



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA
Nanocatálisis

Caracterización y evaluación de catalizadores NiW soportados en alúmina-titania sintetizada por sol-gel: Efecto del surfactante

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:
Ana Luisa Castañeda Garcés

DIRECTOR DE TESIS
Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA FEBRERO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Ana Luisa Castañeda Garcés

A mi familia,

por todos los sacrificios para que pudiera alcanzar mis sueños.

Agradecimientos

A mi Padre Celestial por su eterna compañía cuando me sentía sola.

A mi familia, Jimena, Santiago y Alex que siempre me inspiran a ser una mejor persona, Dayra, Ernesto, Celia, Víctor y Jesús por apoyarme durante todo este viaje, echarme porras y sacarme adelante, a los Garcés por todas las reuniones familiares y las pláticas. A Tayde por siempre cantarme las mañanitas sin motivo aparente, a los Castañeda por los chistes sin sentido que siempre me sacan una sonrisa.

A Carlos por demostrarme que las palabras no son la única forma de decir te quiero.

A las increíbles personas que conocí en Ensenada y la hicieron mi hogar.

A Soto por enseñarme a disfrutar un poco más de la vida y que hay amigos que no te esperas, por todas las risas, recetas locas de comida, chistes de mormones, todo el tiempo como compañeros de caja y traila y sobre todo por la ayuda y apoyo moral al hacer esta tesis.

A Mariana porque cuando necesitaba algo era la primera en ayudarme, por escuchar mis locuras y por todos los helados compartidos.

Al original squad porque el primer año de la carrera no hubiera sido lo mismo sin ustedes. A Diana por todas las salidas a Dax, las pláticas y la confianza. A Omar por la comida, ya sea a lugares nuevos y por arriesgarte e intentar cosas nuevas. A Lau, Emiliano, Jairo, Iván, Oscar, Aracely, Valeria y Karina por su amistad y buenos momentos juntos.

A Karia y Cristóbal porque me apoyaron en el momento que más quería rendirme

Al Dr. Noé Díaz de León por su apoyo, su eterna paciencia, su tiempo, su asesoría, por el viaje a Monterey, todos los desayunos, platicas y risas.

Al Dr. Sergio Fuentes por permitirme ser parte del grupo de investigación, por las clases y consejos.

A los miembros del jurado Dr. Juan Cruz, Dr. Edgar Reynoso, Dr. Gabriel Alonso por su aportación a esta tesis.

A E. Aparicio y F. Ruiz por su apoyo técnico en DRX y TEM.

Al proyecto SENER-CONACYT 117373 por la beca otorgada y financiamiento de este trabajo.

Índice

<i>Índice de Figuras</i>	vi
<i>Índice de Tablas</i>	viii
<i>Índice de Ecuaciones</i>	viii
Capítulo I	1
1.1.Introducción	1
1.2.Referencias.....	4
Capítulo II	7
2.1. Estado del Arte.....	7
2.1.1. Efecto de la fase activa en la actividad catalítica	7
2.1.2. Efecto del soporte en la actividad catalítica.....	7
2.1.3. Modificación del soporte.....	8
2.1.3.1. Efecto de los parámetros de síntesis.....	9
2.1.3.2. Efecto del surfactante en la morfología del soporte.....	11
2.2. Conclusiones del análisis bibliográfico	12
2.3. Hipótesis	13
2.4. Objetivos	13
2.5. Referencias.....	13
Capítulo III	16
3.1. Síntesis de los soportes	16
3.1.1. Variaciones de metodología.....	16
3.1.1.1. Variación de temperatura	16
3.1.1.2. Variación de surfactante.....	17
3.2. Preparación de los catalizadores	17
3.3. Evaluación catalítica	17
3.3.1. HDS de 3,metil-tiofeno (3MT)	17
3.4. Técnicas de Caracterización	19
3.4.1. Fisisorción de Nitrógeno	19
3.4.2. Espectroscopía de Plasma	19
3.4.3. Difracción de Rayos X.....	20
3.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	21

3.4.5. Espectroscopía Raman	22
3.4.6. Espectroscopía UV-Vis.....	23
3.5. Referencias.....	24
Capítulo IV.....	27
4.1. Caracterización de los soportes.....	27
4.1.1. Fisisorción de Nitrógeno.....	27
4.1.1.1. Efecto de la temperatura de síntesis	27
4.1.1.2. Efecto de la variación de surfactante	29
4.1.2. Espectroscopía de Plasma	32
4.1.3. Difracción de Rayos X.....	33
4.1.4. Espectroscopía UV-Vis.....	35
4.4.5. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	36
4.2. Caracterización de los catalizadores	39
4.2.1. Espectroscopía de Plasma	39
4.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	40
4.2.3. Espectroscopía Raman	44
4.2.4. Espectroscopía UV-Vis.....	46
4.3. Evaluación Catalítica	48
4.4. Referencias.....	53
Capítulo V	56
5.1. Conclusiones	56

Índice de Figuras

Figura 1.1. Gráfica comparativa de Densidad API vs % de S.....	2
Figura 1.2. Producción de petróleo por tipos 2016	2
Figura 1.3. Casos de estudio empresa Albemarle, caso (A) y caso (B)	4
Figura 2.1. Actividad de catalizadores NiW/X en la HDS de 3MT en estado estacionario a diferentes temperaturas.	8
Figura 2.2. Efecto de la temperatura en las áreas superficiales para óxidos mixtos y puros	11
Figura 2.3. A) Diámetro y B) longitud de nanovarillas en función del \overline{PM} de surfactante..	12
Figura 3.1. Esquema de A) sistema de reacción y B) reactor utilizado para las reacciones de HDS.	18
Figura 3.2. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.	22
Figura 4.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de las muestras AlTi-P[-10°C] y AlTi-P[20°C].	28
Figura 4.2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de las muestras AlTi-L, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P.	30
Figura 4.3. Distribución de diámetro de poro para las muestras AlTi-L, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P.	31
Figura 4.4. Difractogramas de DRX para las muestras AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P..	33
Figura 4.5. (Izquierda) Difractogramas de DRX para las muestras AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P. (Derecha) Espectro de DRX simulado de γ -Al ₂ O ₃	34
Figura 4.6. (Izquierda) Difractogramas de DRX para las muestras AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P. (Derecha) Espectro de DRX simulado de TiO ₂	34
Figura 4.7. (A) Espectros de reflectancia difusa tratada con Kubelka-Munk y (B) E _b de los materiales NiW-AlTi-P, NiW-AlTi-C, NiW-AlTi-F, NiW-AlTi-L	36
Figura 4.8. Micrografías obtenidas por TEM de la muestra AlTi-F.	37
Figura 4.9. Micrografías obtenidas por TEM de la muestra AlTi-L.	37
Figura 4.10. Micrografías obtenidas por TEM de la muestra AlTi-C.	38

Figura 4.11. Micrografías obtenidas por TEM de la muestra AlTi-P.	38
Figura 4.12. Esquema nanopartículas de WS ₂ vista A) transversal y B) horizontal.	40
Figura 4.13. Micrografías obtenidas por TEM de los catalizadores de NiW soportados en A) AlTi-L, B) AlTi-F, C) AlTi-P Y D) AlTi-C.....	41
Figura 4.14. Distribución de longitudes de nanopartículas de WS ₂ para los catalizadores NiW soportados en AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P.	42
Figura 4.15. Esquema representativo de las nanopartículas WS ₂ del material NiW-AlTi-C, NiW-AlTi-F, NiW-AlTi-P y NiW-L.	44
Figura 4.16. Espectros Raman de las muestras NiW-AlTi-P, NiW-AlTi-C, NiW-AlTi-F, NiW-AlTi-L.	44
Figura 4.17. Descomposición gaussiana para el espectro Raman de la muestra NiW-AlTi-F	45
Figura 4.18. Espectros de reflectancia difusa para los catalizadores NiW soportados en AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P.....	47
Figura 4.19. Reflectancia difusa tratada para obtener la energía de absorción de borde de los materiales NiW-AlTi-P, NiW-AlTi-C, NiW-AlTi-F, NiW-AlTi-L.....	47
Figura 4.20. Resultados de actividad catalítica a 280°C de los catalizadores NiW-AlTi-P, NiW-AlTi-C, NiW-AlTi-F, NiW-AlTi-L y el material de referencia AT al ser evaluados en una reacción de HDS	49
Figura 4.21. Esquema de rutas de la reacción de HDS de 3MT.	50
Figura 4.22. Esquema de la ruta de desulfuración directa.	51
Figura 4.23. Esquema de las interacciones del Ni con las nanopartículas de WS ₂	52

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Clasificación de petróleo crudo de acuerdo con su densidad API	1
Tabla 4.1. Propiedades texturales de las muestras AlTi-P[-10°C] y AlTi-P[20°C].	28
Tabla 4.2. Propiedades texturales de las muestras AlTi-L, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P.	29
Tabla 4.3. Resultados del análisis por ICP-OES de las muestras AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P.	32
Tabla 4.4. Relación molar de los catalizadores NiW soportados en AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P obtenida mediante ICP-OES	39
Tabla 4.5. Estadística de nanopartículas de sulfuros para los catalizadores de NiW	42
Tabla 4.6. Número de átomos de W totales y en el borde de las nanopartículas de sulfuro en los catalizadores NiW-AlTi-P, NiW-AlTi-F, NiW-AlTi-L y NiW-AlTi-C.	43
Tabla 4.7. Energía de borde de los catalizadores NiW soportados en AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P.	48
Tabla 4.8. Rendimiento de los productos de desulfuración directa de los catalizadores NiW soportados en AlTi-P, AlTi-L, AlTi-F y AlTi-C.	52

Índice de Ecuaciones

Ecuación 3.1. Ley de Bragg.....	21
Ecuación 3.2. Función de Kubelka-Munk	24
Ecuación 4.1. Modificación de la función de Kubelka-Munk.....	35
Ecuación 4.2. Número de enlaces metálicos en nanopartículas	43
Ecuación 4.3. Átomos de W totales en nanopartículas.....	43
Ecuación 4.4. Átomos de W en el borde de nanopartículas	43

Capítulo I.

1.1. Introducción

Todos los procesos de la vida cotidiana del hombre necesitan energía, en la actualidad lo que más se utiliza para conseguir dicha energía son los combustibles fósiles [1]. Los combustibles fósiles son resultado de la descomposición de materia orgánica, formando sedimentos [2] que quedan debajo de lodo y arena. Debido a la presencia de bacterias, estos sedimentos se convierten en petróleo [3].

El petróleo contiene muchos compuestos que se diferencian principalmente por su volatilidad. Esta diferencia de volatilidad es aprovechada para obtener los productos de petróleo mediante destilación atmosférica [4]. Mundialmente, el petróleo crudo se clasifica de acuerdo con su densidad API (Instituto Americano del Petróleo por sus siglas en inglés) en la Tabla 1.1. La densidad API, compara la densidad del petróleo con el agua a la misma temperatura para saber si es más ligero o pesado que ella. Entre mayor sea la densidad API más ligero es el petróleo [5].

Tabla 1.1. Clasificación de petróleo crudo de acuerdo con su densidad API

Petróleo Crudo	Densidad Grados API
Extrapesado	10.0
Pesado	10.0-22.3
Mediano	22.3-31.1
Ligero	31.1-39.0
Superligero	>39.0

En México destacan tres tipos de petróleo crudo. El Olmeca con una densidad API de 39.6 y 0.8% de azufre en peso, el Istmo con 33.6 grados API y 1.3% de azufre y el Maya con 22 grados API y 3.3% de azufre. De lo cual se puede decir que entre mayor sea su densidad API menor será su % de S (Figura 1.1) [6]. Considerando la información de la Tabla 1.1

podemos clasificar los crudos mexicanos de acuerdo a su densidad API, el Maya se considera pesado, el Istmo ligero y el Olmecca superligero.

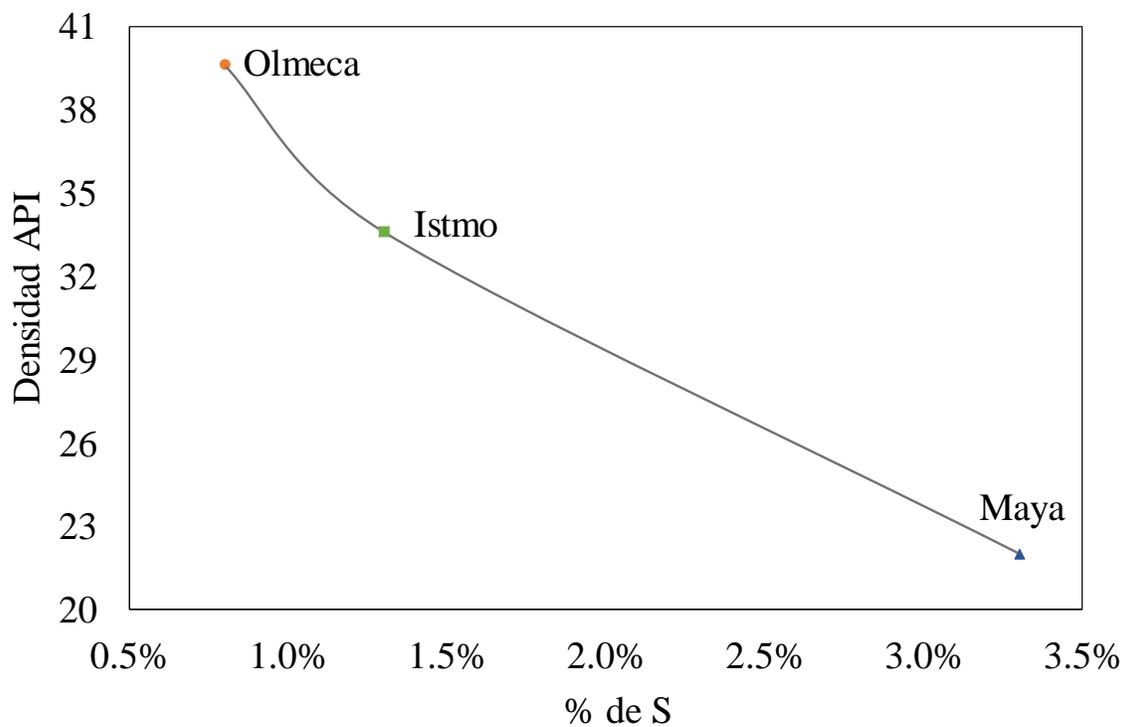


Figura 1.1. Gráfica comparativa de densidad API vs % de S.

Petróleos Mexicanos en 2016, reportó una producción de crudo Maya del 51%, Istmo del 37% y de Olmecca del 12%, Figura 1.2 [7].

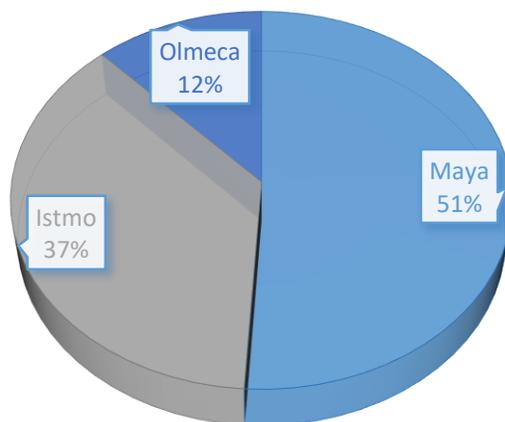


Figura 1.2. Producción de petróleo por tipos 2016.

