coordinación tetraédrica (td) u octaédrica (oh), de los metales W soportados antes de sulfuración. En la figura 3.30 se muestran los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores monometálicos secos de W/ Al_2O_3 , W/ ZrO_2 , W/AZ3A, W/AZ5A y W/AZ8A para obtener las bandas de transferencia correspondientes de los materiales.



Figuras 3.30 Espectros de Reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores monometálicos (a) W/ ZrO_2 y W/ Al_2O_3 , (b) W/AZ 's.

En la figura 3.30 (a) se presentan los espectros de los catalizadores monometálicos de W/ZrO_2 y W/Al_2O_3 observando la presencia de una banda entre 205 y 430 nm, la cual está asociada a la transferencia de carga de $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$. La posición de la banda asociada a W/ZrO_2 con un máximo en 375 nm indicó que las especies de WO_x estarán en simetría td y oh ; mientras que para el W/Al_2O_3 con máximo en 280 nm, está relacionado a una simetría solamente tetraédrica [62]. Para los catalizadores monometálicos de W soportados en óxidos mixtos AZA's presentaron una banda entre 200-380 nm con máximos en 270, 275 y 288 nm, se encontró que al aumentar la cantidad de ZrO_2 en el soporte ocasiona un desplazamiento de la banda hacia frecuencias de menor energía relacionadas con simetría octaédrica y tetraédrica.

Por otro lado los espectros de W/soportados se trataron para obtener la energía de borde (E_b) por el método reportado en la literatura [30], presentados en la figura 3.31 para los catalizadores monometálicos soportados en Al_2O_3 y ZrO_2 y en la tabla 3.8 para los catalizadores monometálicos soportados en la series AZA's.



Figuras 3.31 Energía de borde de los catalizadores monometálicos W/ZrO_2 y W/Al_2O_3 .

La tabla 3.7 muestra los resultados derivados del tratamiento para obtener las energías de borde de los catalizadores de W soportados en la serie AZA's, las especies de WO_3 cristalino y las especies de WO_4^{2-} . Las especies de WO_3 cristalino y las especies de WO_4^{2-} se encuentran en los extremos, siendo estos los límites de valores posibles de energía de borde para las muestras. De lo anterior se puede decir que las especies de WO_x de mayor tamaño son los que se aproximan a la energía de borde de WO_3 (2.58 eV) y las de menor tamaño a WO_4^{2-} .

Tabla 3.7 Energías de borde de catalizadores monometálicos de W/AZA 's.

Catalizadores	Energía de Borde (eV)
-	-
W/AZ3A	3.26
W/AZ5A	3.25
W/AZ8A	2.94

En la [tabla 3.8](#) se presentan las energías de borde de los materiales monometálicos de W soportados. Las energías de borde calculadas se encuentran entre 2.90–3.30 eV, para los catalizadores soportados en óxidos mixtos estos valores corresponden a lo reportado en la literatura ^[30,59] y se relacionan con la transferencia de carga ligante-metal $O^{2-} \rightarrow W^{+6} \rightarrow O^2$. De acuerdo a las energías de borde obtenidas, los materiales pueden clasificarse de mayor a menor tamaño de partículas de la siguiente manera:

a) $W/Al_2O_3 > W/ZrO_2 > W/AZ8A > W/AZ5A > W/AZ3A > W/Al_2O_3$
 Aumento del tamaño de especies WO_x

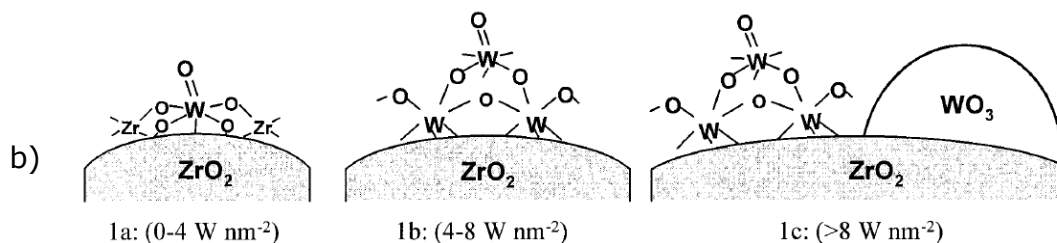


Figura 3.32 a) Disminución del tamaño de especies de WO_x y b) Evolución de las especies octaédricas de WO_x en la superficie de ZrO_2 con incremento en la densidad superficial de WO_x . ^{Adaptado de Barton et al., 1999 [25].}

^[25] [Barton et al., 1999](#) proponen que la cantidad de próximos vecinos WO_x se incrementa con el aumento en la densidad superficial de óxidos de tungsteno. La cantidad de átomos de W/nm² de soporte aumenta al incrementar la cantidad de W formando especies WO_3 . Por otra parte, para especies de 0-4 nm y de 4-8 átomos de W/nm² forman especies superficiales **1a**: forman especies monotungstatos y **1b**: forman especies de politungstatos. La secuencia obtenida para los catalizadores monometálicos muestra una tendencia para los catalizadores soportados con mayor cantidad de Al_2O_3 presentan especies superficiales, mientras que para los catalizadores con mayor contenido de ZrO_2 presentan especies del tipo bulk generando cristales del tipo WO_3 .

Lo anterior nos ayudó a obtener información cuantitativa del tamaño de las especies. Para este cálculo se empleó la siguiente ecuación ^[25]:

$$N_w = 13.027 - 2.6533 * E_b$$

Ecuación 3.2

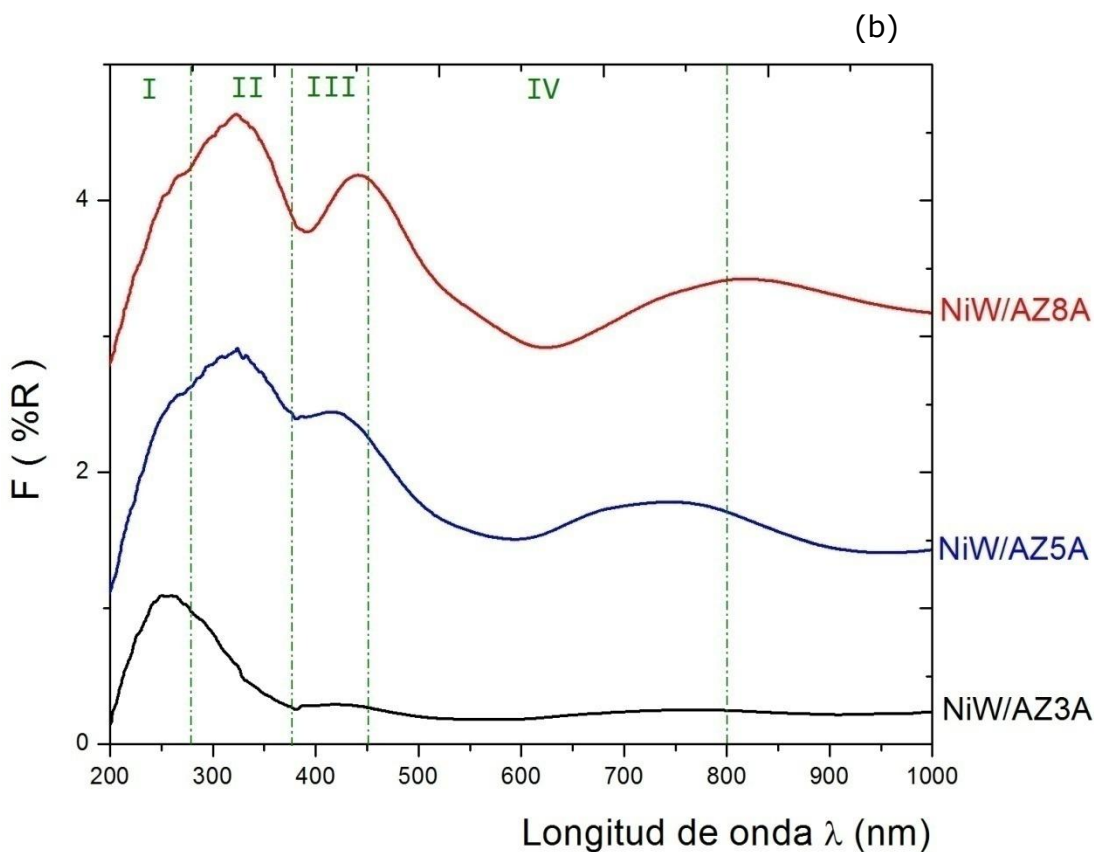
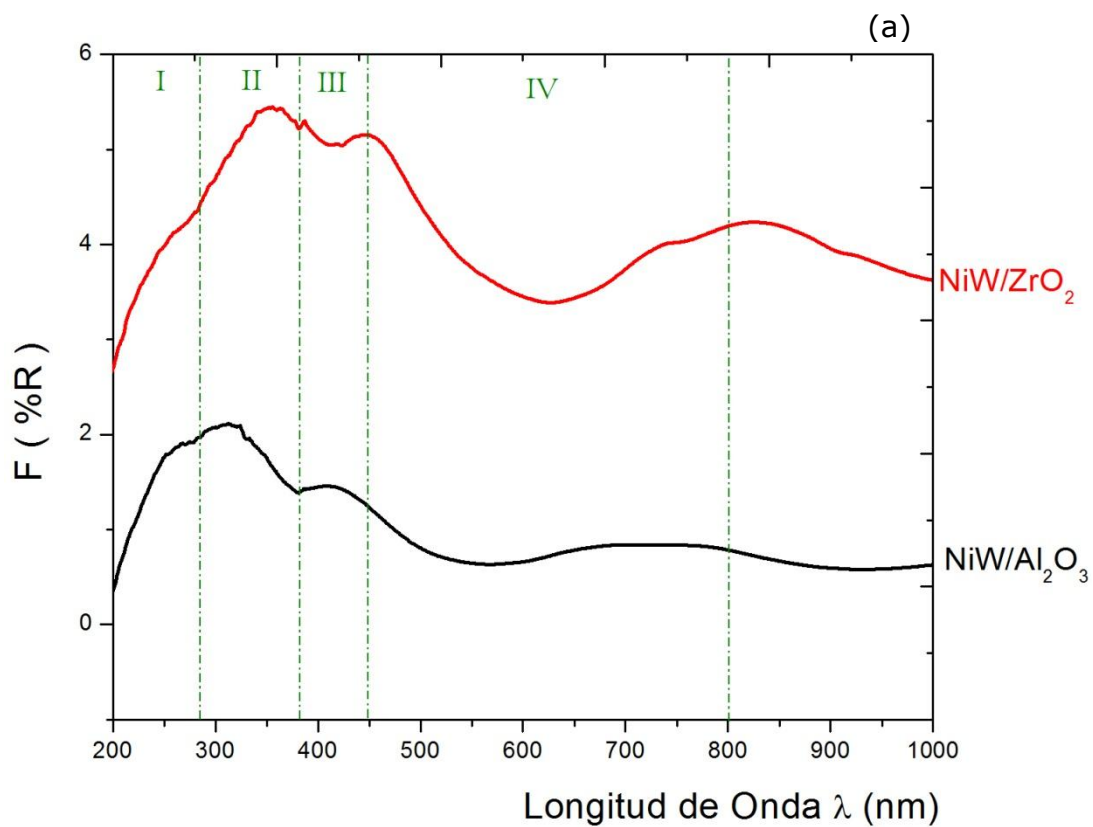
En la [tabla 3.8](#) se muestran los valores calculados de próximos vecinos de W.

Tabla 3.8 Numero de próximos vecinos de catalizadores monometálicos

Catalizadores	N_w
W/Al ₂ O ₃	3
W/AZ3A	4
W/AZ5A	4
W/AZ8A	5
W/ZrO ₂	6

Se puede notar que el sistema W/ZrO₂ tiene alta cantidad de próximos vecinos. Debido al aglomerado de especies WO₃ (bulk) con simetría octaédrica [figura 3.31](#) para los catalizadores de W soportados en la serie AZA's, con mayor contenido de ZrO₂ por ejemplo, el catalizador de W/AZ8A tiene un comportamiento similar al WO₃. En cantidad de próximos vecinos (5) Para el W/Al₂O₃ se obtuvo la cantidad más baja de próximos vecinos, para la serie W/AZA's el número de próximos vecinos es 4, teniendo en W/AZ3A especies superficiales relacionados a una distribución de especies de 4-5 átomos de W por nm² ([figura 3.32](#)) La energía de borde de las especies cristalinas de WO_x dependen del número de átomos vecinos enlazados del tipo W-O-W, así como del número de enlaces entre los poliedro ^[30]. Estas variaciones en el borde de absorción pueden relacionarse con el tamaño de los politungstos. En nuestro caso, como ya se reportó en la [tabla 3.7](#), las variaciones en el borde de absorción para los catalizadores monometálicos de W/AZA's con alto contenido de Al₂O₃, pueden atribuirse a una ligera disminución en el tamaño de las especies WO_x obteniendo especies WO_x superficiales.

A continuación se muestran los espectros de Reflectancia Difusa de los catalizadores de NiW/soportados en Al₂O₃ y ZrO₂ [figura 3.33 \(a\)](#) y soportados en la serie AZA's [figura 3.33 \(b\)](#).



Figuras 3.33 Espectros de Reflectancia Difusa de UV-vis de los catalizadores bimetalicos secos de: (a) NiW/ZrO_2 , NiW/Al_2O_3 y (b) NiW/AZA 's

En la [figura 3.33](#) se observó los espectros de reflectancia difusa catalizadores promovidos con Ni soportados en la serie AZA's, antes de sulfuración. Se puede notar 4 regiones,

Región I: esta región se encuentra entre 200-280 nm que corresponde a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{4+}$ en simetría tetraédrica.

Región II: esta región se encuentra entre 280-380 nm correspondiente a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ en simetría octaédrica.

Región III: esta región se encuentra entre 380-450 nm correspondiente a las especies octaédricas Ni^{2+} .

Región IV: esta región se encuentra entre 450-800 nm correspondientes a las especies tetraédricas Ni^{2+} ^[38, 53, 70].

Se puede ver que el catalizador de NiW/Al_2O_3 [figura 3.33 \(a\)](#) tiene especies de W en simetría tetraédrica (td) y octaédrica (oh), realizando una deconvolución Gaussiana ([Apéndice E](#)) de la curva, obtuvimos mayormente especies de W en coordinación td simetría característica para este tipo de catalizadores ^[30,59] también presentaron especies de Ni^{2+} de ambas especies oh y td prevaleciendo esta última, asociada a la formación de la espinela $Ni^{2+}/\gamma-Al_2O_3$ ^[71,72].