El uso constante de productos derivados del petróleo como combustibles, es el principal causante de la contaminación atmosférica. En nuestro país, a mediados del año 2016 la Comisión Reguladora de Energía (CRE) emitió la norma NOM-016-CRE-2016 para regular la calidad de los petrolíferos y reducir las emisiones contaminantes. Dicha norma establece que las gasolinas deberán poseer entre 30 ppm y 80 ppm de azufre en todo el país, mientras que el diésel debe tener 15 ppm para la Zona Metropolitana del Valle de México, Guadalajara, Monterrey así como la Zona Fronteriza Norte mientras que un máximo de 500 ppm para el resto del país [8-9].

Para eliminar los compuestos no deseados como el S, el N o algunos metales y cumplir con las exigencias gubernamentales, al petróleo se le realiza un hidrotratamiento (HT). El HT es una reacción catalítica, en presencia de hidrógeno y alta presión, por la cual se eliminan compuestos no deseados sin alterar el peso molecular promedio de la mezcla. Entre los procesos de HT se encuentran la hidrosulfuración (HDS), la hidrodeoxigenación (HDO), la hidrodemetalización y la hidrodensitrogenación (HDN) en la cual se elimina el azufre, el oxígeno, metales y el nitrógeno de compuestos orgánicos respectivamente [10-11].

La HDS se utiliza para eliminar el azufre de compuestos aromáticos como el tiofeno y sus derivados de las gasolinas [12]. El S se elimina de las moléculas transformándolo en ácido sulfhídrico (H_2S) y posteriormente en azufre elemental. Durante el proceso, las fracciones destiladas del petróleo se encuentran en contacto con el hidrógeno y el catalizador a una presión y temperatura definidas. El S es eliminado debido a que se rompen los enlaces carbono-azufre [13]. Los catalizadores comúnmente usados son a base de Mo o W promovidos ya sea por Co o Ni. Para HDS, los catalizadores CoMo y NiMo son altamente efectivos mientras que catalizadores de NiW presentan alta actividad para HDS profunda [14]. En la HDS profunda se llegan a obtener de 250 a 0 ppm de S [15].

En la industria hay compañías que comercializan catalizadores de HDS y además llevan a cabo innovación tecnológica para la obtención de hidrocarburos de ultra-bajo azufre. Empresas tales como ExxonMobil, Cosmo-OIL, Albemarle y Haldor Topsoe dominan el mercado. Los esfuerzos de innovación se centran en la investigación de nuevos catalizadores así como en la mejora de los procesos. Algunos casos de estudio de la empresa Albemarle se muestran a continuación (Figura 1.3).



Figura 1.3. Casos de estudio empresa Albemarle, Caso (A) y Caso (B).

En los dos casos presentados en la página web de la compañía [16], se muestra como obtener ultra-bajo azufre con diferentes configuraciones de catalizadores así como las condiciones de operación. En estos dos casos se puede observar, que necesitan entre 70 (caso A) y 97 (caso B) bar de presión de hidrógeno para obtener ultra bajo azufre con diferentes cargas. Aunque en algunos otros ejemplos de su página web muestran que pueden necesitar hasta 115 bar al usar el catalizador Nébulas en alguna de las camas catalíticas. Por otra parte, la empresa Cosmo-OIL reportó la producción de un catalizador de HDS profunda incluyendo zeolita con acidez controlada aunque operando a baja presión (29 bar) [17].

1.2. Referencias

1 **Lenntech.** *Combustibles fósiles: Características, origen, aplicaciones y efectos de los combustibles fósiles.* [En línea] <http://www.lenntech.es/efecto-invernadero/combustibles-fosiles.htm>.

2 **Instituto Mexicano del Petroleo.** *Origen.* IMP. [En línea] 2014. <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=origen>.

3 **Emir Ceri.** *Crude Oil, Processes and Products,* Petrolinvest, 2012, Sarajevo, págs. 3-4

4 **Instituto Mexicano del Petroleo.** *Refinación.* IMP. [En línea] 2014. <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=ref>

-
- 5 **Sigurd Skogestad.** *Chemical and Energy Process Engineering.* CRC Press, 2009, EEUU, pág. 3.
- 6 **Instituto Mexicano del Petróleo.** Tipos. *IMP.* [En línea] 2014. <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>.
- 7 **Petróleos Mexicanos.** *Producción de hidrocarburos líquidos.* 2017.
- 8 **Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.** Estrategia Nacional de Calidad del Aire. *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.* [En línea] 2017. <https://www.gob.mx/semarnat/documentos/calidad-del-aire-98085>.
- 9 **Secretaría de Gobernación.** Acuerdo por el que la Comisión Reguladora de Energía expide la Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016, Especificaciones de calidad de los petrolíferos. *Diario Oficial de la Federación.* 2016 de Agosto de 2016.
- 10 **Geantet, Christophe y Breyse, Michèle.** Catalytic Hydrotreatment. *Catalysis in France: an Adventure.* [En línea] 2007. http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/CD_Catalyse/pdf/08-Breyse-Geantet-Eng-mep-Cor-V.pdf.
- 11 **Díaz de León Hernández, J.N.** *Tesis de Dr. en C. Efecto del soporte Ga-Al₂O₃ en catalizadores WS₂ y NiWs para hidrodesulfuración.* Distrito Federal : UAM-I, 2010.
- 12 **Díaz de León, J.N., y otros.** *Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons.* 2017, Applied Catalysis B: Environmental, págs. 167-176.
- 13 **Casas Pères, Lucía.** *Japón y Canada conceden patentes al IMP.* Ciudad de México, 2014. Instituto Mexicano del Petróleo.
- 14 **Sattler, Aron.** Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *Columbia University.* [En línea] 2015. <http://www.columbia.edu/cu/chemistry/groups/parkin/hds.html>
- 15 **Lens, P.N.L. y Pol, H.L.** *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution. Principles and Engineering.* Londres, Inglaterra, 2000, IWA Publishing págs. 95-101.
- 16 **Albemarle.** *Nebula, The Gold Standar Catalytic Hydrotreating.* [En línea] 2018. <http://albemarle.com/products---markets/refining-solutions/clean-fuels-technologies/hydrotreating/nebula-2556.html>
- 17 **Yumoto M. y col.** *Development of a Cosmo Deep HDS catalyst for diesel fuel.* 1997, Catalysis today, págs. 45-50.

Capítulo II.

2.1. Estado del arte

Se ha observado que modificar un catalizador, fase activa o soporte, puede mejorar la actividad y la selectividad en una reacción de HDS. En la literatura se han realizado diferentes modificaciones como son el método de síntesis [1, 2], la calcinación [3, 4], la adición de surfactante durante la síntesis [5] y la modificación del material de soporte [1, 4, 6, 7, 8, 9] con el objetivo de modificar sus propiedades catalíticas. Para evaluar la actividad de los catalizadores a nivel laboratorio se realizan reacciones modelo de HDS de dibenzotiofenos y metiltiofenos simulando cargas de diésel y gasolina respectivamente.

2.1.1. Efecto de la fase activa en la actividad catalítica

La mayoría de las investigaciones relacionadas con la hidrodesulfuración de hidrocarburos se han realizado alrededor de sistemas NiMo y CoMo soportados en Al_2O_3 [7, 8, 10]. La alúmina es escogida debido a sus propiedades texturales tal como lo es su alta área superficial y el tamaño de sus poros. Además, favorece el depósito de la fase activa debido a las interacciones que tiene el Mo con la alúmina. El conocimiento adquirido de estos sistemas (CoMo/ Al_2O_3 , NiMo/ Al_2O_3) se ha aplicado al sistema NiW/ Al_2O_3 debido a su similitud. Para obtener más información sobre catalizadores basados en NiW y el rol que tiene el Ni en la actividad catalítica Zuo y col. [10] evaluaron una serie de catalizadores que poseían la misma cantidad de W en los cuales la concentración de Ni variaba. Encontraron que conforme incrementaba el Ni la actividad catalítica aumentaba. Este incremento está relacionado con la fase activa NiWS y a su vez la cantidad de esta fase es proporcional a la cantidad de Ni. Cabe destacar que cuando la relación $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})$ es igual a 0.41 la actividad es máxima. También observaron que la fase NiWS en presencia de hidrógeno se descompone por lo cual la actividad catalítica disminuye ligeramente por este efecto. Por lo tanto, es de principal interés que el soporte tenga buena interacción con el metal (W).

2.1.2. Efecto del soporte en la actividad catalítica

Para entender mejor el efecto que tiene el soporte en la actividad catalítica Díaz de León y col. estudiaron catalizadores NiW soportados en diferentes materiales y su efecto en

la HDS de 3,metil-tiofeno (3MT) [9]. Lo soportes que utilizaron fueron Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 y óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$. Se observó que los catalizadores NiW sin importar el material en el que se encuentren soportados tienen una alta selectividad a la hidrodesulfuración directa. Sin embargo, el soporte induce cambios morfológicos en las nanopartículas de WS_2 . De todos los materiales evaluados, los soportes de óxidos mixtos es decir $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ presentaron la mayor área superficial. Además, los catalizadores soportados en estos óxidos mixtos tuvieron la mayor actividad como se observa en la Figura 2.1 para las tres temperaturas evaluadas. Estos resultados de actividad se atribuyen a la modificación de la interacción soporte-fase activa debido a la mezcla de los óxidos simples. De acuerdo a los resultados encontrados se concluyó que los óxidos mixtos inducen una mejor actividad catalítica para la HDS de 3MT.

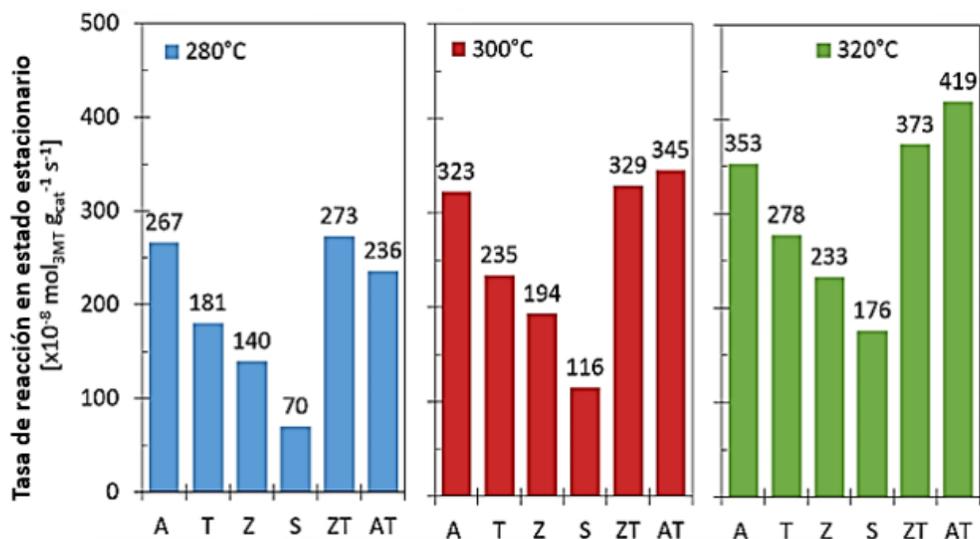


Figura 2.1. Actividad de catalizadores NiW/X en la HDS de 3MT en estado estacionario a diferentes temperaturas [9].

2.1.3. Modificación del soporte

Se ha reportado que modificar el soporte de un catalizador puede mejorar la actividad, selectividad y modificar la interacción con la fase activa en una reacción de HDS.

Como se mostró en un trabajo anterior de nuestro grupo la adición de pequeñas cantidad de Ga resulta en una modificación superficial de la alúmina [8]. Esta inclusión de iones de galio derivó en un incremento considerable de la actividad catalítica en la HDS de

dibenzotiofeno (DBT). La mayoría de los estudios de modificación del soporte se hacen con la Al_2O_3 ya que como mencionamos en la sección 2.1.1. este es el soporte tradicional de catalizadores de HDS. Esto es debido a las propiedades de la alúmina, tal como su alta área superficial, gran resistencia mecánica y su capacidad de dispersar a las nanopartículas de dicalcogenuros de metales de transición [8,9].

Cabe destacar que a pesar de las propiedades antes mencionadas la alúmina se enlaza fuertemente con el W (para catalizadores NiW) y el Ni es segregado. Por lo que no se promueve de manera eficiente la fase activa NiWS que es la responsable de la actividad catalítica [6].

Otro de los materiales estudiados para HDS ha sido la titania (TiO_2) pero debido a su baja área superficial se ha desechado como un soporte viable para un catalizador industrial [6]. En la titania al contrario que en la alúmina la interacción entre el soporte y el metal es débil. Cruz-Pérez y col. sugieren que la interacción entre la fase activa y el soporte de un catalizador puede ser modificado mediante la mezcla de los óxidos, creando un óxido mixto Al_2O_3 - TiO_2 [3].

Tavizón-Pozos y col. realizaron un trabajo de catalizadores NiW soportados en titania-alúmina con el objetivo de entender la fase activa NiWS y su relación con la actividad catalítica [6]. Encontraron que los materiales de óxidos mixtos en comparación con los de alúmina tenían 30% más área superficial. Mediante experimentos de reducción con temperatura programada (TPR por sus siglas en inglés) se descubrió que en efecto la fuerza de la interacción soporte-metal es menor. Esto se confirmó con espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) además de que menor fuerza de interacción lleva a un mayor porcentaje de la especie NiWS. Concluyen que la incorporación de TiO_2 en Al_2O_3 incrementa la cantidad de especies NiWS disponibles para la reacción de HDS lo cual mejora su actividad.

2.1.3.1. Efecto de los parámetros de síntesis

Las propiedades texturales y estructurales de los soportes influyen en la promoción de la fase activa y por lo tanto en la actividad catalítica. Asimismo, se ha demostrado que al modificar los parámetros y ruta de síntesis de los soportes estas propiedades cambian [2]. El sistema de óxidos mixtos Al_2O_3 - TiO_2 ha atraído la atención debido a que los materiales

ofrecen la posibilidad de tener mejores propiedades texturales en comparación con los óxidos puros.

La investigación del método adecuado para sintetizar óxidos mixtos ha sido una gran prioridad. En la literatura se han reportado los métodos de precipitación, impregnación e injertos [2]. Escobar y col. recomiendan el método sol-gel debido a que este método se encuentra altamente influenciado por las condiciones de síntesis [1]. La modificación de dichas condiciones implica cambios en las propiedades de los materiales. Por lo que parámetros como temperatura, el solvente, cantidad de precursor, el periodo de envejecimiento, temperatura de calcinación entre otros deben ser controlados con precisión para poder obtener resultados reproducibles. Además, en su trabajo mencionan que el control químico durante la síntesis es logrado gracias a un goteo lento de la solución de hidrólisis y a bajas temperaturas durante la gelificación; estas condiciones se conocen como sol-gel suave.