Por otra parte, para el catalizador NiW/ZrO_2 presenta mayormente especies de W en simetría oh, con iones Ni^{2+} en simetría oh y td está última formando especies de Ni^{2+}/ZrO_2 ^[33], en los dos casos el Ni^{2+} coexiste en coordinación octaédrica y tetraédrica, preferencialmente tetraédrica.

Finalmente, los catalizadores de $NiW/AZA's$ ([figura 3.33b](#)) con alto contenido de ZrO_2 son favorecidos los iones de Ni^{2+} td, mientras que los catalizadores con bajo contenido de ZrO_2 favorecen los iones de Ni^{2+} con simetría oh, lo cual indica una mayor interacción con las especies de W en coordinación oh.

El desplazamiento de las longitudes de onda indicaron la interacción en la incorporación de Ni al W produciendo Ni-W-O ^[8, 71,72], el cual es un precursor de las especies de Ni-W-S. Los cambios de posición e intensidades de las bandas en los espectros de $NiW/AZA's$ presentaron simetría oh y td, de los iones de Ni^{2+} esta última dependiente de la interacción Ni-W-soporte. Por un lado, el Ni y W pueden formar cúmulos de óxido de $NiWO_4$ en sus fases alfa y beta ^[33]; en la fase alfa, el W está en coordinación tetraédrica y en la fase beta está en coordinación octaédrica. Mientras que el Ni para ambas fases de W, el ion de Ni^{2+} se encuentra en coordinación octaédrica ^[73].

3.4.2 Espectroscopia Raman

La estructura molecular y la dispersión superficial de las oxo especies de tungsteno WO_x , sobre los óxidos mixtos y los óxidos de referencia, fue seguida por espectroscopia Raman a temperatura ambiente en el intervalo de frecuencias expresado como número de onda, de 100 a 1200 cm^{-1} . Esta técnica mostró bandas a 808, 720, 328 y 276 cm^{-1} relacionadas con el WO_3 cristalino debidas al modo de vibración de los alcances $W=O$ y vibración de enlaces $W-O-W$, así como bandas de baja intensidad para el WO_3 cerca de 610 y 321 a 325 cm^{-1} .

[74] *Díaz de Leon et al., 2010*; reportaron que para catalizadores de WO_x soportados en Al_2O_3 modificando la cantidad de galio, se detectaron cinco zonas, tres asociadas a especies WO_x . La primera de las zonas de especies de WO_x , está asociada a $W-O-W$, estiramiento asimétrico con coordinación tetraédrica distorsionada donde la fracción de las especies se encuentran en forma dimérica (compuesta por monómeros de unidades similares enlazadas), esta banda tiene un máximo en 805 cm^{-1} . La segunda banda no está asociada teniendo un máximo en 880 cm^{-1} , la tercera banda está asociada a las especies de monotungstato $O=W=O$, con un máximo en 945 cm^{-1} ; la cuarta banda está asociada a $W=O$ correspondientes a especies de politungstato en simetría octaédrica, por último la quinta banda está asociada a la interacción del soporte con las especies de WO_x , figura 3.34.

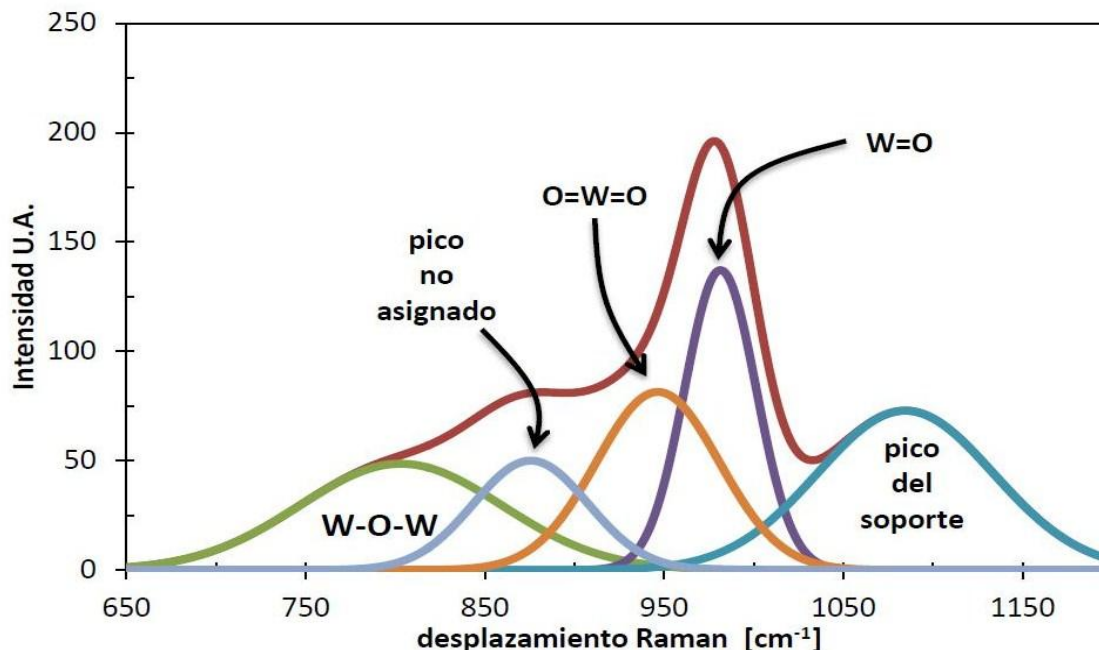


Figura 3.34 Ejemplo de la deconvolución de WO_x soportado en Al_2O_3 -Ga.

Adaptado Díaz de León et al., 2010 [74].

En la figura 3.35 se muestran los espectros Raman de los catalizadores monometálicos de W soportados en Al_2O_3 , ZrO_2 y la serie AZA's.

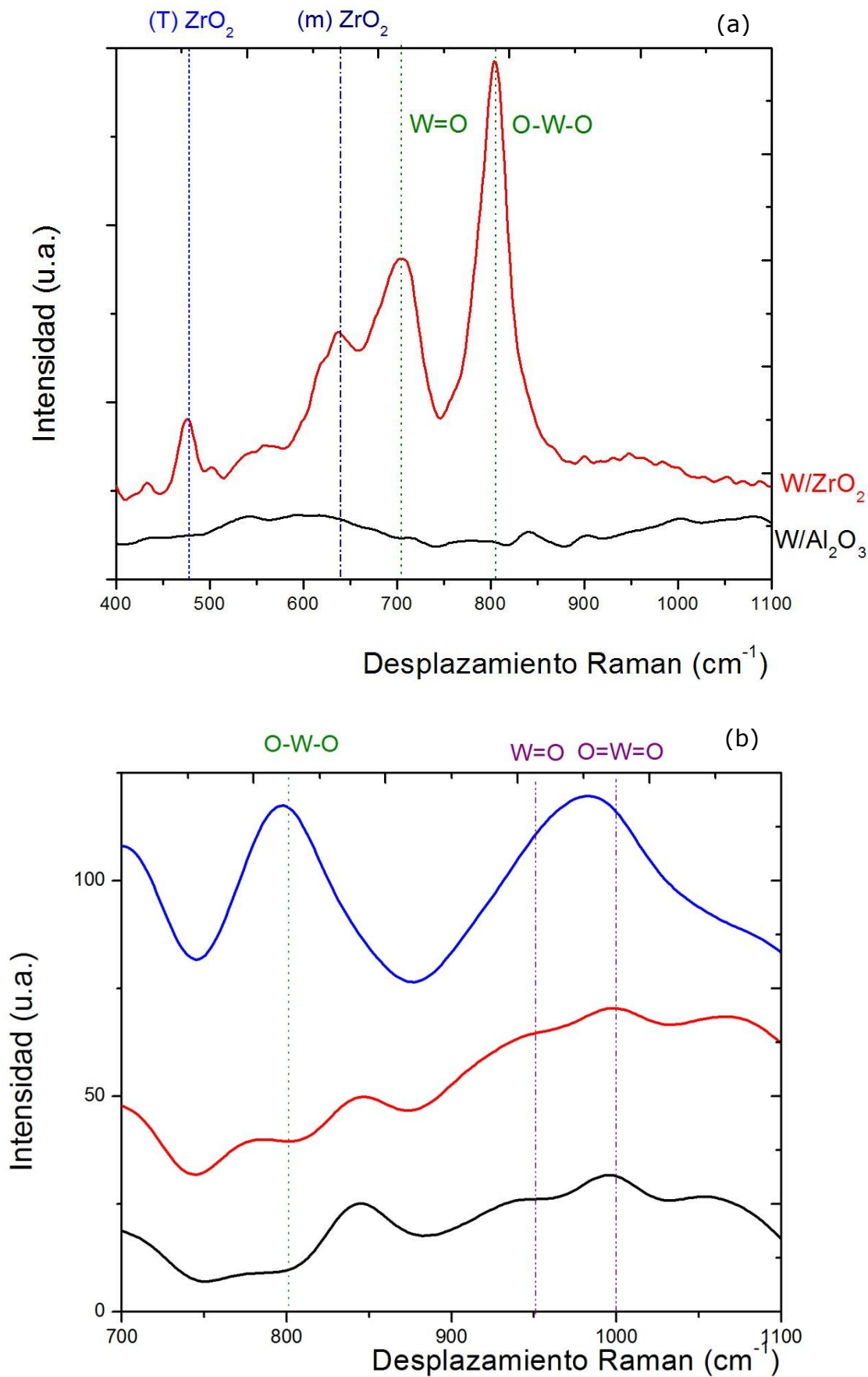


Figura 3.35 Espectros Raman de los catalizadores monometálicos a) W/ZrO_2 y W/Al_2O_3 . b) $W/AZ3A$, $W/AZ5A$, $W/AZ8A$.

De la [figura 3.34](#) se observaron las tres regiones de especies de WO_x superficiales y de bulk, cabe destacar que la fase γ - Al_2O_3 no presenta bandas de vibraciones, ^[75] y que para la identificación de fases de ZrO_2 sabemos de los resultados de DR-X tenemos una mezcla de fases tetragonal y monoclinica, y para la identificación de las vibraciones de especies de WO_x , ^[76] *Zhao et al., 1994* se reportan los siguientes desplazamientos, [tabla 3.9](#):

Tabla 3.9 Desplazamientos de especies de WO_x y ZrO_2 .

ZrO ₂ Tetragonal cm ⁻¹	ZrO ₂ Monoclínica cm ⁻¹	WO _x Monocapa cm ⁻¹	WO ₃ Cristalino cm ⁻¹
268	220	276	808
325	332	328	
478	380	720	
648	474	880	
	620	996	
	640		

Los resultados de las fases de ZrO_2 /W corresponden a un porcentaje del 60 % de fase tetragonal y 40 % de fase monoclinica, encontrado previamente con DR-X para la ZrO_2 calcinada a 500 °C, esto quiere decir que al impregnar la MTA no modifica la estructura del soporte.

La siguiente relación de especies (W=O + O=W=O/O-W-O) especies superficiales en relación de las especies tipo bulk de W-O-W (microcristales de WO_3) presentaron este comportamiento:



Aumento de especies WO_x tipo bulk (O-W-O)

Para los catalizadores mono metálicos soportados en óxidos AZA's con alto contenido de ZrO_2 , la mayor concentración de especies W-O-W es para el W/ ZrO_2 y W/AZ8A formando WO_3 cristalino en la superficie de baja actividad catalítica. Por otra parte, el desplazamiento a la banda a 950 cm⁻¹ para los catalizadores W/AZ5A y W/AZ3A con alto contenido de Al_2O_3 , está asociada a especies superficiales del tipo O=W=O es un proceso de polimerización, las especies de W interactúan con el soporte, de tal manera que los cúmulos de $W_7O_{24}^{6-}$ crecen perpendicularmente a este ^[12]. Por lo que, en los soportes, estos cúmulos de W corresponderían a las estructuras precursoras de un cúmulo de multi-láminas de WS_2 orientados, es decir, unidos al soporte por las esquinas ^[69]. Por otra parte, la mayor concentración de especies octaédricas y tetraédricas de los cúmulos de $W_7O_{24}^{6-}$ y $W_8O_{26}^{4-}$ tiene principalmente modos de vibración de estiramiento

simétrico y de formación del enlace W-O-W, interacción débil W-soporte los cúmulos formarían multi-láminas de WS_2 unidas en su plano basal o bien formarían precipitados superficiales como reportaron ^[77] Van Veen et al. 1986 para Mo. Resultando para los soportes con alto contenido de ZrO_2 una mayor concentración de especies W-O-W asociadas a la formación de laminillas WS_2 orientadas unidas al soporte en las esquinas. Por otra parte, los óxidos con mayor contenido de Al_2O_3 presentan una mayor concentración de W=O (1000 cm^{-1}) y a la interacción del soporte (1100 cm^{-1}), estarían asociadas a formar multi-láminas de WS_2 unidas al soporte por un plano basal, ó bien formarían precipitados superficiales ^[77] un plano basal, o bien monotungstatos para los óxidos mixtos.

De lo anterior, concluimos que la morfología de los cúmulos superficiales de óxido de tungsteno es función de la composición del soporte y éstas pueden ser estudiadas por Espectroscopia Raman.

En las figuras 3.36 y 3.37, se muestran los espectros Raman de los catalizadores bimetálicos de NiW soportados en Al_2O_3 y ZrO_2 y la serie de catalizadores soportada en AZA's, respectivamente.

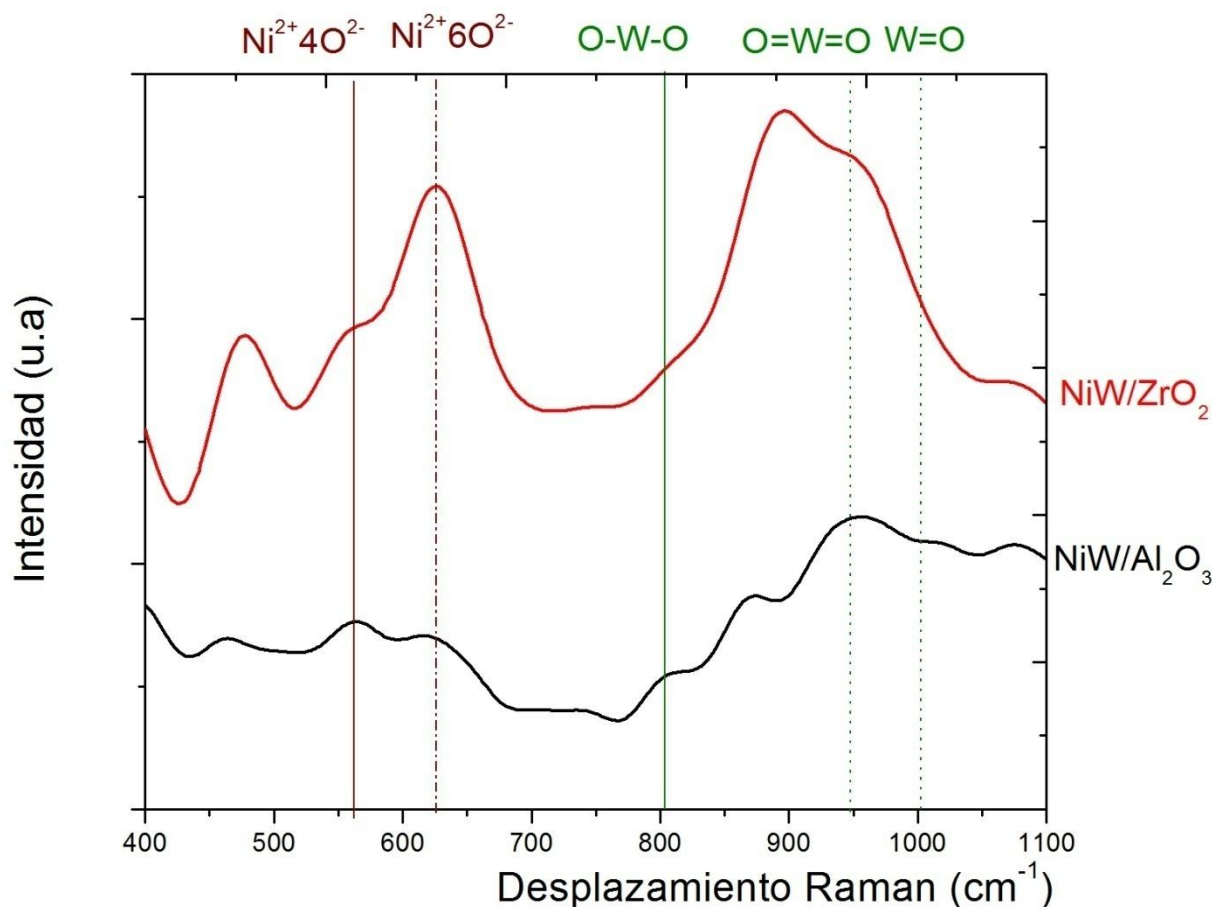


Figura 3.36 Espectros Raman de los catalizadores bimetálicos a) NiW/ ZrO_2 y NiW/ Al_2O_3

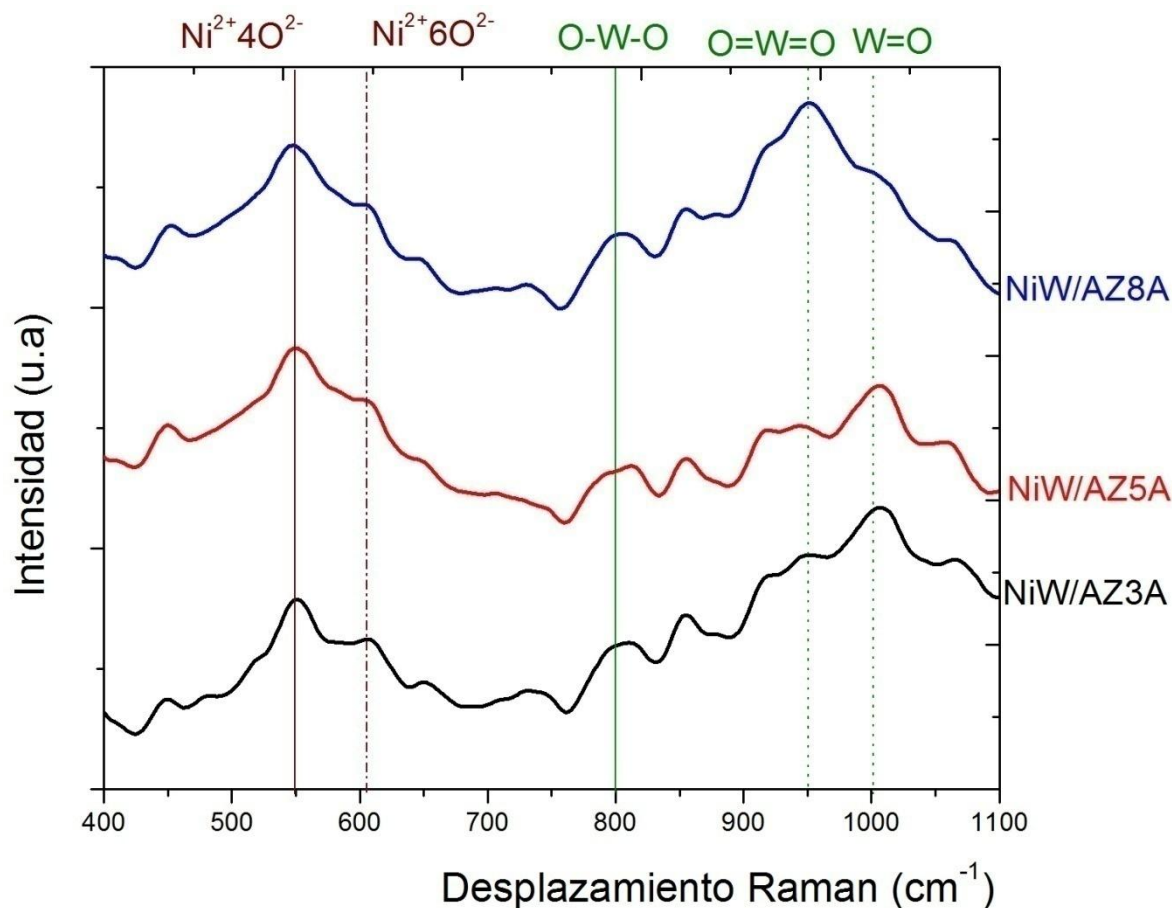


Figura 3.37 Espectros Raman de los catalizadores bimetalicos: NiW/AZ3A, NiW/AZ5A y NiW/AZ8A.

Los espectros Raman para los catalizadores NiW/AZA's figura 3.37, exhiben dos principales bandas centradas aproximadamente a 550 cm^{-1} y 960 cm^{-1} . En trabajos anteriores, [74, 75] se observaron que la banda ancha en la región de $740\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ que puede estar compuesta de cuatro picos relacionados con los modos de vibración de W=O [74]. Estas bandas fueron consideradas para llevar a cabo la descomposición de Gaussiana, los espectros nos permitieron obtener la relación entre el área integrada de los picos para los terminales de bonos O=W=O y W=O (bandas centrado en $940\text{--}950$ y $970\text{--}990\text{ cm}^{-1}$, respectivamente) y las zonas de los bandas internas (W-O-W bandas de $800\text{--}810\text{ cm}^{-1}$) [74-76]. La relación de intensidades observadas para el catalizador NiW/AZ3A y NiW/ Al_2O_3 , se observó una disminución de especies del tipo O-W-O .

La otra banda ancha entre 436 y 671 cm^{-1} y centrada aproximadamente en 550 cm^{-1} podría estar relacionada con vibraciones de especies de Ni. Estas especies de Ni pueden estar relacionadas a la formación de la espinela de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_4$ con picos de vibraciones aproximadamente a 840 , 620 , 375 y 200 cm^{-1} [74]. Las señales en 460 y 500 cm^{-1} [75] han sido relacionados con las especies tetraédricas Ni entre 500 y 600 cm^{-1} centradas aproximadamente en 555 cm^{-1} , se correlacionan con especies de Ni octaédrico.

3.4.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Los óxidos simples de referencia Al_2O_3 y ZrO_2 no muestran consumo de H_2 significativo ^[59,63], por este motivo no se corrieron TPR de los soportes.

El proceso de reducción de las sales precursoras de níquel y tungsteno se muestra en la [figura 3.38 \(a y b respectivamente\)](#). La reducción del metatungstato de amonio comenzó a 600 °C con un consumo relativamente bajo de hidrógeno, después se observa un incremento que comienza en 643 °C y tiene un máximo en 710 °C y un hombro en 750 °C, que implican la reducción a especies W^{5+} análogas a $\text{WO}_{2.77}$ y $\text{WO}_{2.9}$. Por último, el metatungstato de amonio se termina de reducir, en el intervalo estudiado, con una banda de intensidad media en 815 °C, relacionado con la formación de especies W^{4+} .

El nitrato de níquel, por su parte, reacciona con el hidrógeno a 320 °C produciendo una señal aguda.

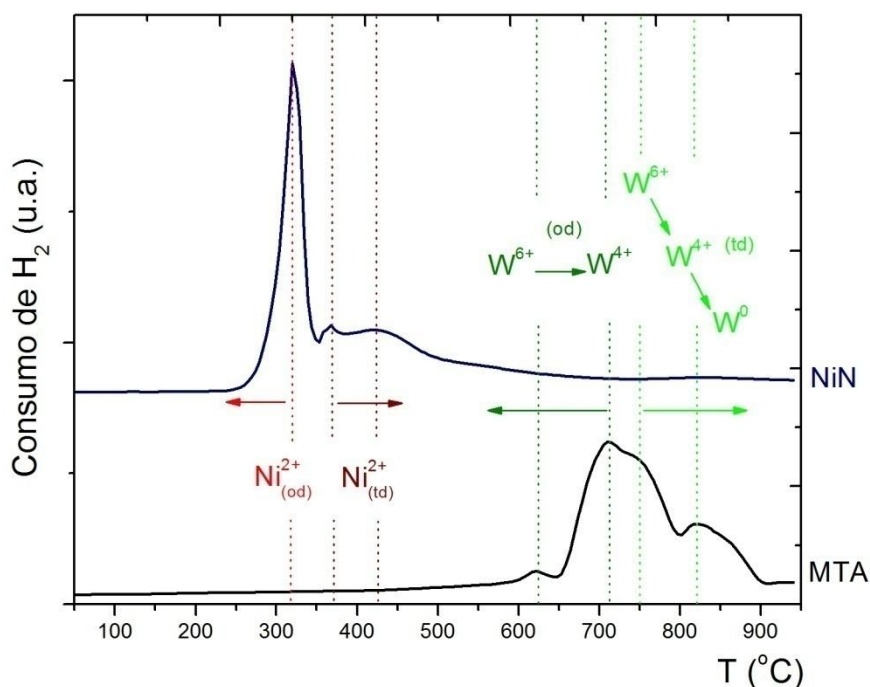


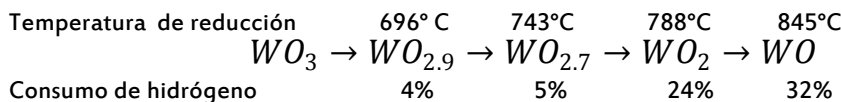
Figura 3.38 Perfiles de consumo de Hidrogeno para las muestras (a) Metatungstato de amonio puro y (b) Nitrato de Níquel

El nitrato de níquel, por su parte, reacciona con el hidrógeno a 320 °C produciendo una señal aguda. Este valor está reportado para el nitrato de níquel en coordinación octaédrica. Posteriormente, se aprecian dos señales de muy baja intensidad a 370 °C y 500 °C. ^[78] *Li et al.*, afirma que las especies tetraédricas de níquel no se reducen a temperaturas menores a 400 °C.

En el análisis de dichos perfiles no será tomado en cuenta ya que la contribución es muy baja, los resultados obtenidos reportan las etapas de reducción subsiguiente:

- i. Una etapa de baja Temperatura ($<777\text{ }^{\circ}\text{C}$) a través del cual WO_3 se reduce al estado tetravalente (WO_2) a través de la formación y la posterior reducción de los óxidos intermediarios $\text{WO}_{2.96}$, $\text{WO}_{2.9}$, y $\text{WO}_{2.72}$.
- ii. Una etapa de alta temperatura ($>777\text{ }^{\circ}\text{C}$) a través de dos especies de óxidos intermedios tentativamente WO , $\text{W}_2\text{O}-\text{W}_3\text{O}$.

El tungsteno puede tener diferentes estados de oxidación parciales sin cambiar su número de coordinación. Es decir, el óxido de tungsteno coordinado octaédricamente puede estar presente de la forma WO_3 , $\text{WO}_{2.9}$, $\text{WO}_{2.77}$ y WO_2 dependiendo de la distancia interplanar de su red cristalina. *Zaki et al., 2011* ^[79] realizaron un análisis exhaustivo del consumo de hidrógeno en cada etapa de la reducción de WO_3 sin soportar. Con ayuda de difracción de rayos X identificaron la naturaleza de cada producto de reducción estable. En sus resultados reportaron que el trióxido de tungsteno presenta 4 etapas de reducción, mostradas en la [ecuación 3.3](#).



Ec. 3.3

El perfil de reducción de óxido de tungsteno soportado difiere mucho de una muestra sin soportar. Incluso, el óxido de tungsteno soportado en zirconia presenta un perfil muy distinto a su análogo soportado en alúmina. Esto de acuerdo con los resultados de ^[80] *Vermaire et al., 1989*, quienes encontraron una mayor interacción de WO_x con el soporte de alúmina. El material en este caso se mantuvo inerte hasta 835°C , donde presenta una sola banda. Esto se explica por la reducción en un solo paso de W^{6+} a W^{2+} debido a que las fases intermediarias de W (W^{4+} , W^{5+}) no son estables sobre alúmina.