Para comprobar el efecto que tiene el porcentaje de incorporación de titania a la alúmina y la calcinación (500°, 700° y 900° C) Montoya y col. sintetizaron por sol gel una serie de óxidos mixtos (Figura 2.2) [4]. Se encontró que para las muestras calcinadas a 500° C los materiales muestran un área superficial similar a la alúmina pura, mientras que el porcentaje de titania se mantenga menor al 14%. Una vez que el 14% es sobrepasado el área incrementa drásticamente hasta el 44% de contenido donde después disminuye. Cuando los materiales son calcinados a 700° C el área superficial disminuye, a 900° C los materiales en general poseen la menor área entre todos los sintetizados.

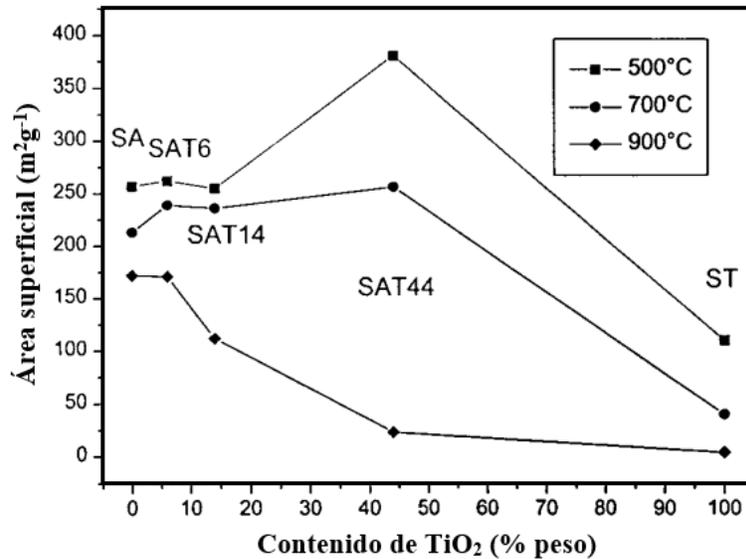


Figura 2.2. Efecto de la temperatura en las áreas superficiales para óxidos mixtos y puros [4].

2.1.3.2. Efecto del surfactante en la morfología del soporte

Otro método para modificar las propiedades texturales y estructurales de los soportes es añadir un surfactante durante la síntesis. Los surfactantes son productos químicos que modifican la relación entre dos superficies [11]. Estos pueden llegar a actuar como agentes directores de estructura o agentes creadores de micelas. Díaz de León y col. estudiaron el efecto de surfactantes en la síntesis de nanoestructuras 1D γ -alúmina. Ellos utilizaron surfactantes tipo tribloque (polióxido de etileno - polióxido de propileno – polióxido de etileno) conocidos como “Pluronic” [5]. Los resultados indicaron que existe un decrecimiento de la longitud de las nanovarillas con el incremento del peso molecular promedio (\overline{PM}) de surfactante (Figura 2.3A). Además, un crecimiento proporcional del diámetro promedio con el aumento del \overline{PM} (Figura 2.3B). Estos resultados implican que es posible controlar las características morfológicas de nanoestructuras al añadir surfactantes en la síntesis.

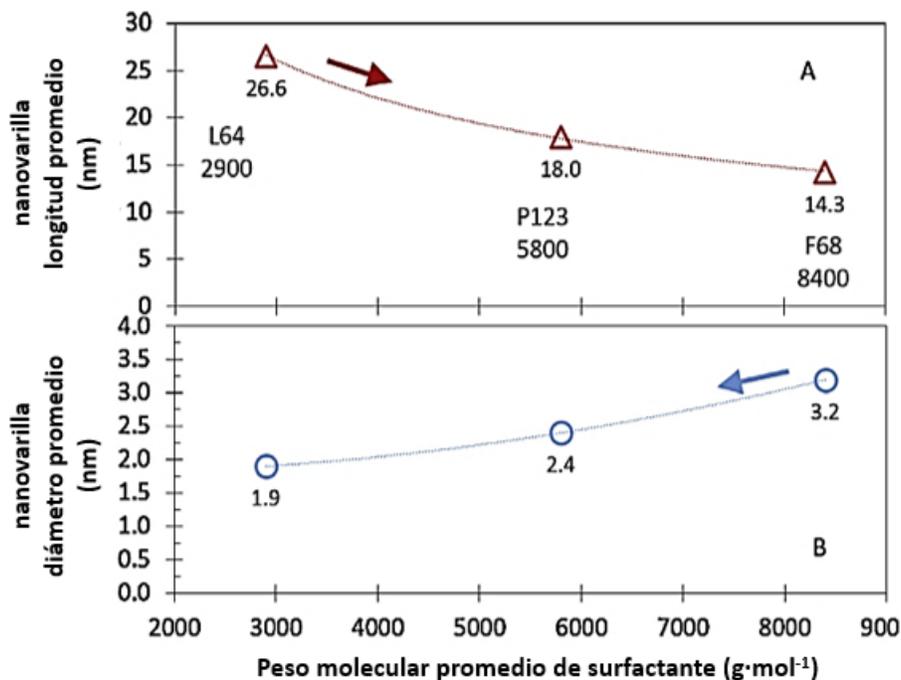


Figura 2.3. (A) Diámetro y (B) longitud de nanovarillas en función del \overline{PM} de surfactante [5].

2.2. Conclusiones del análisis bibliográfico

- › A pesar de no ser muy investigados, los catalizadores NiW han probado ser altamente eficaces, además de que tienen propiedades hidrogenantes suaves.
- › En los catalizadores NiW soportados en Al₂O₃ se presenta una fuerte interacción entre el soporte y la fase activa, mientras que en TiO₂ la fuerza de interacción es baja.
- › La interacción entre la fase activa y el soporte de un catalizador puede ser modificada mediante la mezcla de los óxidos, creando un óxido mixto Al₂O₃- TiO₂.
- › Este sistema favorece la fase NiWS que es la responsable de la actividad catalítica.
- › El sistema Al₂O₃- TiO₂ presenta mayor actividad catalítica que los óxidos puros.
- › Las propiedades texturales y estructurales de los materiales influyen en la presencia de la fase NiWS.
- › Cambiando parámetros en la síntesis de los óxidos mixtos se modifican las propiedades texturales, estructurales y superficiales.
- › Estos cambios pueden controlarse químicamente mediante la técnica de sol-gel suave.

- › Otro método para modificar las propiedades de los materiales es mediante el uso de surfactantes.
- › Con el uso de surfactantes se pueden sintetizar materiales nanoestructurados.

2.3. Hipótesis

Las propiedades texturales y morfológicas de los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pueden ser optimizadas por medio del uso de surfactantes durante la síntesis. La optimización de las propiedades de los soportes derivará en variaciones significativas en la dispersión y actividad de las nanopartículas de WS_2 soportadas.

2.4. Objetivos

- › Preparar soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ por el método sol-gel suave adicionando diversos surfactantes manteniendo una relación atómica de $\text{Al/Ti}=1$.
- › Caracterizar los soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ por medio de fisisorción de N_2 , difracción de rayos X, espectroscopía de PLASMA (ICP-OES), microscopía electrónica de transmisión (TEM), y espectroscopía UV-Vis.
- › Preparar catalizadores de NiW por medio de llenado de poro usando una densidad de impregnación de 2.8 átomos de W por nm^2 y una relación atómica de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})$ de 0.31.
- › Evaluar y caracterizar (ICP-OES, TEM, Raman y UV-Vis) los catalizadores de NiW en la reacción de hidrodesulfuración de 3,metil tiofeno.

2.5. Referencias

1 **Escobar, J., y col.** *Influence of the synthesis additive on the textural and structural characteristics of sol-gel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$* . 2000, Industrial and Engineering Chemistry, págs. 666-672.

2 **Zhaobin, W., y col.** *Titania modified Hydrodesulfurization catalyst I. Effect of preparation techniques on morphology and properties of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ carrier*. 1990, Applied Catalysis, págs. 305-317.

3 **Cruz-Perez, A. E., y col.** *Ni and W interactions in the oxide and sulfide states on an Al₂O₃- TiO₂ support and their effects on DBT Hydrodesulfurization.* 2011, Catalysis Today, 203-208.

4 **Montoya A., y col.** *The effect of temperature on the structural and textural evolution of sol-gel Al₂O₃- TiO₂ mixed oxides.* 2001, Journal of Materials Chemistry, págs. 944-950.

5 **Díaz de León, J. N., y col** *One dimensional (1D) γ -alumina nanorod linked detworks: Synthesis, characterization and application..* 2014, Applied Catalysis A: General, págs. 1-10.

6 **Tavizón-Pozos, J.A., y col.** *Deep Hydrodesulfurization of DBT over NiW sulfide catalyst supported on sol-gel TiO₂-Al₂O₃.* 2016, Topics in Catalysis, págs. 241-251.

7 **Lecrenay, E., y col.** *Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo supported on Al₂O₃- TiO₂ for some model compounds and gas oils.* 1998, Applied Catalysis B. Enviromental, págs. 325-330.

8 **Díaz de León, J. N., y col.** *Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: effect of gallium as an additive in NiW/ γ - Al₂O₃ catalysts.* 2012, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, págs. 311-321.

9 **Díaz de León, J. N., y col.** *Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons.* 2017, Applied Catalysis B. Enviromental, págs. 167-176.

10 **Zuo, D., y col.** *The formation of the active phases in sulfide NiW/ Al₂O₃ catalysts and their evolution during post-reduction treatment.* 2004, Catalysis Today, págs. 751-760.

11 **Fuentes de Piedrahíta, C.L., y col.** *Los surfactantes: clases, propiedades y uso con herbicidas.* CIAT, 1980, Cali, Colombia.

Capítulo III.

3.1. Síntesis de los soportes

Se sintetizaron 5 soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mediante la técnica llamada sol-gel utilizando una relación atómica entre $\text{Al/Ti} = 1$. Los alcóxidos precursores empleados fueron tri-sec-butóxido de Aluminio y butóxido de Titanio. El solvente utilizado fue 2-propanol con una relación molar de 65 con respecto a las moles totales de butóxidos precursores. Para la solución de hidrólisis se utilizó agua destilada y ácido nítrico (HNO_3) con una relación molar de 20 y 0.2 respectivamente con respecto a las moles totales de butóxidos precursores. Por cada 2 g de soporte a sintetizar se agregó 1 g de surfactante.

La metodología general es la siguiente:

El surfactante escogido se disolvió en 2-propanol, la solución se agitó durante 2 h a 400 rpm y temperatura ambiente. Pasadas las 2 h de agitación de la solución de 2-propanol y surfactante, se añadió el tri-sec-butóxido y el butóxido de titanio. La solución de hidrólisis se prepara por separado y se agrega lentamente por goteo. Durante el goteo la solución de síntesis se agitó a 100 rpm y a la temperatura determinada para cada síntesis (vide-infra). Cuando el goteo finalizó, la agitación se suspendió y la solución se dejó en reposo por 24 h. Una vez transcurrido el tiempo de reposo, la muestra se colocó en un desecador y se retiró de este hasta que la muestra se seca completamente. Finalmente, la muestra se calcinó a 500°C por 4 h con una rampa de 1°C min^{-1} .

3.1.1. Variaciones de metodología

3.1.1.1. Variación de temperatura

Se sintetizaron 2 soportes a diferente temperatura, para los cuales se utilizó como surfactante el Pluronic® P-123. Las temperaturas para estas síntesis fueron de -10°C y de 20°C , los materiales se etiquetaron como sigue $\text{AlTi-P}[-10^\circ\text{C}]$ y $\text{AlTi-P}[20^\circ\text{C}]$.

3.1.1.2. Variación de surfactante

Se sintetizaron 3 soportes, para los cuales la temperatura de síntesis fue de 20°C. Los surfactantes utilizados son Pluronic® F-68, Pluronic® L-64 y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). Los materiales se etiquetaron de acuerdo a la primera letra del surfactante utilizado como sigue AlTi-F, AlTi-L, AlTi-C.

3.2. Preparación de los catalizadores

Con los soportes preparados, descritos en la sección anterior se procedió a preparar 4 catalizadores de NiW mediante el método de impregnación por llenado de poro. Los soportes AlTi-P, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-C se tamizaron entre 80 y 125 μm y se secaron a 120°C. Las sales precursoras que se usaron fueron nitrato de Níquel y metatungstato de amonio. Se utilizó la relación molar $Ni/(Ni + W) = 0.31$ con una densidad de impregnación para el W de 2.8 átomos de $\text{W}\cdot\text{nm}^{-2}$. Después de impregnar, las muestras se dejaron en reposo por 24 h. Finalmente se calcinaron a 450°C por 4h con una rampa de 5°C min^{-1} .

3.3. Evaluación Catalítica

Para conocer el comportamiento catalítico preliminar de los materiales se realizaron pruebas de actividad con una molécula presente en cortes tipo gasolina. Se sabe de la literatura que esta molécula puede ser desulfurada de manera más o menos sencilla. Sin embargo, es importante saber si después del paso de desulfuración el catalizador lleva a las moléculas producto hasta formar 2 metil butano que es una parafina saturada.

3.3.1.HDS de 3, metil-tiofeno (3MT)

Se realizó la reacción modelo de HDS con 3MT en un reactor continuo (Figura 3.1). Los catalizadores fueron previamente sulfurados *in-situ* a 400°C por 4.5 h con una rampa de 150 min. Se utilizó una mezcla de H_2S/H_2 (15% H_2S) y un flujo de 40 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. La reacción se llevó a cabo con un flujo de 60 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ de H_2 , presión atmosférica, 20°C y $9.7 \times 10^{-7} \text{mol}_{3\text{MT}} \text{s}^{-1}$ a 280°C.