La reducción de los catalizadores monometálicos de W soportados en los óxidos mixtos y los óxidos de referencia, se muestran en la [figura 3.39](#):

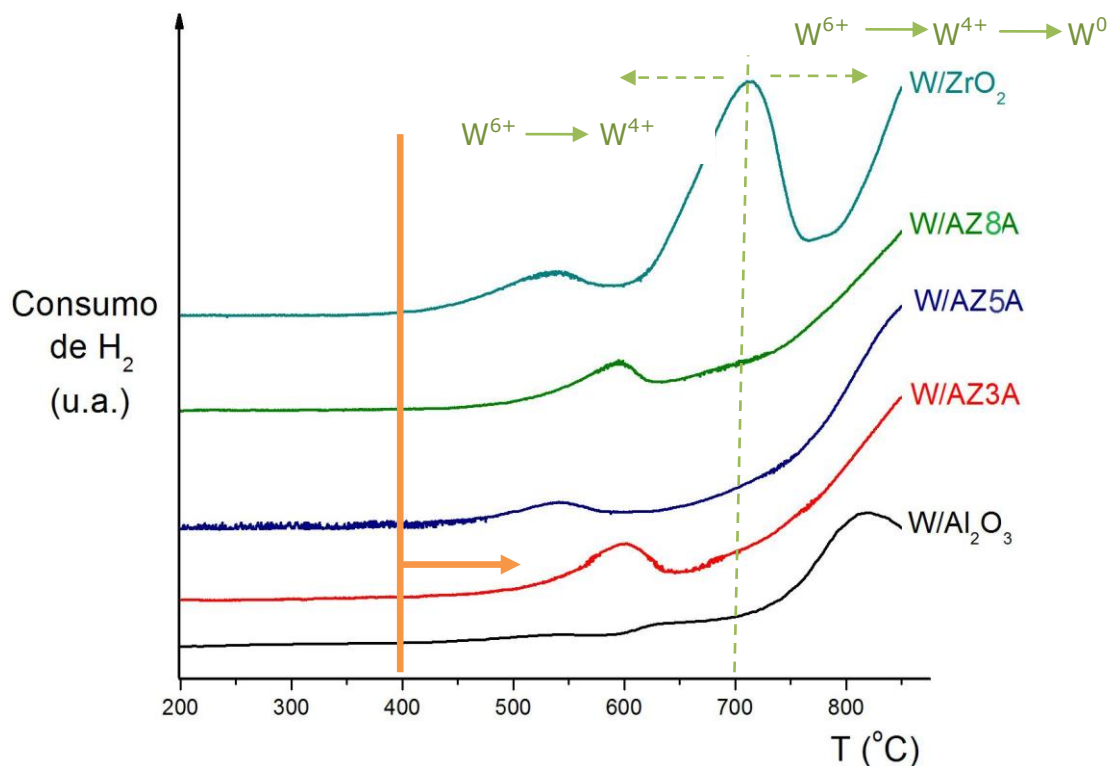


Figura 3.39 TPR de los catalizadores monometálicos.

En la [figura 3.39](#) se observa que el soporte mono metálico W/AZ3A muestra el primer consumo de H₂ aproximadamente a 400 °C antes que los AZA's restantes, asociado a la reducción de W de W⁶⁺ → W⁴⁺ correspondientes a una simetría octaédrica de especies de W indicando una menor interacción entre metal-soporte. Al incrementar la cantidad de ZrO₂ en el soporte la reducción de W sigue W⁶⁺ → W⁴⁺ → W⁰, relacionado con una simetría tetraédrica. En la [tabla 3.10](#), se presenta el consumo en μmol de H₂ de las muestras. La curva de calibración para la obtención de estos valores se observan en el [Apéndice I](#).

Tabla 3.10 Consumo de Hidrogeno de catalizadores monometálicos.

Catalizador	Consumo de H ₂ de Tamb a 900 °C ($\mu\text{mol/g}_{\text{CAT}}$)
W/Al ₂ O ₃	44.05
W/AZ3A	48.52
W/AZ5A	52.99
W/AZ8A	56.98
W/ZrO ₂	81.79

El consumo de hidrógeno se incrementa al aumentar la cantidad de ZrO₂ presente en el soporte de los catalizadores monometálicos de W debido al aumento de especies en reducción de W⁶⁺ a W⁴⁺ correspondientes a una mayor interacción entre las especies de W y el soporte. Por otra parte, para encontrar la reducción de especies de Ni se realizó la reducción de los catalizadores bimetalicos de NiW soportados en los óxidos mixtos y los óxidos de referencia, se muestran en la [figura 3.39](#):

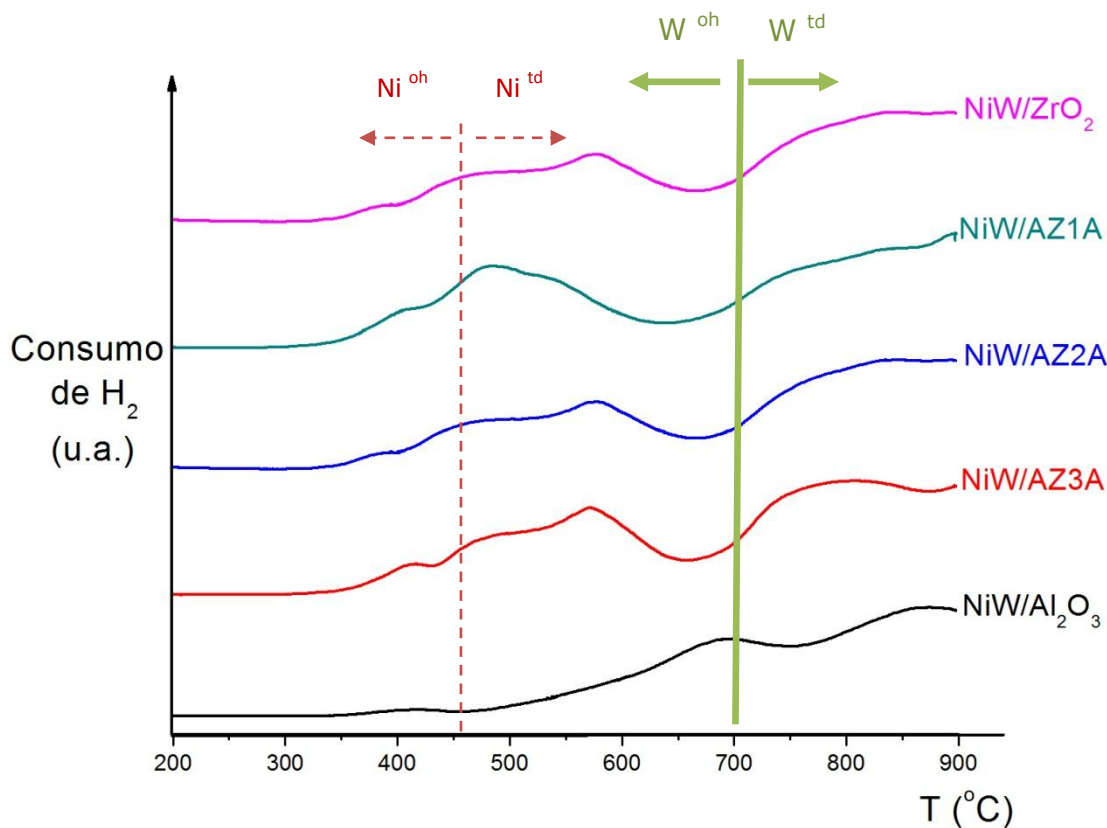


Figura 3.40 TPR de los catalizadores bimetálicos.

De la figura 3.40, existen dos zonas de reducción para catalizadores de NiW. La primera corresponde a la reducción del níquel (300 - 500 °C) y la segunda a la reducción de las especies de tungsteno (600 - 900 °C). De la primera zona de reducción de especies de Ni observamos que al aumentar el contenido de Al_2O_3 en el soporte, la reducción de especies de Ni^{2+} con simetría oh se lleva en 350 °C según los reportado [80]. De la segunda zona observamos la reducción de especies de W para los catalizadores soportados en AZA's con alto contenido de Al_2O_3 se reducen especies de W abajo de 700 °C lo que está relacionado a la transferencia de $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{4+}$ correspondiente a simetría oh. Con esto podemos concluir que para todos los catalizadores bimetálicos soportados en AZA's con alto contenido de Al_2O_3 el níquel se encuentra hexa-coordinado [$\text{Ni}^{2+} 6\text{O}^{2-}$] y el consumo de H_2 se incrementa al aumentar el contenido de ZrO_2 relacionado a una mayor interacción metal-soporte.



Resumen de Resultados

En este trabajo se investigó primeramente los efectos producidos al modificar el aditivo de síntesis HNO_3 , NH_4OH y CH_3COOH y la composición de óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, empleados como soportes de catalizadores de NiW, para la HDS de 4,6-DMDBT. Los resultados de Fisorción de Nitrógeno mostraron que la serie AZA's son sólidos mesoporosos con una superficie BET ca. de $230 \text{ m}^2/\text{g}$ mientras que para las series AZB's y AZC's presentan diámetros de poro menores a 20 \AA rango de sólidos microporosos. Los resultados de Análisis Térmico mostraron que la ZrO_2 es más estable térmicamente que la Al_2O_3 ya que la pérdida de peso fue de 31 y 55%, respectivamente; entre los óxidos mixtos los AZ5's fueron los que mostraron una menor pérdida de peso de todos sus homólogos (AZ3's y AZ8's) resultando esta composición de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, la más estable térmicamente. En conclusión, los resultados TGA de los óxidos mixtos, mostraron una última zona de pérdida de peso en $600\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ asociada a un cambio exotérmico en DTA para los AZ3's, AZ5's, asociada a la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mientras que para los AZ8's al cambio de fase de ZrO_2 tetragonal. Esto debido a que en los dos primeros óxidos los cationes de Zr^{4+} desestabilizan la Red de Al_2O_3 . Por otra parte, en el óxido mixto AZ8's los cationes de Al^{3+} no influyen en la red de ZrO_2 por ser un catión de menor tamaño, permaneciendo la estructura tetragonal. En el análisis de Difracción de Rayos X para todos los soportes preparados calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, no se observan fases segregadas de los óxidos, lo que sugiere la presencia de estructuras amorfas o microcristalinas, después se determinó la evolución de las especies presentes en los óxidos cambiando la temperatura de calcinación mostrando que los óxidos AZ3's difractan el haz en planos característicos de la fase tetragonal de la ZrO_2 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ asociado al cambio energético del tipo exotérmico a $968 \text{ }^\circ\text{C}$, la curva DTA para los óxidos AZ5's calcinados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ y $900 \text{ }^\circ\text{C}$ muestran indicios de fase tetragonal para los preparados con NH_4OH y CH_3COOH , mientras que los óxidos preparados con HNO_3 no muestran picos característicos de una fase de la ZrO_2 , presentando reflexiones de los planos característicos de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los óxidos AZ8's muestran solo reflexiones de planos característicos a la fase tetragonal observable como un cambio exotérmico en la curva DTA aproximadamente a $910 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos resultados indican que las Redes cristalinas se ven modificadas con la evolución de la temperatura de calcinación. Por otra parte, los sólidos calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ no

han formado una solución sólida y el material está libre de residuos de síntesis por lo que se emplearon para impregnación, sulfuración y evaluación de la HDS de 4,6-DMDBT.

En segundo lugar, los resultados catalíticos mostraron el catalizador NiW/AZ3A y la serie de catalizadores NiW/AZA's los más activos por gramo de catalizador. Por lo que esta serie de catalizadores fue caracterizada por Espectroscopia de Reflectancia Difusa de UV-vis, Espectroscopia Raman y Temperatura Programada de Reducción (TPR). Los resultados de Espectroscopia de Reflectancia Uv-vis, se observaron las energías de borde y la cantidad de próximos vecinos, encontrado que la energía de borde decrece en el siguiente orden $W/Al_2O_3 > W/AZ3A > W/AZ5A > W/AZ8A > W/ZrO_2$ por lo tanto la cantidad de próximos vecinos aumenta de la manera siguiente: $W/Al_2O_3 < W/AZ3A < W/AZ5A < W/AZ8A < W/ZrO_2$. De los catalizadores NiW/AZA's con alto contenido de Al_2O_3 , presentaron especies de WO_x en coordinación tetraédrica, con iones de Ni $[Ni^{2+}6O^{2-}]$ con simetría octaédrica, mientras que para los catalizadores NiW/AZA's con bajo contenido de Al_2O_3 presentaron especies de WO_x en coordinación octaédrica con iones de Ni $[Ni^{2+}4O^{2-}]$ con simetría tetraédrica, atribuido a la espinela $Ni^{2+}/\gamma-Al_2O_3$ observada para el catalizador NiW/ Al_2O_3 .

Los resultados de espectroscopia Raman para los catalizadores con alto contenido de Al_2O_3 indicaron un aumento de las vibraciones correspondientes a especies $O=W=O$, además permitió detectar las vibraciones de especies terminales $W=O$ de W/AZ3A y W/AZ5A La relación de intensidades Raman $(O=W=O+W=O)/W-O-W$ mostró un incremento considerable de las especies altamente distorsionadas de WO_x en coordinación tetraédrica y octaédrica, además de la vibración de $[Ni^{2+}6O^{2-}]$ corresponde a especies de Ni en coordinación octaédrica.

Con los estudios de temperatura programada se encontró que a diferencia de los catalizadores soportados en alúmina, la reducción de tungsteno soportado en $Al_2O_3-ZrO_2$ ocurre en dos etapas: $W^{6+} \rightarrow W^{4+} \rightarrow W^{2+}$. Es decir, el soporte coadyuva la reducción de este metal, estabilizando la fase intermedia W^{4+} . No obstante, esto no ocurre al 100 % para todos los catalizadores; el catalizador NiW/AZ3A fue el único que mostró un consumo de hidrógeno de igual magnitud en ambas etapas de reducción. Mientras que el material NiW/ ZrO_2 mostró un consumo mayor en la segunda etapa, lo que implica una reducción en un solo paso para la mayoría del metal impregnado.

Lo anterior sugiere, por espectroscopia UV-vis y Raman, que para las series de catalizadores con alto contenido de ZrO_2 favorecen especies de mayor tamaño del tipo WO_3 (cristalino) por lo tanto el número de próximos vecinos decrece y la coordinación del ion de Ni^{2+} presenta simetría tetraédrica. En espectroscopia Raman presentaron mayor desplazamiento de especies $O-W-O$

del tipo bulk, además prevalecen en 500 cm^{-1} desplazamientos de Ni del tipo $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$. Finalmente los resultados de TPR mostraron que las especies de W se reducen a temperaturas más altas (mayores de $700 \text{ }^\circ\text{C}$) reduciendo de $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{4+} \rightarrow \text{W}^0$ cabe destacar que estas reducciones se llevan arriba de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (*rango no observable en el equipo ISRI empleado en este trabajo*), estas reducciones de especies de W corresponden a una mayor interacción metal-soporte comprobada en este mismo trabajo ya que la reducción de especies de Ni comienzan arriba de $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Correlacionando los resultados de caracterización de catalizadores con los de Actividad catalítica mostraron al catalizador NiW/AZ3A con valores de 31 % mayor que el catalizador de NiW/ Al_2O_3 y con mayor afinidad hacia la ruta de Hidrogenación colocándolo como un catalizador con propiedades hidrogenantes buenas para la hidrosulfuración de moléculas altamente refractarias como lo es el 4,6-dimetildibenzotiofeno. Los resultados de caracterización para este catalizador presentaron enlaces terminales de $\text{W}=\text{O}$ y $\text{O}=\text{W}=\text{O}$. Los resultados de UV-vis favorecen a los iones de Ni (oh), lo cual indica una mayor interacción entre las especies de W (oh) relacionados con una menor interacción entre el Ni esto representa una mayor migración del promotor y de esta forma permanezca mayor la cantidad de Ni disponible para la promoción de la fase WS_2 del tipo II, con mayor dispersión y cantidad de sitios activos disponibles para que se lleve a cabo la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Conclusiones

Los resultados de caracterización de Fisisorción de N_2 mostraron que la serie AZC's preparada con CH_3COOH , presentó la mayor área superficial en m^2/g , de todas las series. Por otra parte los resultados de Análisis Termogravimétrico observados para la serie AZB's presentaron mayor estabilidad térmica, asociada a una menor pérdida de peso (TGA). Ambas series con propiedades texturales dentro del rango de materiales microporosos.

Los resultados de evaluación catalítica mostraron que la serie de catalizadores NiW soportados en la serie AZA's, fue la más activa de todas las series. Los catalizadores NiW/AZA's con alto contenido de Al_2O_3 en el soporte, presentaron iones de Ni^{2+} en coordinación octaédrica distorsionada (Uv-vis), lo cual indica una mayor interacción con las especies de W (oh) por lo tanto una mayor dispersión de especies WO_x . Con espectroscopia Raman, se observaron vibraciones del tipo $\text{W}=\text{O}$ y $\text{O}=\text{W}=\text{O}$ que una vez sulfuradas forman la fase NiWS, siendo la fase activa buscada en la hidrosulfuración de moléculas azufradas.

Además se observó en los resultados de actividad catalítica la formación mayoritariamente de MCHT, producto de la ruta de hidrogenación en la

hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno, teniendo al catalizador NiW/AZ3A, como prospecto de catalizador en hidrodesulfuración con propiedades sobresalientes de los catalizadores de NiW soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Preparados con HNO_3 .

Bibliografía

- 1 González, A., F. González. Octanaje No.66. [En línea] 2006. [Citado el: 2 de Julio de 2012] <http://www.ref.pemex.com/octanaje/o66/frm.htm> .
- 2 B. S. Clausen, H. Topsøe. (1996). Hydrotreating Catalysis. S.I.: Springer.
- 3 A. Carlsson, M. Brorson, H. Topsøe, J. Catal. 227 (2004) 530–536
- 4 M. Vrinat, Appl. Catal. 2 (1983) 137-158
- 5 B. C. Gates, M. J. Girgis, Industrial Engineering Chemistry Research 30 (1991) 2021-2058.
- 6 Niquille-Röthlisberger, Adeline y Prins, Roel, Catal. Today 123 (2007) 198–207.
- 7 A. Staniulaus , Abdulazeem M., Mohan S. R., Catal. Today 153 (2010) 1-68.
- 8 C. J. Song, C. Kwak, S.H. Moon, Catalysis Today 74 (2002) 193.
- 9 Rothenberg G., Catalysis: concepts and green applications (2008) Wiley-VCH.
- 10 M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, Catal. Letter 26 (1994) 25-35
- 11 J. M. Smith, (1990) Ingeniería de la cinética Química. Ed. Continental, Imp. México, D.F.
- 12 Y. Sakashita, Surface Science 489 (2001) 45-58.
- 13 G. Lozano-Hernandez, E. M. Lozada-Ascensio y A. Guevara-Lara, Revista mexicana de ingeniería Química 3 (2006) 311-320.
- 14 Doeuff S., Henry M., Sanchez C. y Livage J., J. Non-Cryst. Solids 89 (1987) 206.
- 15 De Boer J.H., Linsen B.G., Osinga Th. J., J. of Catal. 4 (1965) 643.
- 16 Sanchez C., Nabavi M., Doeuff S. y Livage J., Proceedings of the IV th International Conference (1989) Tucson.

- 17 C.J. Brinker. *Non-Cryst. Solid* **100** (1988), 31-37.
- 18 Y. Huang, A. White, A. Walpole, D.L. Trimm, (1989). *Applied of Catalysis A: General* 56, 177-186.
- 19 Morterra C., G. Magnacca. *Catal. Today* 27 (1996) 497-532.
- 20 H. Knözinger, P. Ratnasam. (1987). *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 17, 31-70.
- 21 K.A.H. Chraska T., *Thin Solid Films* 397 (2001)40-48.
- 22 Elvers B., Hawkins S., *Enciclopedy of Industrial Chemistry, Ulmann´s A* 28 1996 543.
- 23 A. Gutierrez-Alejandre, Perla Castillo, Jorge Ramirez, Gianguido Ramis, Guido Busca, *Appl. Catal. A: Gen.* 216 (2001) 181-194.
- 24 Yoshimura M., M. Yashima, *Solid State Ionics* 86 (1996) 1121-1149.
- 25 D. Barton, G. Shtein, M., Wilson, R. D., Soled, S. L., Iglesia E., *J. of Phys. Chem. B*, 103 (1999) 630-640.
- 26 De Aza A. H., J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl, R. Torrecillas, *Biomaterials* 23 (2002) 937-945.
- 27 V. Jayarama, C.G. Levia, T. Whitneya, R. Mehrabiana, M. *Science and Engineering: A*, 124 (1990) 65-81.
- 28 J. Seo Gil, M. H. Youn, S. Park, J. S. Chung I. K. Song, *Hidrogen Energy*, 34 (1990) 3755-3763.
- 29 A. Carlsson, M. Brorson, H.Topsøe, *J. Catal.* 227 (2004) 530-536.
- 30 Díaz de León Hernández J. N., *Tesis Doctoral UAM-I* (2010) México.
- 31 Scheffer B., Molhoeck P., Moulijn J. A., *Appl. Catal. A: General* 46 (1989) 11-30.
- 32 Y. Ji, P. Afanasiev M. Vrinat, Wenzhao Li, Can Li, *Appl. Catal. A: Gen.* 257 (2004)157-164.
- 33 G. Lozano Hernández, E.M. Lozada Ascencio, A. Guevara Lara, *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5 (2001) 311-320.
- 34 Reinhoudt, H.R., Boons, C.H.M., van Langeveld, A.D., van Veen, J.A.R., Sie, Rodenas, E., T. Yamaguchi, H. Hattori, K.J. Tanabe. *J. of Catal.* 61 (1981) 434-444.
- 35 Ouafi D., Mauge F., Payen E., Grimblot J., *Catal. Today* 4 (1998) 23-37.

- 36 Mangnus P. J., Bos A., Moulijn J. A., *J. of Catal.* 146 (1994) 437-448.
- 37 Ramirez J., Gutiérrez-Alejandre A., *Catal. Today* 43 (1998) 123-133.
- 38 Duchet J.-C., Lavalley J.-C., Ouafi D., *Catalysis Today* 4 (1989) 97-116.
- 40 Koranyi T. I., Dobrovolszky M., Koltai T., (1999) 55-71.
- 41 Voorhoeve R. J. H., Stuiver J. C. M., *Journal of Catalysis* 23 (1971) 243-252.
- 42 Vanrysselberghe, V., Le-Gall, R., Froment, F. G., *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1235-1242.
- 43 Chianelli R.R., Daage M. (1989). *Studies in Surface Science and Catalysis* 50 (1989) 1.
- 44 Toulhoat H., Kasztelan S., *Proc. 9th Int. Congress Catalysis, Ottawa I* (1988) 152.
- 45 Payen E., Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J. P. ; *Catal. Today* 4 (1985) 57-70.
- 46 Kabe T., Qian W., Funato A., Okoshi Y., Ishihara A. ; *Phys. Chem.* 1 (1999) 921-927.
- 47 M. Barrera, M. Viniegra, J. Escobar, M. Vrinat, J.A. De Los Reyes, F. Murrieta. J. García. *Catalysis Today* 98 (2004), 131-139.
- 48 J. A. Montoya, P. del Ángel y T. Viveros. *Journal of the Materials Chemistry.* 11, (2002), 944-950.
- 49 M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, *Catal. Lett.* 26 (1994) 25-35.
- 50 J. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix, *Appl. Catal.* 52 (1989) 211.
- 51 H.R. Reinhoudt, E. Crezee, A.D. van Langeveld, P.J. Kooyman, J.A.R. van Veen, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 196 (2000) 315-329.
- 52 S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova, *Appl. Catal. A: Gen.* 125 (1995) 257.
- 53 J. A. Montoya de la Fuente. Tesis Doctorado UAMI (1996) México.
- 54 M.L. Hernández, J.A. Montoya, I. Hernández, M. Viniegra, M.E. Llanos, V. Garybay, P. del Angel, *Micropor. Mesopor. Mater.* 89 (2006) 186-195.

55 F. Bataille, Jean-Louis Lemberon, Philippe Michaud, Guy Pérot, Michel Vrinat, *J. of Catal.* 191 (2000) 409-422.

56 A. J. van de Vlies, R. Prins, Th. Weber, *J. Phys. Chem B.* 106 (2002) 9277-9285

57 A. Guevara. Tesis Maestría UAM-I (1999) México.

58 Woolfolk Frias L. G., Tesis Maestría UAM-I (2011) México.

59 G. Ertl, Knozinger, J. Weitkamp, *Preparation of solid Catalysts* (1999) Wiley-VCH.

60 J.M. Dominguez, J. L. Hernandez, G. Sandoval, *Appl. Catal. A: Gen.* 197 (2000) 119-130.

61 A. Gutiérrez-Alejandre, Perla Cartillo, Jorge Ramírez, Gianguido Ramis, Guido Busca, *Appl. Catal. A: Gen.* 216 (2001) 181-194.

62 Nuñez Correa S., Tesis Doctoral UAM-I (2010) México.

63 Pecoraro, T. A., Chianelli, R. R., *J. of Catal.* 67 (1981) 430-445.

64 Mohammed, S. A. B., I.V. Ivanov, J.C. Lavalley, *Appl. of Catal. A: General* 94 (1993)71-83.

65 P. Berteau, Marie-Ange Kellens, B. Delmon. *Faraday Transactions* 87 (1991), 1425-1431.

66 E. Rodenas, T. Yamaguchi, H. Hattori, K.J. Tanabe. *Journal of Catalysts* 61 (1981), 434-444.

67 Zecchina A., D. Scarino, S. Bordita, G. Spoto, C, Lamberti, *Advance in Catal.* 46 (2001) 265-397.

68 J. A. Colin Luna Tesis Doctorado UAM-I (2000) México.

69 S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova, *Appl. Catal. A: Gen.* 125 (1995) 257.

70 Emeis C. A. *J. of Catal.* 141 (1993) 347-354.

71 H. Kim, Joon J. L. Sang H. M., *Appl. Catal. B: Enviromental* 44 (2003) 287-299.

72 L. SaIvati, L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3700-3707.

73 P. Atanasova, T. Halachev, *Appl. Catal. A: Gen.* 108 (1994) 123.

74 J.N.Díaz de León, M. Picqart, L. Massin, M. Villarroel, M. Vrinat, F.J. Gil Llambias, F Murrieta, J.A. de los Reyes, J. Mol. Catal. A: Chem. 323 (2010) 1-6.

75 J.N.Díaz de León, M. Picqart, L. Massin, M. Vrinat, J.A. de los Reyes, J. Mol. Catal. A: Chem. 363-364 (2011) 311-321.

76 Dengqian Zhang, Aijun Duan, Zhen Zhao, Guofu Wan, Zhenyong Gao, Guiyuan Jiang, Kebin Chi, Keng H. Chuang, Catal Today, 149 (2010) 62-68.

77 Reinhoudt H. R., Crezee E., Van Langeveld A. D., Kooyman P. J., Van Veen J. A. R., Moulijn J. A. ; Journal of Catalysis 196 (2000) 315-329.

78 Li Chiuping, H. Y. Lin, Y. W. Chen, Thermochimica acta 400 (2003) 61-67.

79 M.I. Zaki, N.E. Fouad, S.A.A. Mansour, A.I. Muftah Thermochimica Acta, Volume 523, Issues 1-2, 20 August 2011, Pages 90-96

80 D. C. Vermaire, P. C. van Berge, Journal of catalysis Vol. 116, (1989) p.p 309-317

81 Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.S., Rouquerol J., Siemieniewska T. Pure and Applied Chemistry 57 (1985) 603.

82 A. Skoog, Leary J.J., "Análisis Instrumental" (1999) Ed. McGraw Hil.

83 Ng K.T., Hercules D.M. The Journal of Physical Chemistry, 80 (1976) 19.



HID = Ruta de Hidrogenación

h = Horas

MCTH = Metilciclohexiltolueno

Mo = Molibdeno

N₂ = Nitrógeno molecular

Ni = Níquel

NiMo = Catalizador no soportado de Níquel-Molibdeno

NiWS = Fase activa compuesta por Níquel, tungsteno y azufre

O₂ = Oxígeno molecular

oh= coordinación octaédrica

P = Presión de operación

ppm = Partes por millón

Py= Piridina

Sg = Área específica

th= coordinación tetraédrica

UV-vis = Ultravioleta y visible

V_p = Volumen de poro

W = Tungsteno

WO₃ = Trióxido de tungsteno

ZrO₂ = Óxido de zirconio

Etapas de Síntesis sol-gel

Los materiales se sintetizaron mediante el método sol-gel a baja temperatura, descrita por *Montoya et al., 1996; Escobar et al., 2001* los procesos se resumen, en la figura A.1. La síntesis consiste en la obtención de precursores de óxidos mediante la hidrólisis de alcóxidos de aluminio y/o zirconio. Estos son reactivos fácilmente hidrolizables, por lo que su manejo se realizó en atmósfera inerte (Ar) libre de humedad.