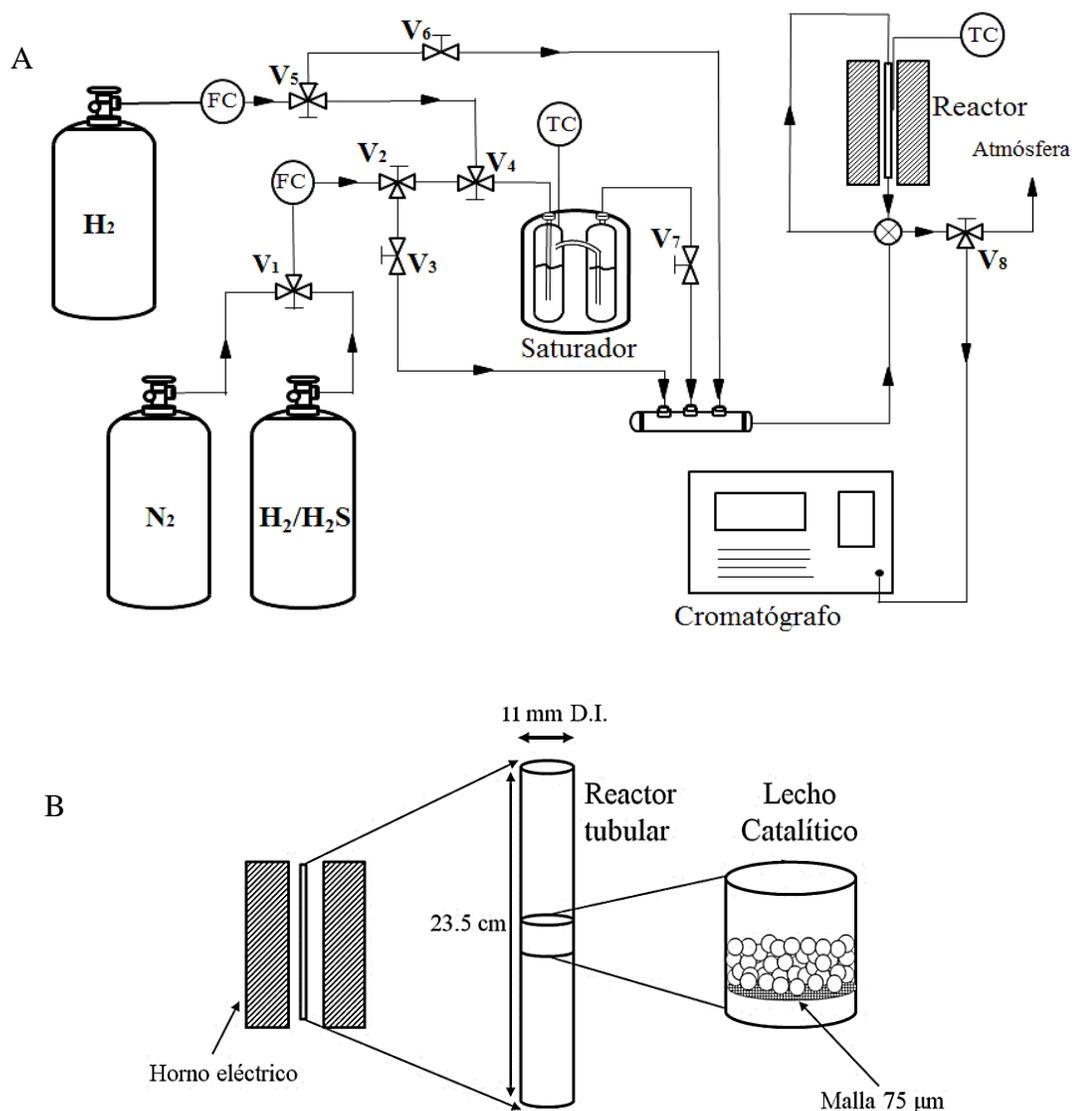


Figura 3.1. Esquema de A) sistema de reacción y B) reactor utilizado para las reacciones de HDS [1].

Durante la reacción, los controladores de flujo (FC) permiten que el gas de acarreador (H_2) entre en contacto con el 3MT líquido en el saturador; dentro de este el 3MT se mantiene a $20^\circ C$ a través de un controlador de temperatura (TC) y el uso de un equipo de criogenia. La mezcla de gases es conducida a través del reactor tubular. El reactor consiste de un tubo de acero inoxidable de 1.1 cm de diámetro, 23.5 cm de largo, un lecho catalítico variable y un horno eléctrico a $280^\circ C$. Dentro del lecho catalítico se colocaron 0.2 g de catalizador y un

termopar. El análisis de los productos de reacción se realizó a través de un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890.

3.4. Técnicas de Caracterización

3.4.1. Fisisorción de Nitrógeno

Cuando una molécula de tipo gas se aproxima a la superficie de un sólido será atraída debido a su interacción con los átomos de la superficie, por lo que puede ser adsorbida. De acuerdo con la interacción de la superficie y las moléculas es posible discernir dos tipos de adsorción, i.e. la fisisorción y la químisorción[2]. La adsorción física o fisisorción sucede cuando las moléculas interactúan con la superficie mediante enlaces débiles o de Van der Waals [3].

Cuando un sólido poroso es puesto en un recipiente cerrado y es expuesto a un gas a cierta presión, el sólido comienza a adsorber al gas. El proceso consiste en un aumento en el peso del sólido y una disminución de la presión, esto continúa hasta que la presión se estabiliza, alcanzando un valor P y el peso alcanza su valor máximo. Debido a que se conoce el volumen de la muestra y del recipiente, a partir de la caída de presión se puede determinar la cantidad de gas adsorbido utilizando la ley de los gases ideales. Si se conoce la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa cada molécula adsorbida, es posible determinar algunas de las propiedades texturales del sólido [4].

En este trabajo se utilizó el equipo MICROMETRICS (TriStar II) *Surface Area and Porosity*, para determinar el área superficial, el tamaño de poro y volumen de poro de los soportes sintetizados utilizando el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) y el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Los soportes fueron previamente secados por 8 h a 200° C, este proceso remueve cualquier impureza que pueda interferir con el análisis, así como sirve para eliminar cualquier rastro de agua fisisorbida.

3.4.2. Espectroscopía de Plasma

Un plasma es la existencia, en un espacio cerrado, de iones positivos, electrones y partículas neutras de un gas inerte, comúnmente Helio y Argón. Para la espectroscopía

atómica las fuentes de plasma más comunes son el plasma acoplado inductivamente (ICP, por sus siglas en inglés), el plasma inducido por microondas y el plasma de corriente continua. Cada una de estas fuentes se distinguen entre ellas por la temperatura del plasma generado [5].

La espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente, ICP-OES por sus siglas en inglés, es una de las técnicas de análisis más populares para la determinación de elementos en una gran variedad de muestras. Esta técnica está basada en la emisión de fotones e iones excitados por radiofrecuencia[6].

Las muestras a analizar deben de estar en estado gaseoso o líquido, a las muestras solidas se les debe realizar una digestión ácida de manera que la muestra se encuentre en una solución acuosa. Durante el análisis, la muestra es introducida continuamente y mediante un nebulizador es transformada en un aerosol. Una vez que el aerosol es acarreado al plasma, utilizando un gas inerte, es volatilizado debido a la temperatura. La muestra ahora se encuentra en átomos libres en estado gaseoso. Estos átomos libres interactúan con el plasma y son excitados momentáneamente. Cuando regresan a su estado basal emiten un fotón. La longitud de onda de cada fotón emitido se utiliza para determinar de qué elemento provino. El total de fotones emitidos por un elemento es directamente proporcional a la concentración de este elemento en la muestra [6].

Los materiales se analizaron utilizando el espectrómetro VARIAN, VISTA-MPX CCD SIMULTANEOUS ICP-OES para determinar el porcentaje en peso de los soportes y catalizadores. Además de realizar la comprobación de que los soportes sintetizados e impregnados poseían la relación propuesta.

3.4.3. Difracción de Rayos X

Cuando un haz de rayos X es impactado contra un átomo, pueden suceder dos procesos, el haz puede ser absorbido, el átomo excitado y que regrese a su estado basal mediante la emisión de un electrón, o el haz de rayos X puede ser difractado. Si se considera un sistema con varios átomos, existirían varios rayos X difractados. Si estas ondas difractadas se encuentran en fase, ocurre lo que se conoce como interferencia constructiva. Si las ondas

se encuentran desfasadas entonces ocurre interferencia destructiva. Un haz difractado entonces se puede definir como un haz compuesto de diversas ondas difractadas que se superponen entre ellas [7-8].

Mediante un experimento de difracción de rayos X (XRD) se puede aprender si las muestras son al menos parcialmente cristalinas y en que fases cristalinas se encuentran en ella. Esto dependiendo de la intensidad en la cual el haz de rayos X es difractado para cada grado 2θ que sea incidido el haz. Siguiendo la ley de Bragg (Ecuación 3.1), la cual se obtiene el orden de difracción n . Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre planos de difracción y θ es el ángulo entre los rayos que se inciden y los planos cristalográficos [2].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Para obtener espectros de difracción de los soportes, estos se analizaron utilizando el difractómetro PHILIPS X'pert MPD con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54060$). Se realizaron mediciones de 2θ entre 20 y 80° , con un tamaño de paso de 0.5° y tiempo de paso de 0.02 s. Estas mediciones se realizaron para comprobar la estructura cristalina.

3.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), aprovecha la dualidad onda-partícula del electrón, ya que la longitud de onda de un electrón menor a la de la luz visible (microscopio óptico) permite observar objetos de menor tamaño. Un microscopio siempre se encontrará limitado por la longitud de onda de la fuente que se incide en la muestra.

La fuente en la parte superior de la columna del TEM (Figura 3.2) emite electrones que viajan a través del vacío. En lugar de lentes de vidrio como en el microscopio óptico, el TEM utiliza lentes electromagnéticos para enfocar a los electrones en un haz delgado, por lo que el haz puede atravesar la muestra que se desea estudiar. Los electrones transmitidos son utilizados para crear imágenes convencionales, de campo oscuro y de alta resolución; estas

pueden revelar la estructura interna del espécimen, su tamaño, la distribución de tamaño de partículas, etc [9].

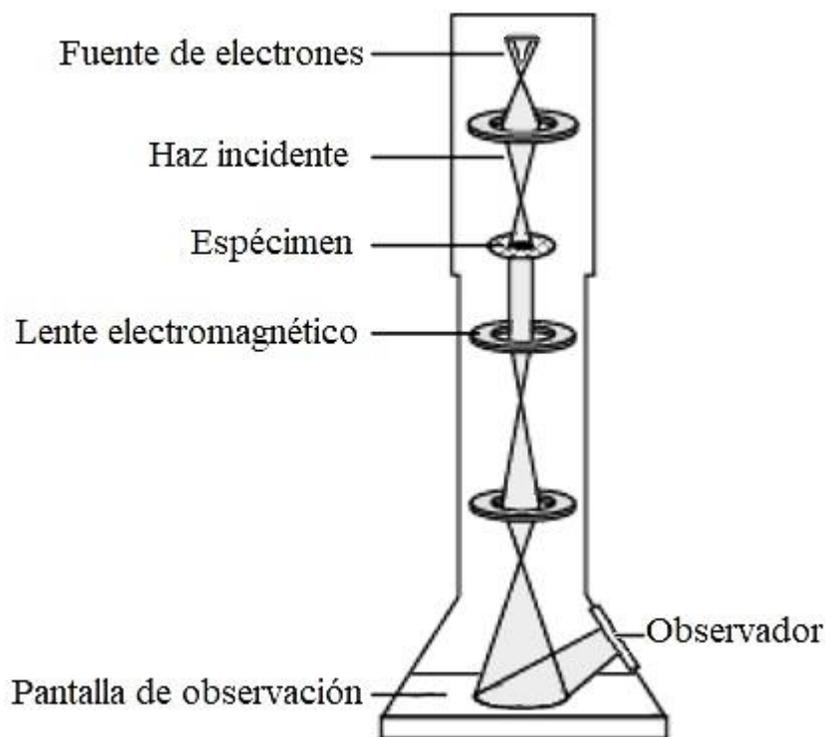


Figura 3.2. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión [10].

Los materiales fueron observados utilizando el microscopio JEOL JEM-2010 con un voltaje de 200kV. Este análisis se realizó para observar si existían diferencias morfológicas en los soportes debidas a el surfactante utilizado. Además, de observar las laminillas de sulfuro características de los catalizadores sulfurados y así realizar una estadística de estas.

3.4.5. Espectroscopía Raman

Las vibraciones en partículas pueden ser causadas por la absorción de fotones (espectroscopía infrarroja), difracción de fotones (espectroscopía Raman), electrones (espectroscopía de pérdida de energía de electrones) o neutrones (difracción inelástica de neutrones) [11]. Esto mediante la emisión de una radiación electromagnética al material por estudiar.

En la espectroscopía Raman no se necesita que la radiación incidente coincida con la energía necesaria para llevar a un átomo de su estado estacionario al excitado, a diferencia de la espectroscopía infrarroja. En Raman se utiliza una sola frecuencia de radiación y es la radiación difractada (vibración) la que es detectada. Cabe destacar que la magnitud de un desplazamiento Raman es independiente de la longitud de onda de la radiación emitida. Es decir, sin importar la radiación emitida un mismo compuesto siempre tendrá el mismo desplazamiento Raman [11-12].

Se puede obtener un desplazamiento Raman en el cual su frecuencia corresponda a un modo vibracional de una molécula debido a la polarizabilidad de un enlace entre dos átomos. Esta polarizabilidad varía de acuerdo con las vibraciones de tensión de este enlace, es decir depende de la separación entre los átomos. La intensidad de este desplazamiento depende de la intensidad de la radiación difractada y la intensidad de los picos Raman es debida a la concentración de la radiación o de las vibraciones [13].

Se analizaron los catalizadores utilizando el microscopio Raman de Horiba, XploRA ONE, para tener una idea de la dispersión de las partículas de W soportadas en los materiales de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Además, para conocer si la incorporación de surfactantes en la síntesis afecta a la dispersión y por lo tanto a la actividad catalítica. Esto mediante la identificación de la vibración de los enlaces W-O al interaccionar con el láser.

3.4.6. Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía de ultravioleta(UV)-visible(Vis) consiste en una excitación electrónica mediante la absorción de un fotón por un átomo o molécula y posteriormente la emisión de energía del átomo para regresar a su estado basal. La región dentro del espectro electromagnético del UV es de 200-400 nm y la del visible de 400-800 nm. La absorción de estas radiaciones se da debido a la excitación de los electrones de enlace de una molécula por lo que las absorciones se pueden relacionar con el tipo de enlace presente en la muestra [13-14].

En el espectro UV-Vis, se llegan a observar varias bandas de absorción. Cada una de estas bandas está compuesta de líneas de transición electrónica. Debido a que existen diversos

estados energéticos excitados entre los cuales la diferencia de energía es mínima, las bandas que se observan solo son el conjunto de muchas líneas juntas [13].

Las muestras se analizaron mediante el espectrofotómetro de Agilent Technologies, Cary 100 UV-Vis obteniendo datos de reflectancia difusa. En la reflectancia se estudia la radiación dispersada por las muestras. El análisis se realizó para observar las interacciones que ocurren entre la fase activa y el soporte además de conocer en qué fase se encuentra el WO_x , su número de coordinación y su energía de absorción de borde. Los datos obtenidos fueron tratados con la función de Kubelka-Munk (Ecuación 3.2).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

3.5. Referencias

-
- 1 **Cruz Taboada A.** *Tesis de Ing. Químico en Deshidratación de 2-propanol con catalizadores de Pd soportados en óxidos mixtos de $Al_2O_3-Ga_2O_3$* , Oaxaca, México, 2017.
 - 2 **M. Che, J. Védrine.** *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts, From Structure to Surface Reactivity.* Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, 2012. págs. 611-614. Vol. 2.
 - 3 **Fuentes S., Díaz G.** *Catalizadores. ¿La piedra Filosofal del siglo XX?* México : Fondo de Cultura Económica, 1997.
 - 4 **Satterfield, Charles N.** *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice.* 132-134, 141-143. Estados Unidos : Krieger Publishing Company, 1996.
 - 5 **Dean, John R.** *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy.* Gran Bretaña : Jhon Wiley & Sons, Ltd, 2005. págs. 57-660.
 - 6 **Hou, Xiandeng, y otros.** *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.* John Wiley & Sons, Ltd, 2016, Encyclopedia of Analytical Chemistry.
 - 7 **Suryanarayana, C., Norton, M. G.** *X-Ray Diffraction, A practical Approach.* Estados Unidos : Spinger Science+Business Media New York, 1998. págs. 3-17.
 - 8 **Warren, B. E.** *X-Ray Diffraction.* Estados Unidos : Dover Publications, 1990.

9 **Williams, David B. y Carter, C. Barry.** *Transmission Electron Microscopy: A textbook for Materials Science*. 2nd. Estados Unidos : Springer, 2009. págs. 3-10. e-ISBN 978-0-387-76501-3.

10 **Nobel Price.** The transmisión Electron Microscope. *NobelPrice.org*. [En línea] 2017. <http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/>.

11 **Niemantsverdriet, J. W.** *Spectroscopy in Catalysis, An introduction*. Alemania : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2007.

12 **Smith, Ewen y Dent, Geoffrey.** *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. Gran Bretaña : John Wiley & Sons, Ltd, 2005.

13 **Skoog, Douglas A., Holler, F. James y Crouch, Stanley R.** *Principios de análisis instrumental*. México : Cengage Learning Editores, 2008.

14 **Forster, H.** UV/VIS Specctrocopy. [aut. libro] H. G. Karge y J. Weitkamp. *Characterization I. Molecular Sscieves-Science and Technology*. Alemania : Springer, s.a., págs. 337-462.

Capítulo IV.

Como se mencionó en el capítulo 3, se sintetizaron 5 soportes mediante la técnica sol-gel. Con todos ellos se prepararon catalizadores NiW y finalmente se calcinaron a 450°C por 4 h para eliminar los nitratos. Tanto los soportes como los catalizadores se caracterizaron por las técnicas mencionadas en el capítulo anterior. En este capítulo abordaremos primero los resultados de los soportes, luego los de los catalizadores y por último mostraremos los resultados de la evaluación catalítica.

4.1. Caracterización de los Soportes

4.1.1. Fisisorción de Nitrógeno

4.1.1.1. Efecto de la temperatura de síntesis

La síntesis sol-gel se puede realizar en un amplio intervalo de temperaturas, en específico la síntesis en la que se basó este trabajo se realizó a 0°C. Sin embargo, el equipo de criogenia que se emplea para realizar la síntesis se encontraba en uso a 20° C en el saturador con el que funciona el reactor de 3MT (ver diagrama en sección 3.3.1.). Con el objetivo de optimizar el tiempo de uso del equipo se verificó si este parámetro inducía cambios significativos en las propiedades texturales. De acuerdo a la sección 3.1.1.1 las temperaturas que se utilizaron fueron -10°C y 20°C.

Se realizó la fisisorción de nitrógeno para los materiales AlTi-P[-10°C] y AlTi-P[20°C]. Las propiedades texturales obtenidas se muestran en la Tabla 4.1. El material AlTi-P[-10°C] presentó 300 m²·g⁻¹ mientras que el material AlTi-P[20°C] 306 m²·g⁻¹. Asimismo, resultaron con volumen de poro de 0.26 y 0.31 cm³·g⁻¹ y tamaño de poro promedio de 34.5 y 31.6 Å respectivamente. Hay que considerar que la diferencia de áreas superficiales se encuentra dentro del error experimental de ±6 m²·g⁻¹ del equipo de fisisorción de Nitrógeno.

Tabla 4.1. Propiedades texturales de las muestras AlTi-P[-10°C] y AlTi-P[20°C].

Soporte	Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tamaño promedio de poro (Å)
AlTi-P[-10°C]	300	0.26	31.6
AlTi-P[20°C]	306	0.31	34.5

Además, se obtuvieron las isothermas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 4.1). Siendo ambas del tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [1] la cuál es correspondiente a materiales mesoporosos, con punto de condensación capilar en 0.43 P/P0 para el material sintetizado a 20°C y 0.41 P/P0 para el sintetizado a -10°C. Con lazo de histéresis tipo H1 característico de materiales con un tamaño de poro uniforme.

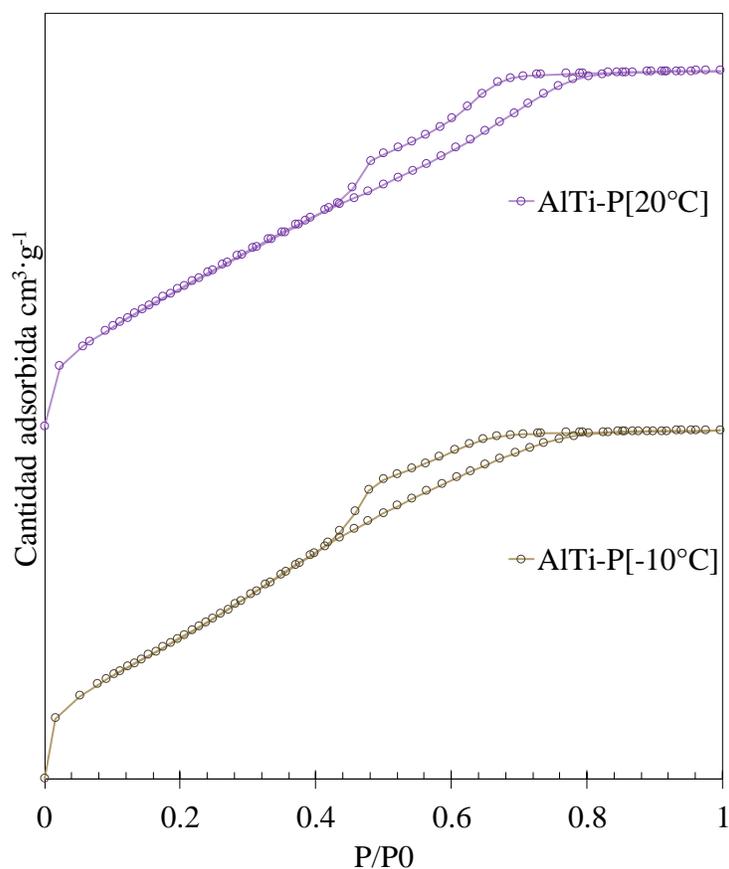


Figura 4.1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras AlTi-P[-10°C] y AlTi-P[20°C].

Debido a que las propiedades de los materiales son similares se decidió proceder a sintetizar los materiales restantes a 20°C y omitir la indicación de temperatura en la nomenclatura quedando en lo sucesivo el material AlTi-P[20°C] etiquetado como AlTi-P.

4.1.1.2. Efecto de la variación de surfactante

En la sección 4.1.1.1 se presentó el resultado de las propiedades texturales del material AlTi-P que fue sintetizado con el surfactante Pluronic-P123. Además, se realizó la fisisorción de nitrógeno de los otros 3 soportes preparados, AlTi-C, AlTi-F y AlTi-L (ver nomenclatura en sección 3.1.1.2). Las propiedades texturales de todos los materiales se observan en la Tabla 4.2. El área superficial mostrada por los materiales de manera general es superior a los 300 m²·g⁻¹. En reportes de la literatura se muestra que la alúmina tiene alrededor de 260 m²·g⁻¹ [2], mientras que la titania normalmente presenta áreas no mayores a 100 m²·g⁻¹ [3]. El material AlTi-P resultó con 306 m²·g⁻¹ mientras que el de AlTi-F exhibió 333 m²·g⁻¹ es decir una diferencia del 8%. Los materiales AlTi-C y AlTi-L mostraron 341 y 360 m²·g⁻¹ respectivamente lo cual significa 10% y 15% más área superficial que el material AlTi-P.

El volumen de poro y tamaño de poro promedio no siguen el mismo comportamiento que el área superficial. En estos casos el soporte AlTi-C exhibió el mayor valor de volumen y tamaño de poro con 0.38 cm³·g⁻¹ y 36.9 Å respectivamente. Los materiales AlTi-P y AlTi-L presentaron volúmenes de 0.31 y 0.34 cm³·g⁻¹ y tamaños de poro de 34.5 y 32.3 Å. El menor valor para ambas propiedades lo mostró el soporte AlTi-F con 0.30 cm³·g⁻¹ y 31.5 Å.

Tabla 4.2. Propiedades texturales de las muestras AlTi-L, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P.

Soporte	Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)	Tamaño promedio de poro (Å)
AlTi-P	306	0.31	34.5
AlTi-C	341	0.38	36.9
AlTi-F	333	0.30	31.5
AlTi-L	360	0.34	32.3

Las isothermas adsorción-desorción (Figura 4.2) son similares en forma, así como en el punto de condensación capilar en 0.43 P/P0. De acuerdo con la IUPAC las isothermas son tipo IV con lazos de histéresis H1 [1]. Como se mencionó en la sección 4.1.1.1. estas isothermas son características de materiales mesoporosos con una distribución de poro uniforme. Asimismo, se observa que de acuerdo con la histéresis del soporte AlTi-P el material puede presentar una doble distribución de poro.

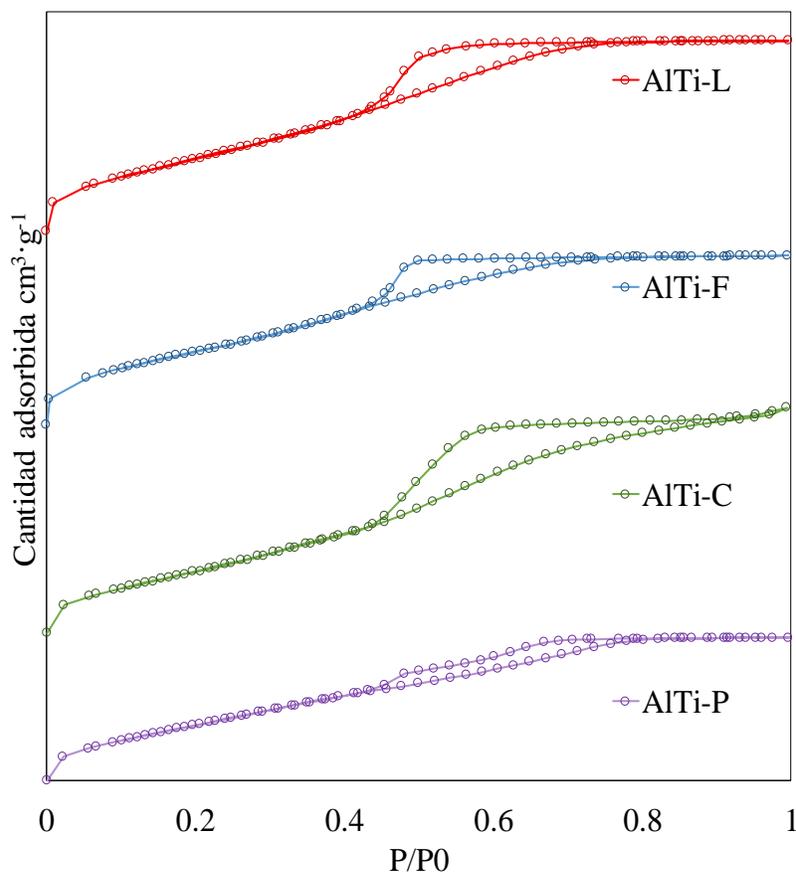


Figura 4.2. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras AlTi-L, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P.

Lo observado acerca de una posible doble distribución de tamaños de poro en el material AlTi-P se pudo comprobar en la distribución de tamaño de poro (Figura 4.3). La primera distribución se encuentra centrada en 38 Å y la segunda en 56 Å. Es evidente que, a pesar de poseer doble distribución, la mayoría de los poros se encuentran en el primer pico.

Para el soporte sintetizado con CTAB la distribución de poro es más amplia pero su máximo se encuentra en 38 Å. Por otro lado, las distribuciones de los soportes AlTi-F y

AlTi-L tienen una distribución unimodal claramente definida y centrada al igual que los otros materiales en 38 Å.

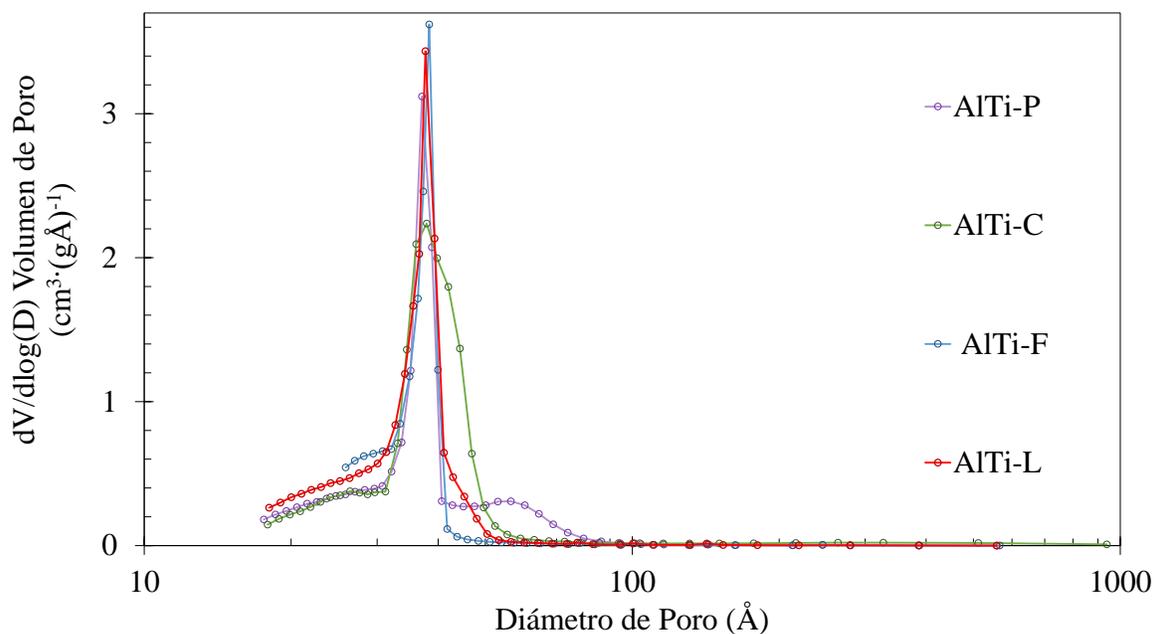


Figura 4.3. Distribución de diámetro de poro para las muestras AlTi-L, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P.

El efecto de añadir surfactante durante la síntesis de óxidos mixtos es evidente en los cambios de las propiedades texturales de los materiales. Esto se observa en el aumento del 28% de área superficial del material sintetizado con Pluronic® L-64 comparándolo con la literatura. Además de las diferentes distribuciones de poro obtenidas para los soportes AlTi-P y AlTi-C.

Todos los materiales exhiben áreas por arriba de los 300 m²·g⁻¹ y tamaños de poro promedio por arriba de 30 Å. Propiedades mayores a los óxidos puros de Al₂O₃ y TiO₂. De acuerdo con la literatura todos los materiales sintetizados presentaron propiedades texturales adecuadas para ser utilizados como soportes para catalizadores de HDS.

4.1.2. Espectroscopía de Plasma

Los resultados obtenidos en el análisis de ICP-OES para todos los soportes sintetizados se observan en la Tabla 4.3. Como se mencionó en la sección 3.3.2. en este análisis se puede obtener la concentración de un elemento en específico presente en las muestras. Se encontró que los materiales poseen en promedio 24% en peso promedio de Al. El material AlTi-L tuvo el menor porcentaje con 23.7% y AlTi-F con 25.3% el mayor, es decir una diferencia de 1.6% en peso. Los soportes AlTi-P y AlTi-C resultaron con 23.9 y 24.8% respectivamente, lo que es una diferencia de 0.2 y 1.1% con respecto al material AlTi-L.