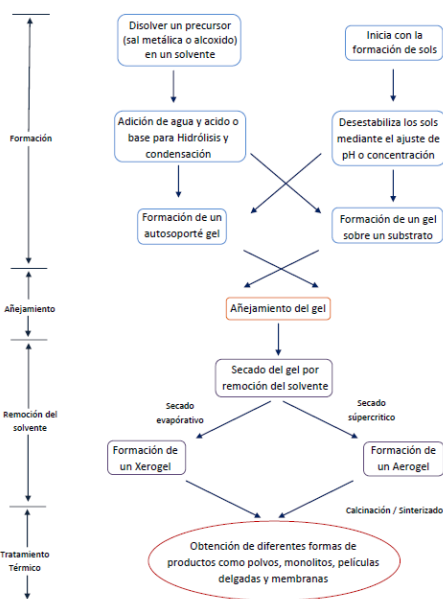


Figura A.1 Peso molecular de especies presentes.

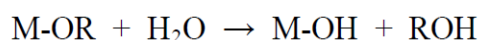
A partir de diversos trabajos de sólidos sintetizados por diferentes métodos, se observa que el método de sol-gel genera la posibilidad de crear óxidos mixtos con mayor área superficial que los óxidos puros iniciales. El control de cada paso en este método permite obtener materiales con altas áreas superficiales, materiales de alta pureza, distribución de poro y tamaños de partícula específicos. El método de sol-gel presenta además una opción viable

para obtener óxidos con alta estabilidad térmica y mejor interacción con los iones metálicos.

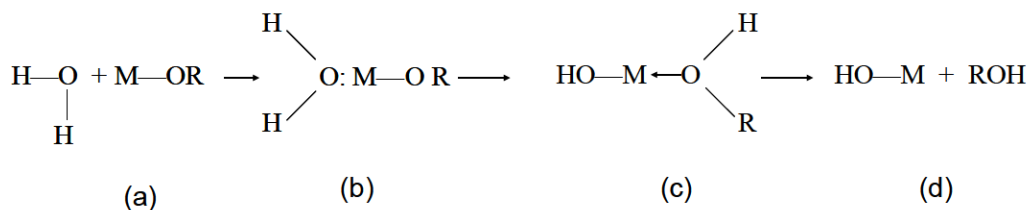
A continuación se definen algunos términos relevantes del método.

La palabra sol define un estado coloidal, es decir estado de dispersión de partículas en el seno de un líquido. Los coloides se constityen por partículas sólidas con diámetro comprendido entre 0.2 y 0.002 micras. Un gel es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor que una micra. La química del sol-gel se basa en reacciones de polimerización inorgánica, en las cuales una solución de precursores moleculares orgánicos se transforma progresivamente en una red tridimensional. Las etapas de reacción que toman lugar durante la síntesis pueden dividirse en dos: *hidrólisis y condensación*.

Para la hidrólisis del grupo alcóxido, el esquema general puede ser representado de la siguiente manera:

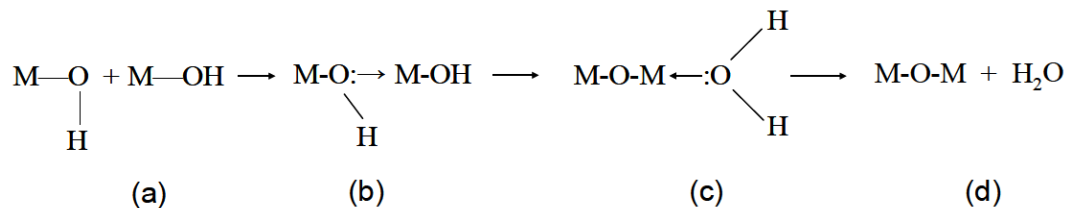


donde, M es el átomo metálico y OR el radical alcóxido. La hidrólisis puede ocurrir vía un mecanismo de sustitución nucleofílica (S_N , reacción II), el cual involucra la adición nucleofílica (A_N), etapas (a) y (b); seguida por la transferencia de un protón a partir de la molécula que ataca a un alcóxido o ligando-hidroxi dentro del estado de transición (c) y la eliminación de las especies protonadas como alcohol.

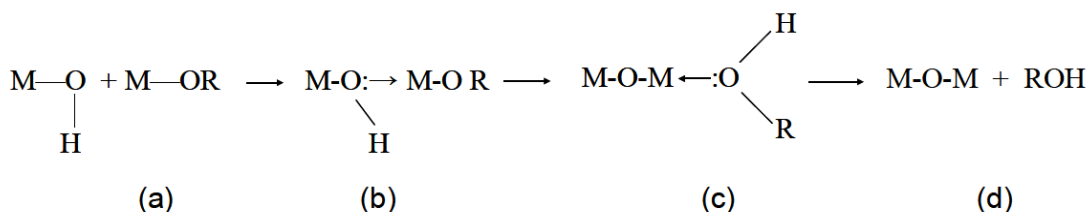


La condensación ocurre tan pronto se formen los grupos hidroxilo (MOH). Para esta etapa, se han propuesto tres mecanismos competitivos dependiendo de las condiciones experimentales:

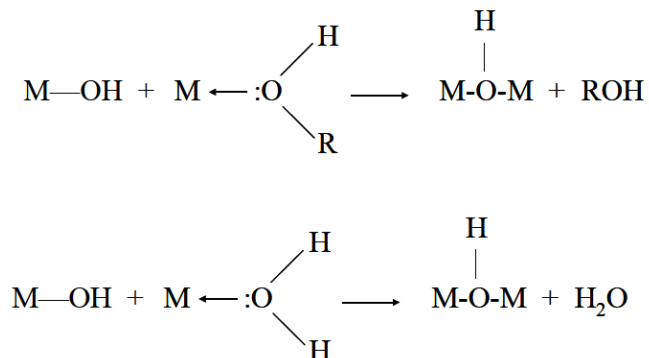
A. *Alcoxolación*: reacción por la cual se realiza en puente oxo a través de la eliminación de una molécula de alcohol:



B. *Oxolación*: sigue el mismo mecanismo que la alcoxolación, pero el grupo R de la especie saliente es el protón y el grupo saliente es una molécula de agua:



C. *Olación*: Cuando $N-Z \geq$ (N es el número de coordinación del catión M, y Z es el estado de oxidación del catión), la condensación puede ocurrir por la olación:



La versatilidad de la técnica sol-gel se basa en la posibilidad de manipular a conveniencia en gran número de factores que influyen en las propiedades finales del material. Dentro de estos destacan la naturaleza del átomo metálico, estructura molecular del alcóxido precursor, variación de relación del aditivo, naturaleza del disolvente y de los aditivos químicos empleados. A continuación se describen algunos de estos aspectos descritos por [Escobar, 2001](#).

- ❖ *Naturaleza del átomo metálico*: la reactividad de los alcóxidos de diferentes metales hacia reacciones nucleofílicas se incrementa cuando el grado de instauración (número de coordinación del átomo metálico menos su número de oxidación) y la carga parcial (δ^+) aumenta.
- ❖ *Variación de la relación del aditivo de síntesis ($\text{H}_2\text{O}/\text{M}$)*: Este parámetro es de fácil control, pero de fundamental importancia, dado que permite tanto

el control del tamaño medio de las especies macromoleculares formadas como de la textura estructura y propiedades físicas.

- ❖ Tipo de catalizador de síntesis: La adición de ácidos inorgánicos favorece el mecanismo sol-gel al darse la protonación de ligandos alcóxido, los cuales se transforman en mejores grupos salientes. Los catalizadores básicos aumentan la afinidad nucleofílica de las moléculas entrantes. La velocidad de las reacciones de hidrólisis se incrementa bajo condiciones ácidas, en tanto que la condensación se acelera en presencia de catalizadores básicos.
- ❖ Tipo de disolvente: Los disolventes normalmente usados son alcoholes que contienen el mismo grupo alquilo que el alcóxido a disolver. Los alcóxidos metálicos se comportan como ácidos de Lewis y reaccionan con bases de Lewis, conduciendo a la formación de solvatos.

Metodología experimental

Cálculos para la síntesis de catalizadores NiW por el método de humedad incipiente

La impregnación es introducir moléculas de un cuerpo entre las de otro sin que estas se combinen (<http://www.wordreference.com/definicion/húmedo>), por lo tanto la impregnación húmeda o incipiente se refiere a la incorporación de la iones de las sales una vez disociadas en H₂O (cantidad suficiente antes de saturar la superficie del soporte; previo a la impregnación se requiere conocer el V_p del soporte para hacer la disociación de las sales con la cantidad exacta de agua) a las matrices de los soportes usados.

En la Tabla B.1 se enlistan los materiales involucrados en la preparación de catalizadores NiW así como su peso molecular.

Tabla B.1 Peso molecular de especies presentes.

Compuesto	Peso molecular (g/mol)
MTA	3151
NN	291
NiO	75
WO ₃	2312
W	184
Ni	59

Los cálculos realizados a continuación parten de la suposición de que todo el tungsteno presente se encuentra en forma de WO₃, así como todo el níquel está en la forma NiO. Esto como estándar interno que nos permite comparar resultados derivados de diferentes investigaciones.

En primer lugar, debemos dejar claro lo que buscamos y lo que conocemos. Nos interesa saber qué cantidad de sales precursoras (MTA y NN) debemos agregar a una cantidad m_s de soporte para obtener un porcentaje de tungsteno (fracción masica x) soportado deseado, fijando la relación atómica R y dicha fracción :

$$R = \frac{Ni}{Ni+W} \quad ; \quad x = \frac{\%W}{100} = \frac{m_W}{m_t} \quad \text{Ec. B.1}$$

Para ello, comenzamos definiendo la masa total del catalizador m_t , como la masa del soporte m_s más la masa del trióxido de tungsteno m_{WO_3} mas la masa del oxido de niquel m_{NO} :

$$m_t = m_s + m_{WO_3} + m_{NO} \quad \text{Ec. B.2}$$

Escrito de otra forma:

$$m_s = m_t - m_{WO_3} - m_{NO} \quad \text{Ec. B.3}$$

Dividiendo entre m_W :

$$\frac{m_s}{m_W} = \frac{m_t}{m_W} - \frac{m_{WO_3}}{m_W} - \frac{m_{NO}}{m_W} \quad \text{Ec. B.4}$$

Dado que:

$$\frac{m_{WO_3}}{m_W} = \frac{PM_{WO_3}}{PM_W} \quad ; \quad \frac{m_{NO}}{m_W} = \frac{Ni}{W} \frac{PM_{NO}}{PM_W} \quad ; \quad \frac{Ni}{W} = \frac{R}{1-R} \quad \text{Ec. B.5}$$

Llegamos fácilmente a:

$$\frac{m_W}{m_s} = \frac{1}{\frac{1}{x} - \frac{PM_{WO_3}}{PM_W} - \frac{R}{1-R} \frac{PM_{NO}}{PM_W}} \quad \text{Ec. B.6}$$

Este resultado representa la masa de tungsteno que se debe impregnar por unidad de masa del soporte. Si lo transformamos a moles de tungsteno n_W por gramo de soporte:

$$\frac{n_W}{m_s} = PM_W \frac{m_W}{m_s} \quad \text{Ec. B.7}$$

Puesto que cada mol de MTA contiene 12 moles de W, la masa de MTA que se debe agregar a cada gramo de soporte resulta:

$$\frac{m_{MTA}}{m_s} = \frac{PM_{MTA} n_W}{12 m_s} \quad \text{Ec. B.8}$$

Para calcular la cantidad de nitrato de níquel por gramo de soporte, partimos de la relación másica Ni/W:

$$\frac{m_{Ni}}{m_W} = \frac{R PM_{Ni}}{1 - R PM_W} \quad \text{Ec. B.9}$$

Los moles de Ni por gramo de soporte serán entonces:

$$\frac{n_{Ni}}{m_s} = PM_{Ni} \frac{m_{Ni}}{m_W} \frac{1}{m_s} \quad \text{Ec. B.10}$$

Por lo tanto la cantidad de nitrato de níquel por gramo de soporte resulta:

$$\frac{m_{NN}}{m_s} = PM_{NN} \frac{n_{Ni}}{m_s} \quad \text{Ec. B.11}$$

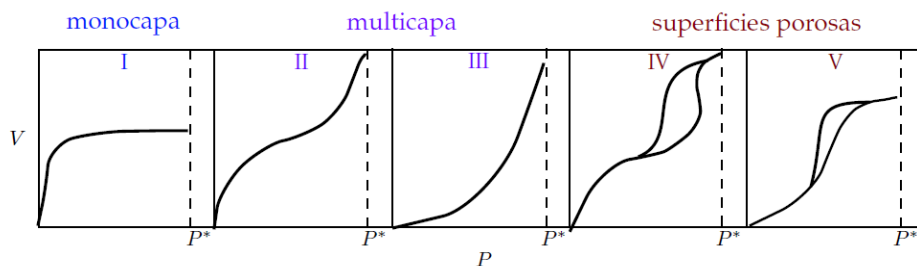
Expandiendo las ecuaciones B.8 y B.11 tenemos que:

$$\frac{m_{MTA}}{m_s} = \frac{PM_{MTA} PM_W}{12 \left(\frac{1}{x} - \frac{PM_{WO3}}{PM_W} - \frac{R PM_{NO}}{1 - R PM_W} \right)}$$

$$\frac{m_{NN}}{m_s} = \left(\frac{PM_{Ni}}{PM_W} \right) \left(\frac{R}{1 - R} \right) \frac{PM_{NN} PM_{Ni}}{\left(\frac{1}{x} - \frac{PM_{WO3}}{PM_W} - \frac{R PM_{NO}}{1 - R PM_W} \right)}$$



moléculas de vapor que se utilice como adsorbato. Además, las estructuras porosas de la mayoría de los sólidos no son sencillas, sino que son el resultado de interconexiones entre poros con diferentes formas y tamaños. Debido a esto, no existe una única forma de isoterma sino que existen varios tipos. La clasificación de isotermas de adsorción más aceptada es la propuesta por la IUPAC (Sing, 1985), que distingue seis tipos de isotermas, que se muestran en la figura D.1.



Figuras D.1 Clasificación de las isotermas de adsorción de gases y vapores según la IUPAC. (Adpatado Sing, 1985)

La isoterma de **tipo I**, representada matemáticamente por la ecuación de la isoterma de Langmuir, puede ser debida a la existencia de quimisorción, adsorción en microporos, adsorción en disolución, o adsorción física en superficies muy homogéneas.