Respecto al Ti los soportes resultaron con 43% en promedio. A excepción del soporte AlTi-L que presentó 10% menos Ti que el promedio con 34.2% en peso, lo cual puede inducir cambios superficiales y/o estructurales. Los materiales AlTi-P y AlTi-C poseen 43.3% y el material AlTi-F 44.7% en peso de Ti.

Tabla 4.3. Resultados del análisis por ICP-OES de las muestras AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P.

Soporte	% wt Al	% wt Ti	Relación atómica Al/Ti
AlTi-P	23.9	43.3	1.0
AlTi-L	23.7	34.2	1.2
AlTi-F	25.3	44.7	1.0
AlTi-C	24.8	43.3	1.0

Con los resultados de composición química es posible obtener la relación atómica Al/Ti que existe en los soportes sintetizados. Los materiales AlTi-P, AlTi-F y AlTi-C poseen una relación Al/Ti de 1.0. El material AlTi-L resultó con una relación de 1.2, es decir una diferencia de 17% con respecto a los materiales restantes. Esto puede deberse a la diferencia de 10% de Ti presente en la muestra. De estos resultados se puede decir que los soportes se sintetizaron con la relación deseada de Al/Ti=1.

4.1.3. Difracción de Rayos X

Se realizó el análisis cristalográfico por DRX de los soportes. Los perfiles de difracción de rayos X de los soportes se presentan en la Figura 4.4. Difractogramas de DRX para las muestras AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P.. Se puede observar que los materiales en general son amorfos con excepción al soporte AlTi-L. Por lo que los difractogramas se compararon con espectros simulados de γ -alúmina y titania (en sus fases anatasa y rutilo).

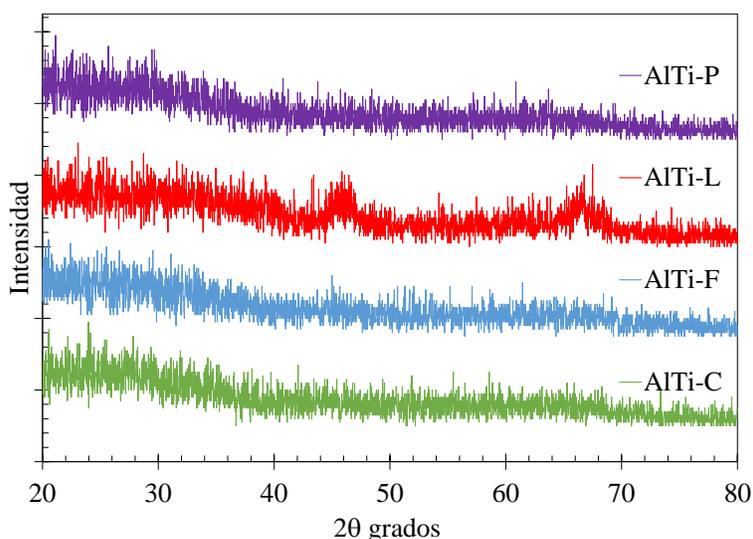


Figura 4.4. Difractogramas de DRX para las muestras AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P.

El soporte AlTi-L presentó dos picos de difracción, el primero en aproximadamente 47 y el segundo en 67 grados (2θ) que se observan en la Figura 4.5. Estas difracciones coinciden con los picos de mayor intensidad de la carta cristalográfica 00-004-0875 que corresponde a γ - Al_2O_3 . Esto probablemente sea derivado de la menor cantidad de Ti presente en la muestra observada en la sección 5.1.2.

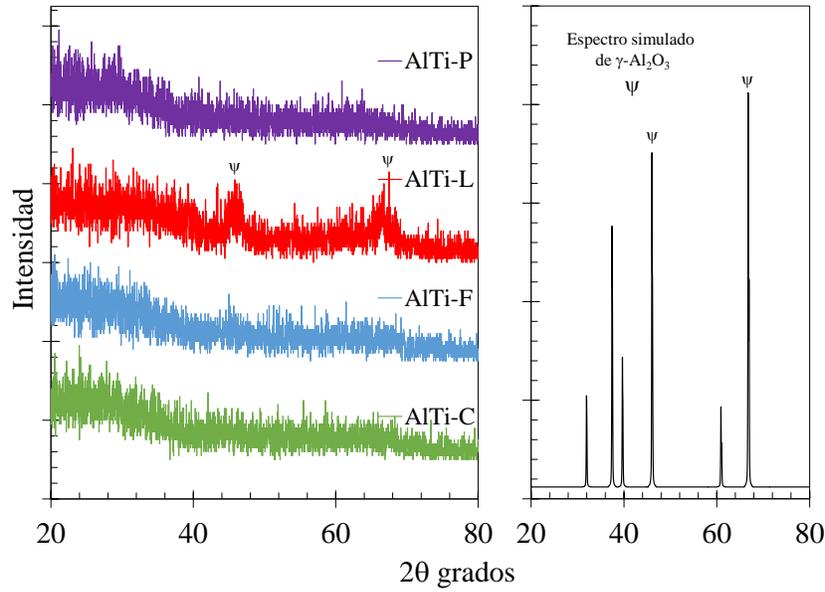


Figura 4.5. (Izquierda) Difractogramas de DRX para las muestras AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P. (Derecha) Espectro de DRX simulado de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Al ser comparados con el espectro de TiO_2 los soportes no presentaron ningún pico característico de este (Figura 4.6) en su fase rutilo (JCPDS-01-084-1285) o anatasa (JCPDS-01-072-1148). Aunque hay que recordar que el equipo de medición posee un límite de detección en partículas mayores a 5 nm.

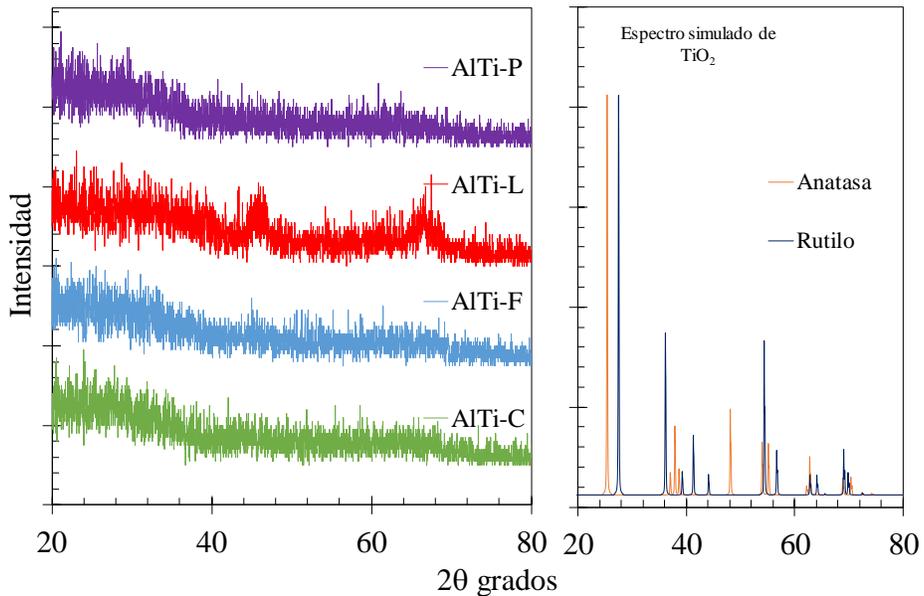


Figura 4.6. (Izquierda) Difractogramas de DRX para las muestras AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P. (Derecha) Espectro de DRX simulado de TiO_2 .

Los resultados obtenidos, indican que las partículas presentes en las muestras son menores al límite de la técnica o gracias a la técnica de sol-gel y cuidado al sintetizar las muestras se logró obtener una solución sólida en cada uno de los soportes.

4.1.4. Espectroscopía UV-vis

Los materiales se analizaron entre 800 y 200 nm para obtener sus propiedades electrónicas. La Figura 4.7 muestra los datos de $F(\%R)$ graficada en función de la longitud de onda (λ) así como su transformación energética (B). Se puede observar que los espectros para las 4 muestras son similares, aunque el material AlTi-L presentó una menor intensidad. Normalmente, el espectro de óxidos tiene contribuciones de las especies tetraédricas y octaédricas. Típicamente las especies tetraédricas se encuentran entre los 200 y 250 nm mientras que las especies octaédricas van de los 250 a las 400 nm [4]. Es ese sentido se puede observar que las muestras presentan bandas más intensas de absorción de energía en la zona referida a las especies tetraédricas. No obstante, las especies octaédricas son las responsables de la transferencia de carga por lo que se puede obtener la energía de borde en esta zona.

De los de datos de reflectancia difusa obtenidos mediante la función Kubelka-Munk es posible calcular la energía de borde (E_B) de los soportes. Misma que está definida como la energía necesaria para pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Esto mediante al uso de la Ecuación 4.1 sugerida por Barton y col. [5].

$$[F(R) \bullet h \nu]^{1/n} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde $F(R)$ es la función de Kubelka-Munk, h la constante de Planck, ν la longitud de onda y el exponente n depende del tipo de transiciones causadas por la absorción de los fotones. Para este trabajo los datos se acoplaron a un valor de $n=1/2$, que de acuerdo a Barton es cuando las transiciones son directas y permitidas.

La E_B se determina con la intersección de una línea de tendencia en una sección recta. En la Figura 4.7B se observa el tratamiento de la reflectancia difusa con la ecuación 4.1. y la extrapolación de las líneas de tendencia. Donde se da la intersección del eje y la extrapolación se obtienen la E_B .

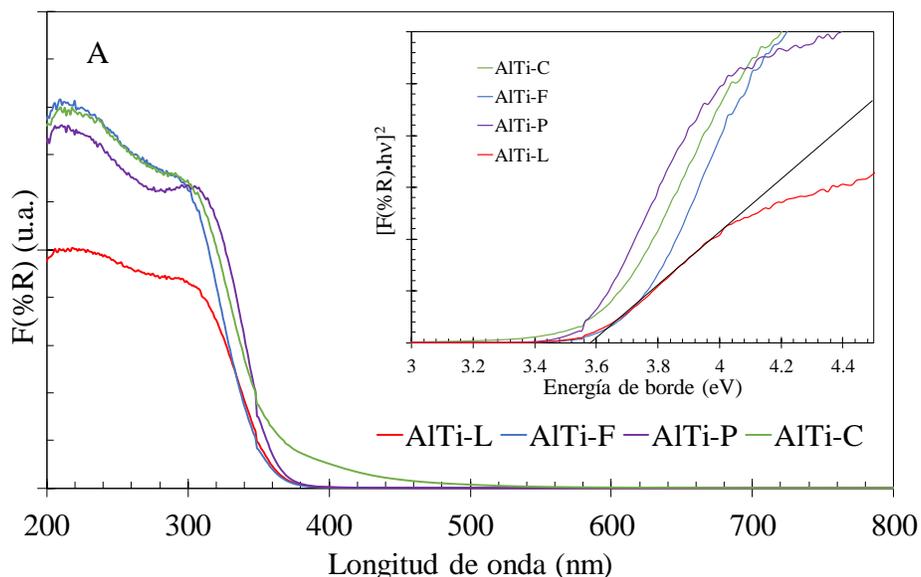


Figura 4.7. (A) Espectros de reflectancia difusa tratada con Kubelka-Munk y (B) E_b de los materiales NiW-AlTi-P, NiW-AlTi-C, NiW-AlTi-F, NiW-AlTi-L

Se pudo comprobar con los cálculos de la energía de borde que los materiales son semiconductores ya que sus valores para E_b se encuentran entre 3.55-3.61 eV.

4.1.5. Microscopía Electrónica de Transmisión

En la microscopía es donde se pueden observar las diferencias morfológicas de los soportes. En el soporte AlTi-F se observan zonas de material amorfo (Figura 4.8) mezcladas con zonas donde se puede apreciar la formación de nanofibras. En general se esperaría que estas estructuras observadas tengan una composición igual a la del seno del material. Sin embargo, no podemos descartar la posibilidad de que sean solo de Al_2O_3 confirmando lo propuesto por la literatura [6]. Díaz de León y col. reportaron la obtención de nanoestructuras 1D similares al emplear surfactantes de tipo tribloque (L-64, F-68 y P-123) en materiales de Al_2O_3 (Figura 4.8A).

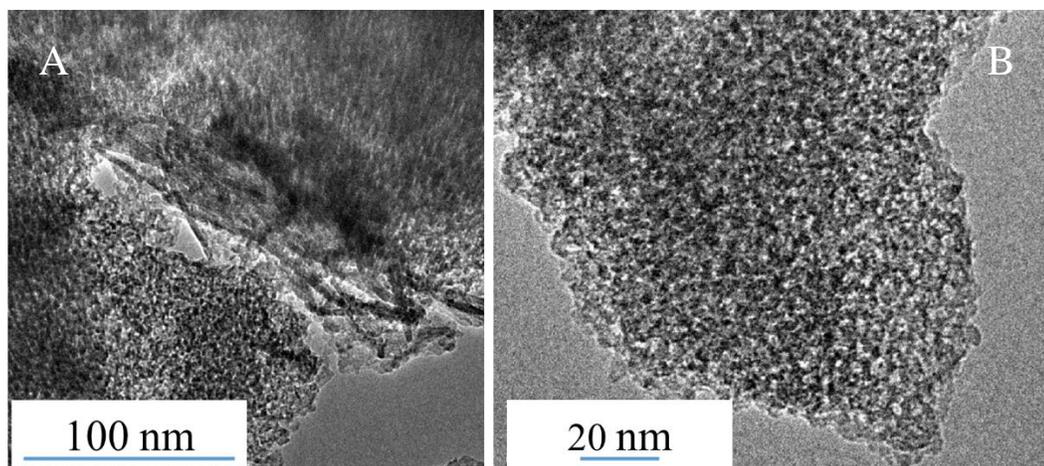


Figura 4.8. Micrografías obtenidas por TEM de la muestra AlTi-F.

Por otro lado, en el material AlTi-L (Figura 4.9) se encontraron zonas de material amorfo pero la mayor parte del material observado se encontraba conformado por nanofibras.

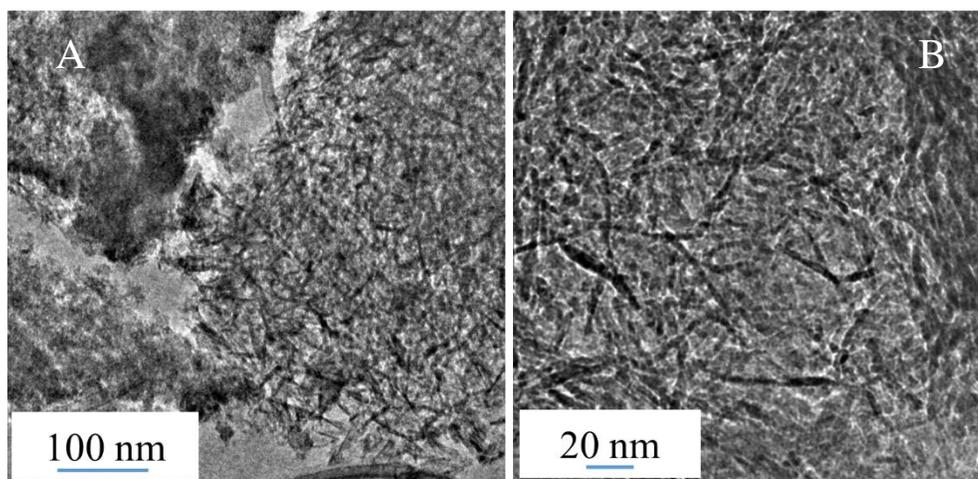


Figura 4.9. Micrografías obtenidas por TEM de la muestra AlTi-L.

Además, en el soporte AlTi-C se observan zonas de material amorfo (Figura 4.10A) y zonas aisladas de nanopartículas, con una distancia interplanar de 0.347 nm correspondiendo a TiO_2 (Figura 4.10B).

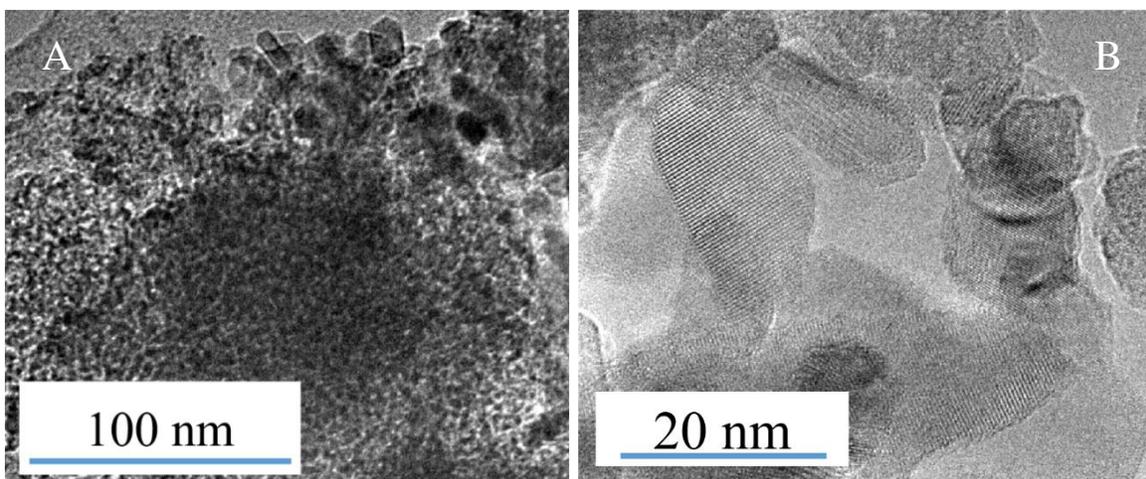


Figura 4.10. Micrografías obtenidas por TEM de la muestra AlTi-C.

En el soporte AlTi-P, al contrario que los demás soportes, se encontró que todo el material es amorfo como se observa en la Figura 4.11.

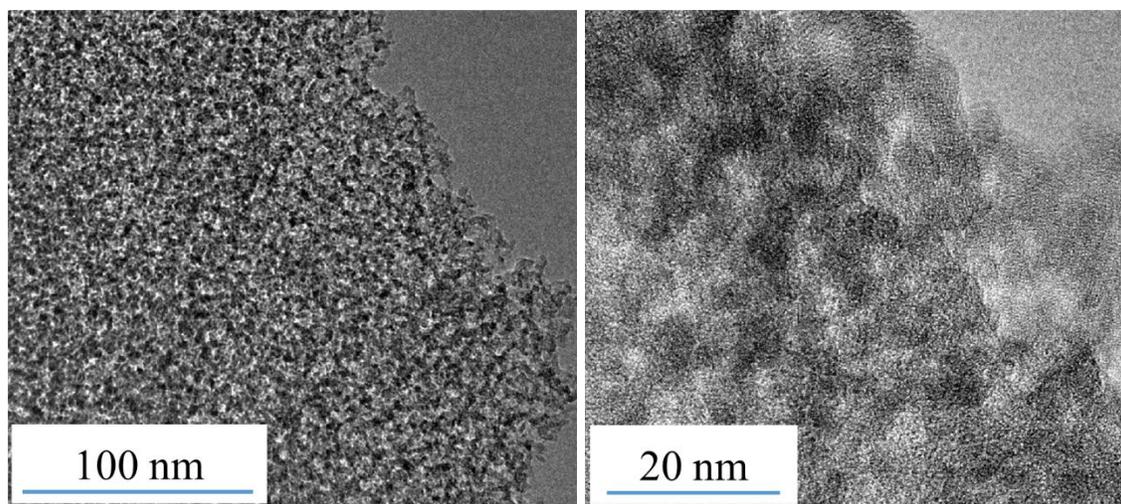


Figura 4.11. Micrografías obtenidas por TEM de la muestra AlTi-P.

El efecto que posee el surfactante en la síntesis de estos soportes es visible a través del uso de TEM. Esto mediante la formación de ciertas nanoestructuras como lo son las nanofibras de alúmina en las muestras AlTi-F y AlTi-L y las nanopartículas de titania en AlTi-C debido a su propiedad de agente director de estructuras. También, se observa claramente que el surfactante actuó como un agente creador de micelas, las cuales son responsables de la porosidad observada en las micrografías de los soportes.

4.2. Caracterización de los Catalizadores

4.2.1. Espectroscopía de Plasma

Los resultados obtenidos mediante el análisis de ICP se observan en la Tabla 4.4. Como se menciona en la sección 4.1.2. durante este análisis se buscó la concentración presente de Ni y W en los catalizadores. En general, los catalizadores poseen en promedio 4.2% en peso de Ni y 31 % en peso de W. Los materiales con mayor porcentaje en peso de Ni y W son los soportados en AlTi-L y AlTi-C, los cuales tienen 4.7% de Ni y 34.5% de W. Si se comparan con el promedio en peso se obtiene una diferencia de 0.5% más de Ni y 3.5% más de W. El catalizador NiW-AlTi-P resultó con un 6.3% menor de W y un 0.7% menor de Ni con respecto al promedio. Por otro lado, el catalizador NiW-AlTi-L posee los porcentajes en peso que más se aproximan al promedio con 4.2% en peso de Ni y 30.5% de W.

Una vez obtenida la composición química de los catalizadores es posible determinar su relación molar Ni/(Ni+W). Los catalizadores NiW soportados en AlTi-L, AlTi-F y AlTi-C resultaron con una relación de Ni/(Ni+W) igual a 0.30 mientras que en el catalizador NiW-AlTi-P se obtuvo una relación molar de 0.31, la cuál es la deseada.

Tabla 4.4. Relación molar de los catalizadores NiW soportados en AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P obtenida mediante ICP-OES.

Catalizador	% wt. Nominal		% wt. Experimental		Relación molar Ni/(Ni+W)
	Ni	W	Ni	W	
NiW-AlTi-P	2.7	19.0	3.5	24.7	0.31
NiW-AlTi-L	3.0	21.3	4.7	34.5	0.30
NiW-AlTi-F	2.9	20.2	4.2	30.5	0.30
NiW-AlTi-C	2.9	20.5	4.7	34.5	0.30

De estos resultados es posible decir que los catalizadores soportados en AlTi-L, AlTi-F y AlTi-C, resultaron con una diferencia del 3% con respecto a la relación molar deseada. Esto conlleva a que se realizó un error durante la impregnación de los soportes. Lo cual puede llegar a afectar la actividad durante una reacción de HDS.

4.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

En todos los catalizadores se observan las nanopartículas de sulfuro de WS_2 características. Se realizó un esquema general de las nanopartículas de WS_2 mediante el programa Materials Studio. En la Figura 4.12 se puede observar un esquema general de una nanopartícula orientada A) verticalmente y B) horizontalmente de una longitud de 2.7 nm.

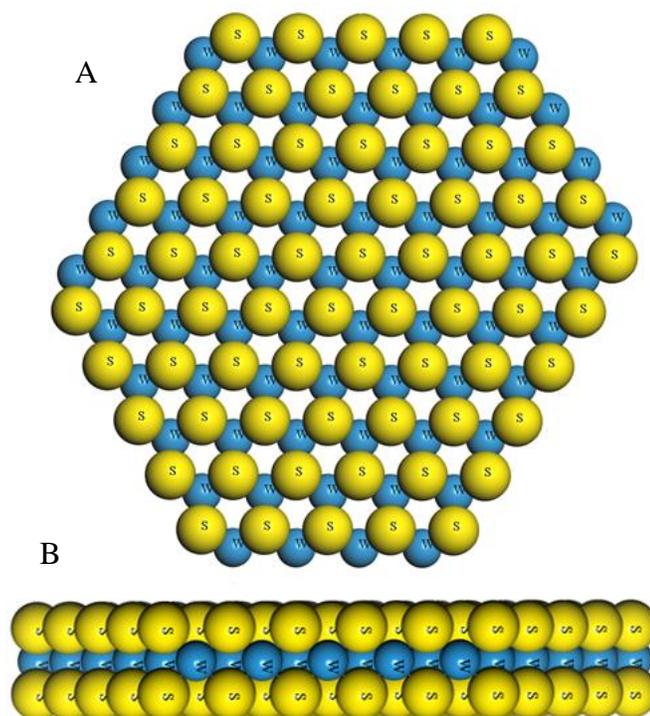


Figura 4.12. Esquema nanopartículas de WS_2 vista A) transversal y B) horizontal.

Es posible distinguir las nanopartículas como pequeñas franjas negras distribuidas a lo largo de las micrografías obtenidas por TEM (Figura 4.13). Asimismo, se encontró la distancia interplanar entre las nanopartículas. Esta resultó de 0.612 nm, que coincide con el reportado en la literatura [1,7]. No se observan grandes cambios en las nanopartículas debido a la morfología de los materiales.

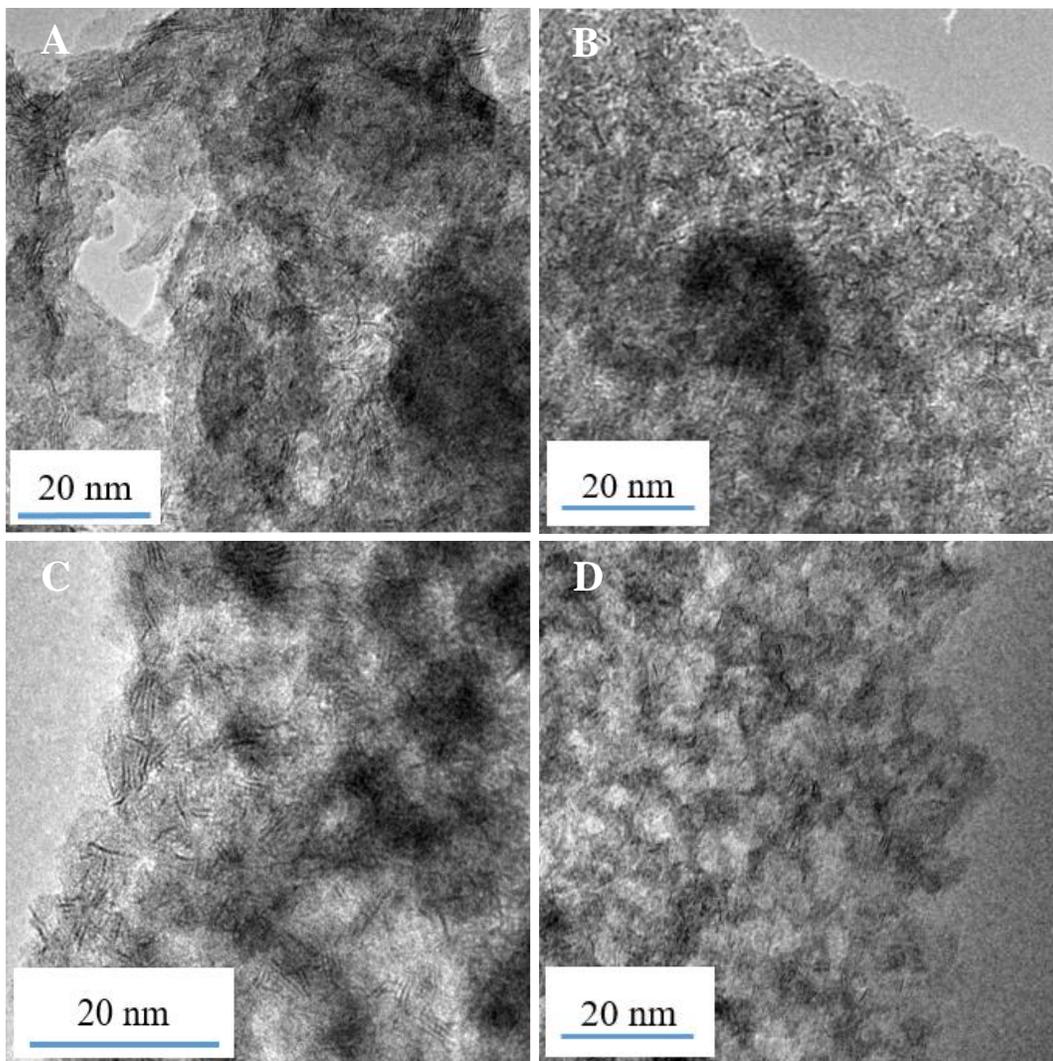


Figura 4.13. Micrografías obtenidas por TEM de los catalizadores de NiW soportados en A) AlTi-L, B) AlTi-F, C) AlTi-P Y D) AlTi-C

A partir de las micrografías se obtuvo una estadística de la morfología de las nanopartículas. La estadística se llevó a cabo midiendo la longitud y el apilamiento de aproximadamente 800 nanopartículas por catalizador de NiW. En la Tabla 4.5 se encuentra la estadística y se observa que todos los catalizadores NiW poseen un promedio de 2.3 nm en la longitud de nanopartículas y su apilamiento es de aproximadamente 2 nanopartículas. Esto coincide con lo reportado por Díaz de León y Tavizón-Pozos [8,2] para un óxido mixto alúmina-titania.

Tabla 4.5. Estadística de nanopartículas de sulfuros para los catalizadores de NiW

Catalizadores	Longitud (nm)	Apilamiento
NiW-ALTi-P	2.1	2.1
NiW-ALTi-F	2.5	1.9
NiW-ALTi-L	1.9	1.9
NiW-ALTi-C	2.7	2.0

En la distribución de longitudes de sulfuros (Figura 4.14) se advierte que para todos los catalizadores sintetizados la mayor cantidad de nanopartículas se encuentran entre 1 y 3 nm. Para los catalizadores NiW soportados en ALTi-P y ALTi-L se encuentran entre 1 y 2 nm. Mientras que para los soportados en ALTi-F y ALTi-C se encuentran entre 2 y 3 nm. Esto coincide con lo indicado en el promedio de longitud encontrado en la Tabla 4.5.