La isoterma **tipo II** corresponde a adsorción en mono-multicapas, en sólidos no porosos o macroporos, que presentan heterogeneidad superficial.

La isoterma **tipo III** se presenta cuando la interacción adsorbato adsorbente es débil, menor que la existente entre las moléculas de adsorbato.

La isoterma **tipo IV** es igual que la tipo II en la zona de presiones bajas e intermedias, si bien a presiones medias comienza la condensación capilar en los mesoporosos. Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis.

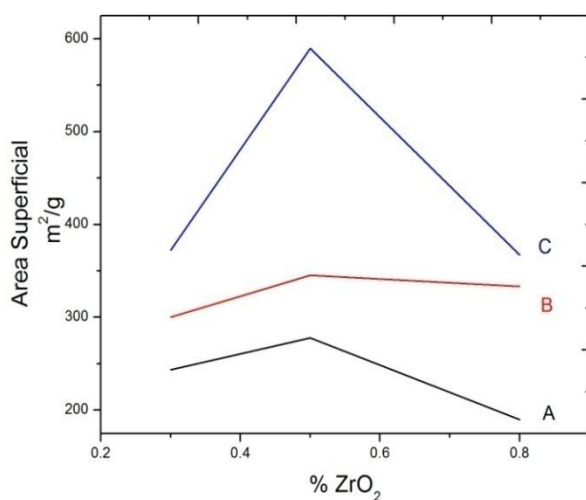
La isoterma **tipo V** indica adsorción débil a presiones bajas, seguida de condensación capilar. Son poco comunes, y de difícil interpretación.

La isoterma **tipo VI** aparece cuando se trata de adsorción en superficies muy homogéneas, donde cada capa empieza a formarse cuando la anterior está prácticamente completa.

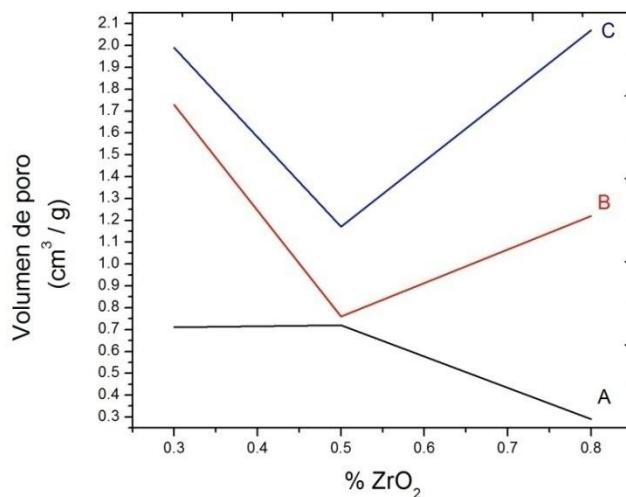
Cada una de las capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones, correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. En función del tipo de porosidad presente en la muestra a estudiar se pueden utilizar varios gases diferentes en el análisis. Cuando el objetivo es determinar parámetros texturales del sólido, deben seleccionarse unas condiciones en que la adsorción física sea predominante sobre la quimisorción (de

Boer, 1965). Para ello, se opera con gases inertes y a bajas temperaturas. Se utilizan gases como N_2 , CO_2 , Ar, He, CH_4 , benceno, etc., pero sin duda el adsorbato más utilizado en la caracterización de la estructura porosa de un sólido es el N_2 a una temperatura de 77 K. Presenta la ventaja de que el área que ocupa cada molécula adsorbida, que en principio es función del empaquetamiento del adsorbato en la superficie del sólido, es prácticamente constante sea cual sea la naturaleza del adsorbente. Otra ventaja es que las interacciones puestas en juego en su adsorción son de la magnitud adecuada para la aplicación de los modelos comúnmente utilizados para el cálculo de la superficie específica.

Resultados graficados de la [tabla 3.4](#) del capítulo 3, presentados en las [figuras C.1 y C.2](#).



Figuras C.1 Área superficial vs fracción mol de ZrO_2 de los óxidos mixtos: A) AZA's, B) AZB's y C) AZC's.



Figuras C.2 Volumen de poro vs fracción mol de ZrO_2 de los óxidos mixtos: A) AZA's, B) AZB's y C) AZC's.

De este análisis en la [figura C.1](#), independiente del aditivo se forma un máximo de área superficial para la serie AZ5's siendo la serie AZC's las de mayor área superficial formadas por el agente complejante CH_3COOH . Por otra parte en la [figura C.2](#) el comportamiento de la serie AZA's se observa un máximo para el óxido AZ5A, asociada al tipo de poro cilíndrico, para las series AZB's y AZC's el comportamiento es contrario ya que son poros tipo cuña teniendo un problema tipo cuello de botella entre el adsorbato y el adsorbente, asociado un mínimo para los óxidos mixtos AZ5B y AZ5C.

Difracción de Rayos X (DR-X)

D.1 Estimación cuantitativa

Todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Puesto que aun los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfieran constructivamente sería muy pequeña, si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal está dada por la ecuación de Bragg (véase [ecuación D.1](#)).

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta$$

Ecuación D.1

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado: los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren de manera positiva o negativa, dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo. Además, el poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones. Por lo tanto, la posición de los haces difractados por un cristal sólo depende del tamaño y de la forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de estos en la unidad repetitiva. Por consiguiente, no existen 2 sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción, si se toma en cuenta tanto la dirección y la intensidad de todos los haces difractados.

A continuación se describirá de manera general, el funcionamiento de un instrumento de Rayos X; los componentes del instrumento de Rayos X incluyen una fuente, filtros de rayos X, monocromador (SLIT), detectores de Rayos X y procesadores de señal (véase [figura D.1](#)).

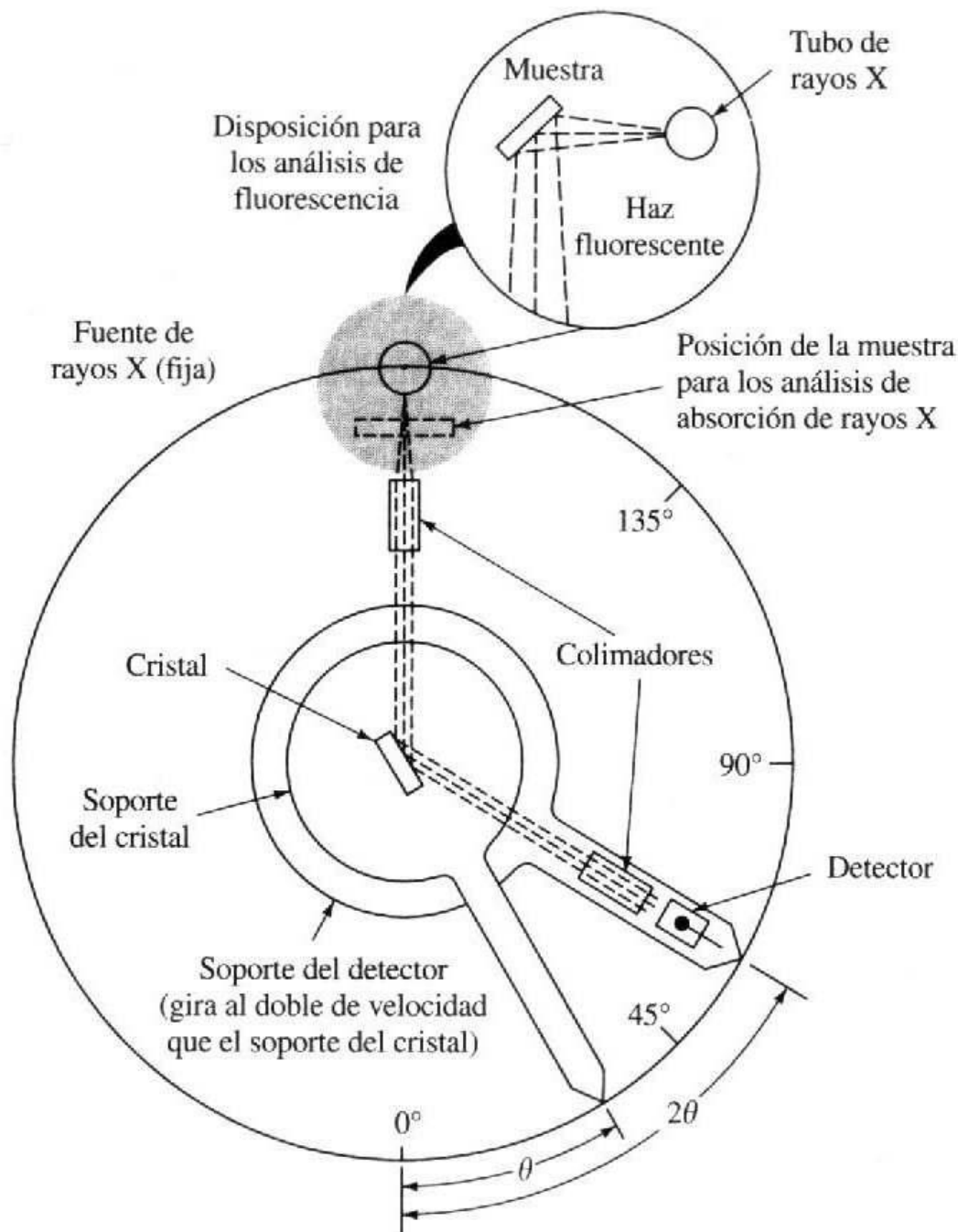


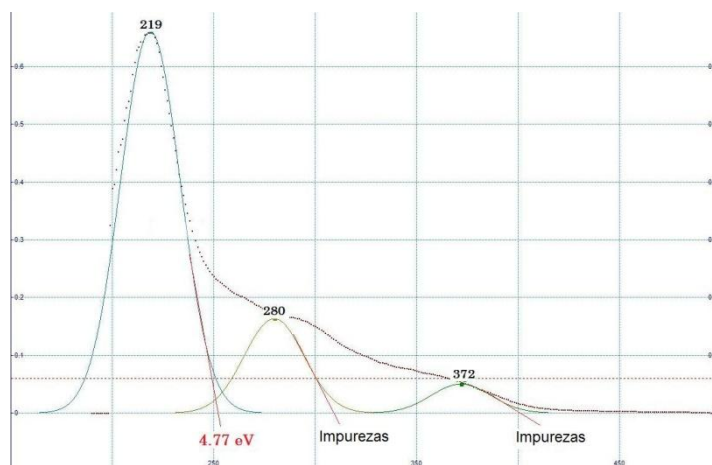
Figura D.1 Esquema generalizado de un instrumento de Rayos X. Adaptado Lara-Boch.

La fuente más común es el tubo de rayos X, el cual puede tener una variedad de formas. Éste consiste de un tubo al alto vacío en el que se instala un cátodo de Wolframio y un ánodo sólido. El ánodo consta normalmente de un bloque pesado de cobre con un blanco de metal dispuesto sobre o empotrado en la superficie de cobre. Se utilizan circuitos separados para el calentamiento del filamento y para acelerar los electrones hacia el blanco.

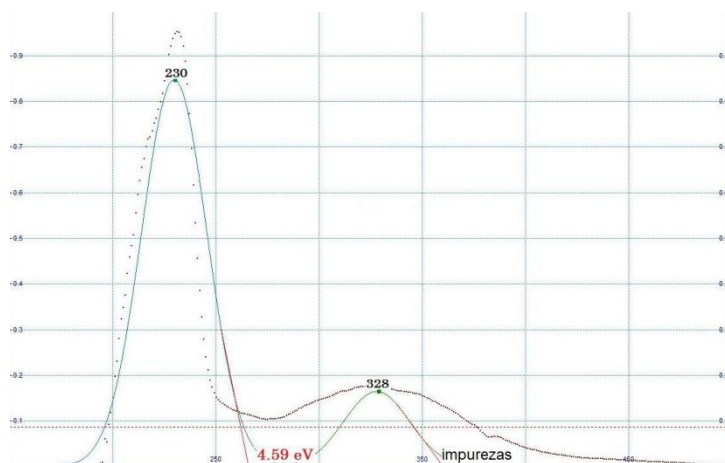
La ecuación de Kubelka-Munk brinda información cualitativa sobre las especies que existen en la muestra al graficar sus valores contra longitud de onda (nm), también se puede obtener información cualitativa de la coordinación del metal de transición asignado a las señales de absorción.

Los espectros de reflectancia de Uv-vis se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin Elmer Uv-vis lambda 35, equipado con una esfera de reflectancia difusa para el análisis de las muestras. Se utilizó MgO como material de calibración (blanco). La adquisición de datos fue de 200-1000nm con una velocidad de 60 nm/min.

Resultados de la deconvolución Gaussiana empleando PeakFit v4 para los soportes de Al_2O_3 , ZrO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ preparados en este trabajo



Figuras E.1 Desconvolución Gaussiana del espectro del óxido de Al_2O_3 .



Figuras E.2 Desconvolución Gaussiana del espectro del óxido de ZrO_2 .

Absorción Atómica (AA)

La espectroscopia de absorción atómica (AA) utiliza la absorción de la luz para medir la concentración de átomos en fase gas. Dado que las muestras son generalmente líquidos o sólidos, los átomos o iones del analito deben ser vaporizados empleando una llama o un horno de grafito. Los átomos absorben la luz ultravioleta o visible y hacen transiciones a mayores niveles de energía electrónica. La concentración del analito se determina a partir de la cantidad de absorción. La aplicación de la ley de Beer-Lambert directamente en espectroscopia AA es difícil debido a las variaciones en la eficiencia de atomización de la matriz de la muestra, y falta de uniformidad de la concentración y la longitud de la trayectoria de átomos de analito (en horno de grafito AA).

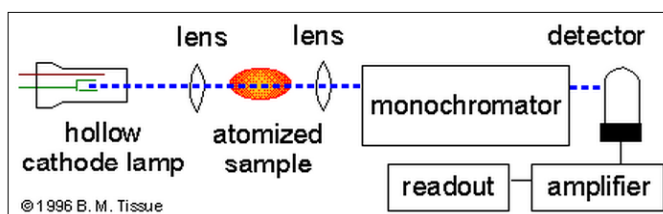


Figura F.1 Esquema de un equipo de AA. (Adaptado <http://www.files.chem.vt.edu/chem-ed/spec/atomic/aa>)

Mediciones de la concentración generalmente se determina a partir de una curva de trabajo después de calibrar el instrumento con patrones de concentración conocida. La cuantificación de las especies químicas mediante el análisis de espectrofotometría de absorción atómica se llevo a cabo bajo las siguientes condiciones, [tabla F.1](#):

Tabla F.1 Condiciones de operación en la AA (Varian, Modelo Spect AA-20)

Especie	Corriente de la lampara [mA]	Longitud de onda [nm]	Apertura [nm]	Intervalo optimo de lectura [ppm]
Ni	4	341.5	0.1	0.1-20
W	20	400.9	0.1	10-1500



Absorción de Piridina (IR-PY)

La caracterización de la acidez por espectroscopia de infrarrojo con adsorción de piridina tiene las ventajas de distinguir entre los sitios ácidos tipo Lewis (L) y los del tipo Brönsted (B), el catalizador puede tener tratamiento *in situ*, y la distribución de fuerza ácida puede ser determinada por termodesorción de piridina. Sin embargo, los datos en la literatura de la integral del coeficiente de extinción molar (CEM) definido la Ec. E.1 y la ley de Beer, Ec. E.2, varían hasta en un factor de 4, lo cual dificulta una confiable cuantificación de los sitios.

Emeis, 1993 plantea usar las bandas características de adsorción de piridina de los sitios B (1545 cm⁻¹, banda del ion piridonio) y sitios L (1455 cm⁻¹) para determinar el CEM. La investigación se desarrolló usando catalizadores soportados en silica-alúmina y zeolitas y se asume que tanto el *CEM de sitios B y L, son independientes del catalizador y de la fuerza ácida del sitio.*

$$CEM = \int \varepsilon d\sigma$$

$$A \equiv \varepsilon c D$$

Donde:

$\sigma \equiv$ numero de onda (cm⁻¹);

$A \equiv$ absorbancia, $\log_{10} = (I_0/I)$, donde I_0 e I son la intensidad de radiación incidente y transmitida respectivamente;

$\varepsilon \equiv$ coeficiente de extinción molar (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹);

$D \equiv$ longitud de la trayectoria del haz (cm).

En el trabajo de *Emeis, 1993*; graficó el área bajo la curva total de las bandas de absorción características de los sitios B y L, representada por $IA(X)$, contra la cantidad de piridina adicionada, C_{py} . Se encontró una función lineal a bajas concentraciones,

Para determinar la cantidad de cada sitio B y L, $C(Y)$, se integró la Ley de Beer (Ec. E.2) sobre la banda de absorción (X) de cada especie (Y), obteniendo:

$$IA(X) = CEM(X) \cdot C(Y) \cdot D$$

Donde $C(Y)$ es la concentración de la especie Y en la pastillas de la muestra de grosor D . Ahora bien, si la cantidad de Y por cm^2 en la pastilla es:

$$\phi(Y) = C(Y) \cdot D$$

Combinando estas dos últimas ecuaciones, tenemos:

$$\phi(Y) = \frac{CEM(X)}{IA(X)}$$

Para obtener la concentración por separado de los sitios B y L, tenemos:

$$\phi(B) + \phi(L) = \phi(P_Y)$$

$$\phi(P_Y) = \frac{C_{P_Y}}{3.1416r^2}$$

Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica basada en la dispersión inelástica de luz monocromática, por lo general de una fuente láser. La dispersión inelástica significa que la frecuencia de los fotones monocromáticos en los cambios de luz tras la interacción con una muestra. Los fotones de la luz láser es absorbida por la muestra y reemitida a continuación. Frecuencia de la remitida fotones se desplaza hacia arriba o hacia abajo en comparación con la frecuencia original monocromática, que se llama el efecto Raman.

(Skoog, 2000) Este cambio proporciona información acerca de las transiciones vibracionales, frecuencia de rotación y otro de baja en las moléculas. El efecto Raman se basa en deformaciones moleculares en campo eléctrico E determinada por α polarizabilidad molecular. El láser como haz de luz puede ser considerada como una onda electromagnética oscilante con vector eléctrico E . Tras la interacción con la muestra induce momento dipolar eléctrico $P = \alpha E$ que deforma moléculas. Debido a la deformación periódica, las moléculas comienzan vibrando con una frecuencia característica ν_m .

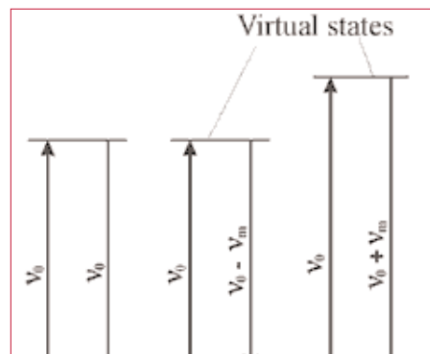


Figura H.1 Frecuencias oscilantes en desplazamiento Raleigh, Anti-stokes y Raman, respectivamente.

La amplitud de vibración se llama desplazamiento nuclear. En otras palabras, la luz monocromática láser con frecuencia ν_0 excita las moléculas y los transforma en dipolos oscilantes. Estos dipolos oscilantes emiten luz en tres diferentes frecuencias (figura H.1) cuando:

1. Una molécula sin modos Raman-activos absorbe un fotón con la frecuencia ν_0 . La molécula excitada vuelve de nuevo al mismo estado de vibración de base y emite luz con la misma frecuencia ν_0 como una fuente de excitación. Este tipo de interacción se denomina dispersión elástica de Rayleigh.

2. Un fotón con frecuencia ν_0 es absorbida por Raman, la molécula que activa en el momento de la interacción se encuentra en la base estado vibracional. Parte de la energía del fotón es transferida al modo activo en Raman con ν_m frecuencia y la resultante frecuencia de la luz dispersa se reduce a $\nu_0 - \nu_m$. Esta frecuencia se denomina frecuencia Raman Stokes, o simplemente "Stokes".

3. Un fotón con frecuencia ν_0 es absorbida por una molécula Raman-activo, que, en el momento de la interacción, ya está en el estado vibracional excitado. El exceso de energía de modo Raman-activo, excitado se libera, vuelve a la molécula básica en estado de vibración y la frecuencia resultante de la dispersión de la luz sube a $\nu_0 + \nu_m$. Esta frecuencia se denomina frecuencia Raman AntiStokes, o simplemente "Anti-Stokes".

Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Para obtener información relativa a las posibles especies formadas durante la activación de los catalizadores preparados, así como la temperatura en que ocurren estas reacciones, se realizaron pruebas de reducción a temperatura programada en un equipo ISRI (RIG-100) equipado con un detector de conductividad térmica. Las pruebas de reducción se realizaron con 50 mg de la muestra contenida en un reactor de cuarzo desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y un flujo de 60 mL min⁻¹ de una mezcla 10% H₂/Ar (INFRA), [figura J.1](#) Esta técnica permite además conocer el número de especies reducibles y su cantidad como función del consumo de hidrógeno durante la reacción.

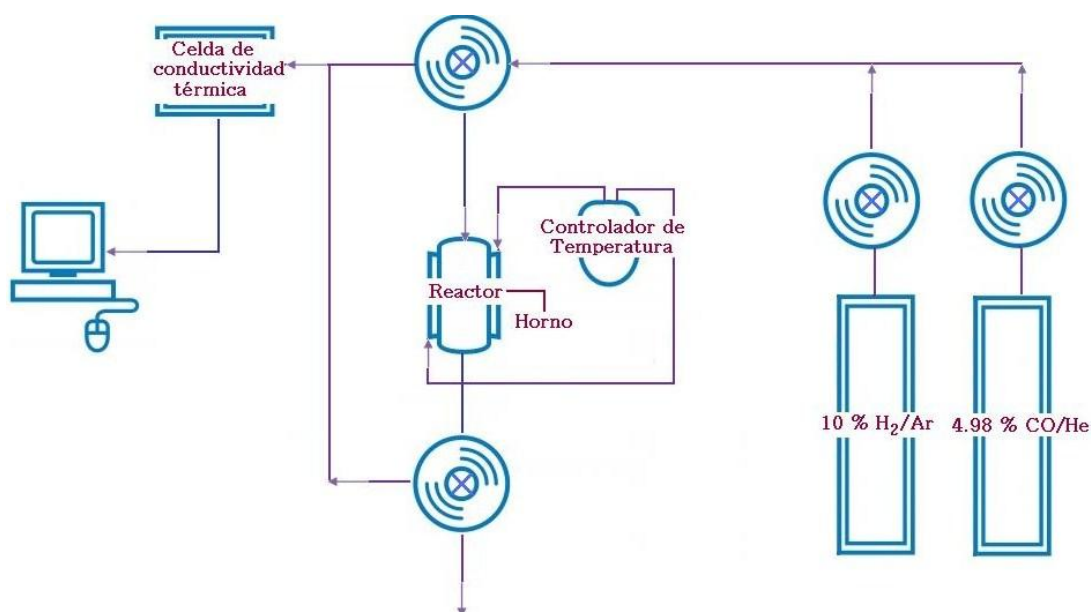


Figura J.1 Sistema de termo reducción programada ISRI.

Para la curva de calibración se emplearon muestras de óxido de cobre a 6.6, 12.4 y 18.2 % mol de Cu obteniendo la siguiente señal [figura J2](#):

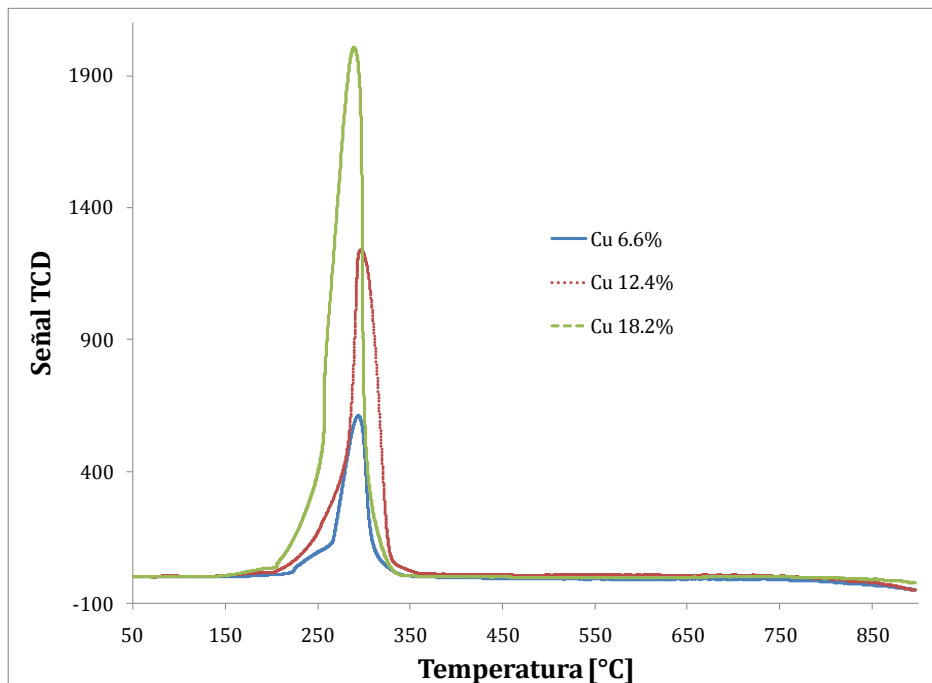


Figura J.2 Señal TCD para los diferentes óxidos de Cobre.

La curva de calibración cuantifica el consumo de moles de H₂ (μmol) respecto el área bajo la curva, resultando la ecuación de moles de H₂, [figura J3](#):

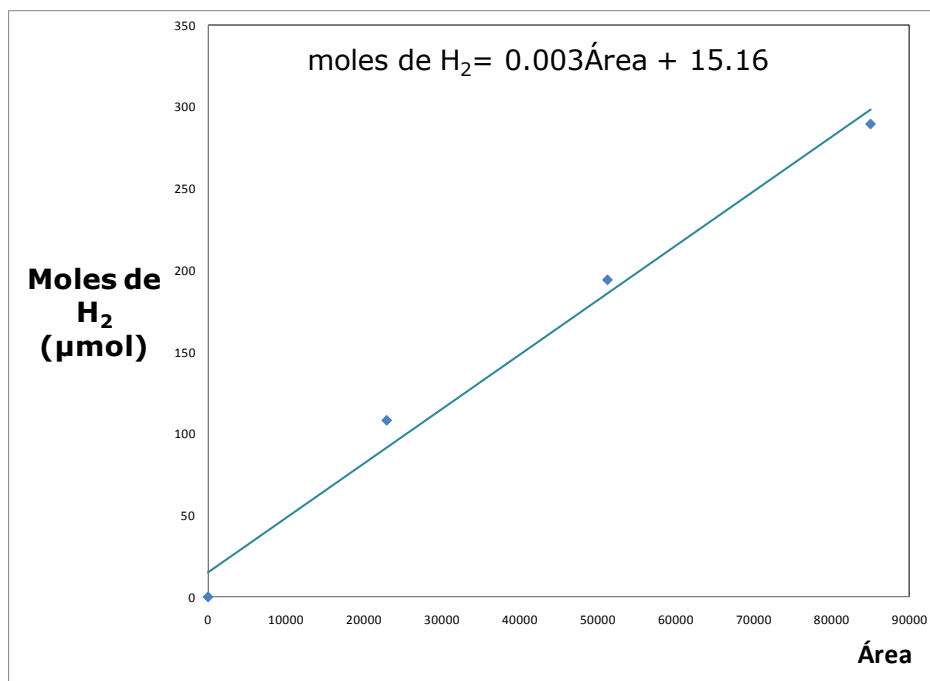


Figura J.3 Curva de calibración.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00082

Matrícula: 2113802861

EVALUACIÓN EN
HIDRODESULFURACIÓN DE
4,6-DIMETILBENZOTIENO DE
CATALIZADORES DE NiWS/Al₂O₃-ZrO₂

En México, D.F., se presentaron a las 15:00 horas del día 18 del mes de marzo del año 2013 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA
DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA
DR. ALFREDO GUEVARA LARA



GERARDO CHAVEZ E.
GERARDO CHAVEZ ESQUIVEL
ALUMNO

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, 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: GERARDO CHAVEZ ESQUIVEL

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

Aprobar

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

REVISÓ

[Signature]
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

[Signature]
DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTA

[Signature]
DRA. NANCY COROMOTO MARTIN
GUAREGUA

VOCAL

[Signature]
DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

SECRETARIO

[Signature]
DR. ALFREDO GUEVARA LARA