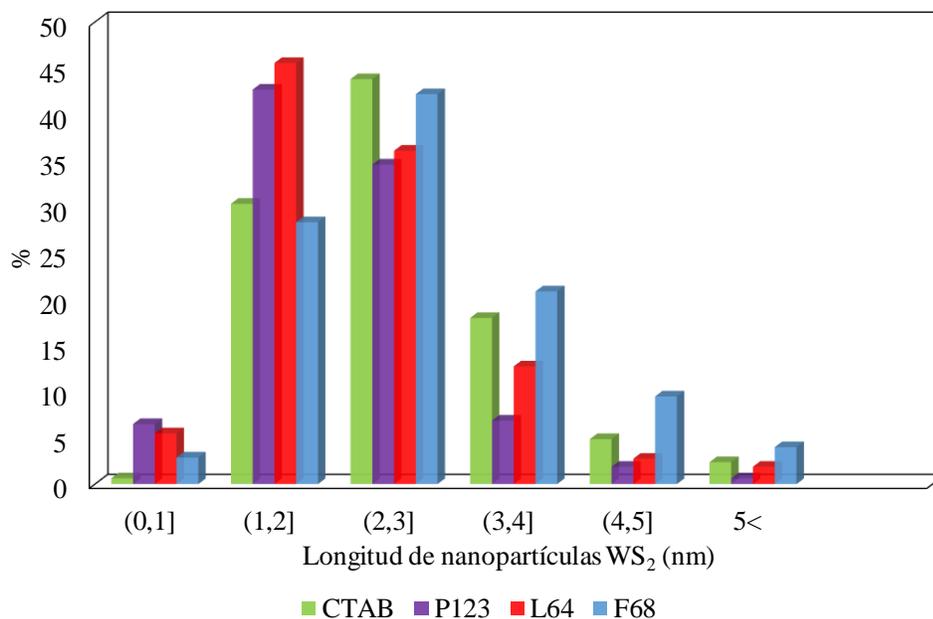


Figura 4.14. Distribución de longitudes de nanopartículas de WS₂ para los catalizadores NiW soportados en ALTi-C, ALTi-F, ALTi-L y ALTi-P.

Los resultados presentados en esta sección nos indican que, si bien la morfología de los soportes no afecta en el apilamiento, la longitud si se ve afectada.

Acorde con el trabajo reportado por Díaz de León y col. [10] para poder relacionar la actividad catalítica con la fase activa se debe primero considerar un modelo geométrico de las nanopartículas. Esto se lleva a cabo considerando la longitud promedio \bar{L} de las nanopartículas obtenida por TEM y las Ecuaciones 4.2-4.

$$n = \frac{\bar{L}}{2d_{w-w}} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

$$W_t = 3n^2 + 3n + 1 \quad \text{Ecuación 4.3}$$

$$W_e = 6n \quad \text{Ecuación 4.4}$$

Donde n es el número de enlaces W-W en el borde de la nanopartícula, d_{w-w} la distancia del enlace (0.316 nm), W_t es la cantidad total de átomos de W en la nanopartícula y W_e la cantidad de átomos de W en el borde de las nanopartículas. Los valores de átomos de W totales y en el borde de las nanopartículas de sulfuro en los catalizadores de NiW se encuentran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Número de átomos de W totales y en el borde de las nanopartículas de sulfuro en los catalizadores catalizadores NiW-ALTi-P, NiW-ALTi-F, NiW-ALTi-L y NiW-ALTi-C.

Catalizadores	W_t	W_e
NiW-ALTi-P	44	20
NiW-ALTi-F	60	24
NiW-ALTi-L	37	18
NiW-ALTi-C	69	26

Se observa que el catalizador con nanopartículas más grandes es el NiW-ALTi-C con una \bar{L} de 2.7 nm, posee en promedio 69 átomos de W por partícula. La nanopartícula más pequeña es de 44 átomos de W en el catalizador NiW-ALTi-L. Los catalizadores de NiW soportados en ALTi-F y ALTi-L poseen nanopartículas con un promedio de 60 y 37 átomos de W. Utilizando el programa Materials Studio se realizó un esquema de una nanopartícula promedio de WS₂ (Figura 4.15) de los catalizadores NiW soportados en ALTi-C, ALTi-F, ALTi-P y ALTi-L.

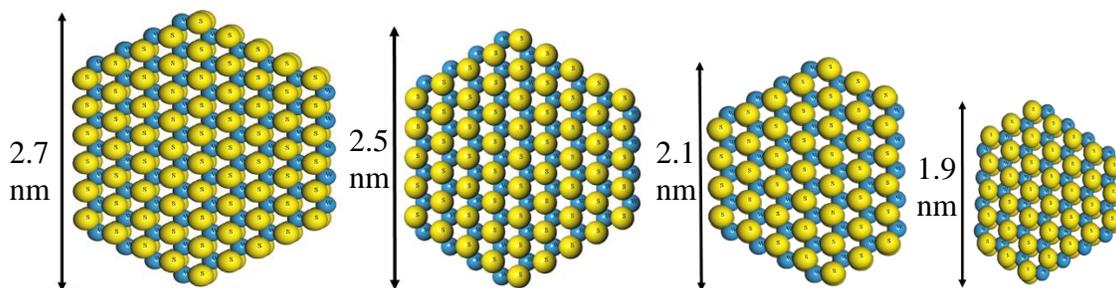


Figura 4.15. Esquema representativo de las nanopartículas WS_2 del material NiW-ALTi-C, NiW-ALTi-F, NiW-ALTi-P y NiW-L.

4.2.3. Espectroscopía Raman

Los catalizadores de NiW en estado óxido, fueron evaluados mediante espectroscopía Raman. Se observan los espectros obtenidos en la Figura 4.16. Todos los catalizadores exhibieron bandas Raman entre 650 y 1080 cm^{-1} . Para los catalizadores soportados en ALTi-F, ALTi-C y ALTi-L se observan dos bandas de mayor intensidad, una centrada en $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ y una segunda $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$. En cambio, para el soportado en ALTi-P se pueden observar una tercera banda centrada en 890 cm^{-1} .

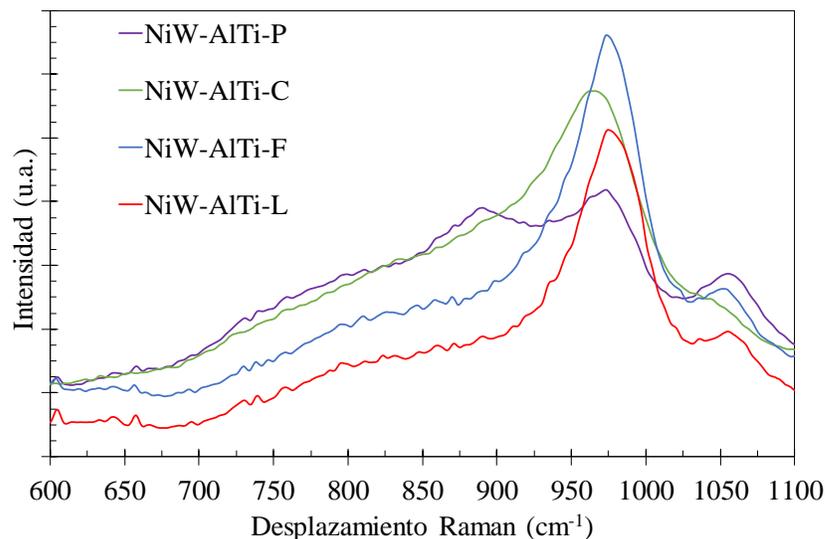


Figura 4.16. Espectros Raman de las muestras NiW-ALTi-P, NiW-ALTi-C, NiW-ALTi-F, NiW-ALTi-L.

Para poder observar con mayor claridad las señales de cada interacción W-O, se realizó la descomposición gaussiana del catalizador NiW-ALTi-F mediante el programa PeakFit (Figura 4.17). De acuerdo a la literatura, las bandas situadas entre 650 y 1020 cm^{-1} son características de interacciones entre el W y el O mientras que la situada entre 1020 y 1080 cm^{-1} está relacionada con la alúmina del soporte [9].

Las señales de interacciones entre el W y O se pueden dividir en cuatro. La primera (A) se encuentra centrada en 795 cm^{-1} es debido a la interacción W-O-Al entre el metal y el soporte. La segunda señal (B) centrada en ~ 900 es asignada a los enlaces internos W-O-W de las partículas WO_x y las señales C y D son interacciones relacionadas con enlaces externos O=W=O y W=O respectivamente.

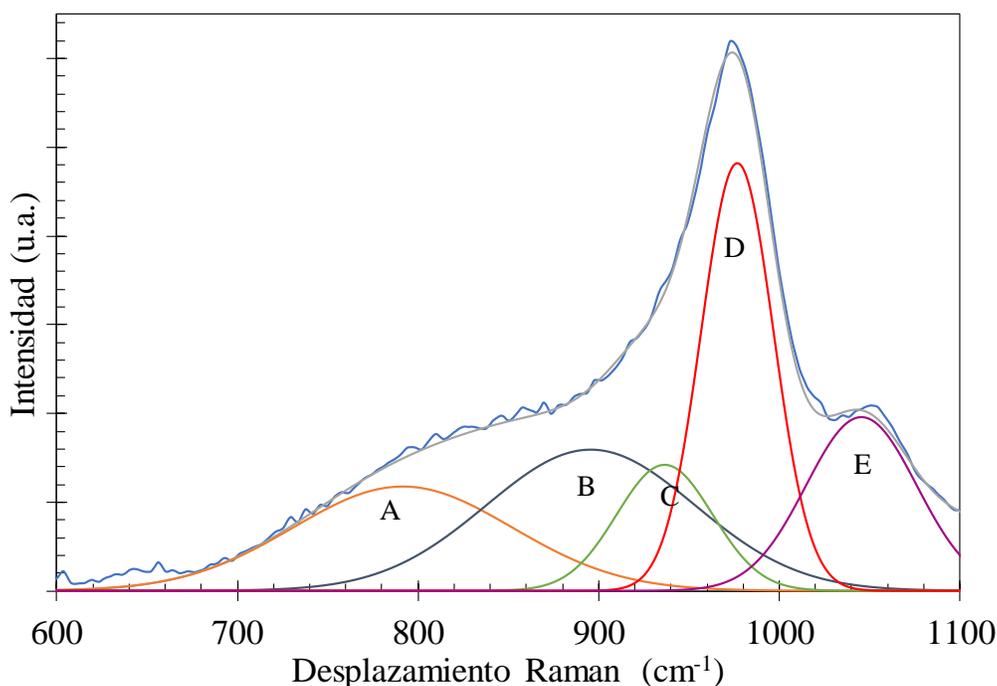


Figura 4.17. Descomposición gaussiana para el espectro Raman de la muestra NiW-ALTi-F.

Considerando la descomposición del catalizador NiW-ALTi-F como un ejemplo para los materiales restantes. Es posible decir que la señal con mayor intensidad en los materiales NiW-ALTi-C, NiW-ALTi-L y NiW-ALTi-F es debido a las interacciones externas de las partículas de WO_x . Lo cual se puede relacionar con una mayor presencia de enlaces externos que internos por lo que las partículas son pequeñas. Mientras que en el material NiW-ALTi-P las interacciones externas (W=O) y las internas (O-W-O) resultan con la misma intensidad.

Por lo que las partículas en este material poseen mayor tamaño que en el resto de los materiales.

4.2.4. Espectroscopía UV-Vis

Mediante el análisis de UV-Vis se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa en función de la longitud de onda de los catalizadores NiW, en estado óxido, soportados en AlTi-P, AlTi-L, AlTi-F y AlTi-C. Estos datos se trataron como se indica en la sección 3.3.6. obteniendo la Figura 4.18. Además, los espectros de los soportes fueron restados de los espectros de los catalizadores para la obtención clara de la señal relacionada con los metales soportados. En todos los espectros fue posible identificar 2 bandas centradas en ~350 y 450 nm. La primera banda que se encuentra entre 300 y 380 nm en la literatura se indica que es debido a transferencias de carga entre O^{2-} y W^{6+} . Asimismo, la banda con la menor intensidad centrada en ~450 nm es asociada a la especie octaédrica de Ni^{2+} , que a su vez se relaciona con la promoción de la fase activa NiWS [10].

Una de las diferencias más significativas entre los espectros se pudo observar en la zona relacionada con las especies octaédricas del Ni, donde en los materiales NiW-AlTi-P y AlTi-F es posible observarla con mayor claridad. En la banda asociada a las interacciones entre el O y el W es notable que la banda se encuentra centrada en longitudes de onda ligeramente diferentes para cada material. Para los materiales NiW-AlTi-F y NiW-AlTi-C, el centro de la banda se encuentra en 350 nm. La banda se encuentra recorrida hacia la derecha para NiW-AlTi-L y NiW-AlTi-P. Esto está relacionado con la variación en relación de las especies de WO_x soportadas ya que se pueden llegar a observar también especies octaédricas y tetraédricas.

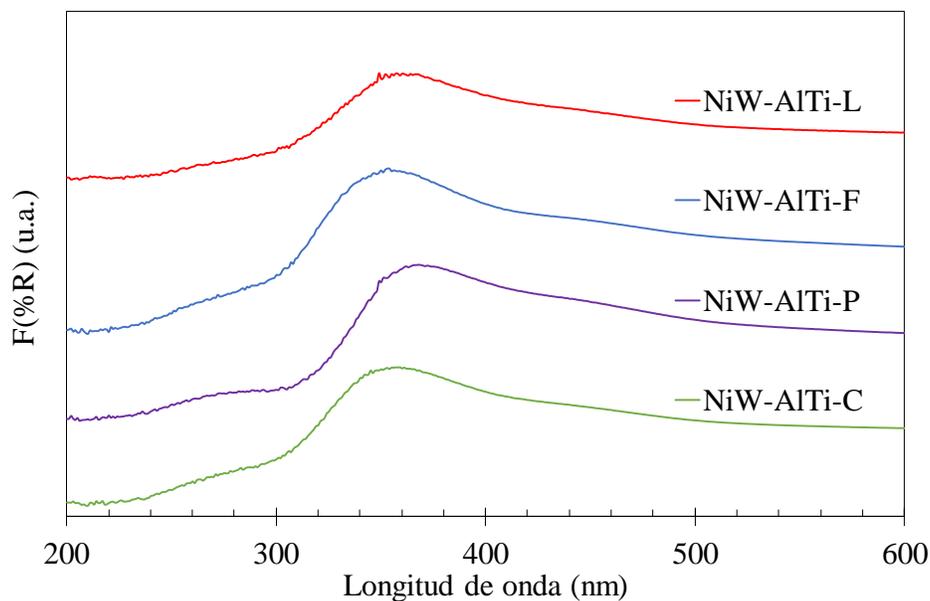


Figura 4.18. Espectros de reflectancia difusa para los catalizadores NiW soportados en AlTi-C, AlTi-F, AlTi-L y AlTi-P.

Al usar la transformación de la Ecuación 4.1 se obtuvo la E_B de los catalizadores al determinar una línea de tendencia en una zona recta (Figura 4.19). Donde se da la intersección de la línea de tendencia y el eje se encuentra el valor de E_B .

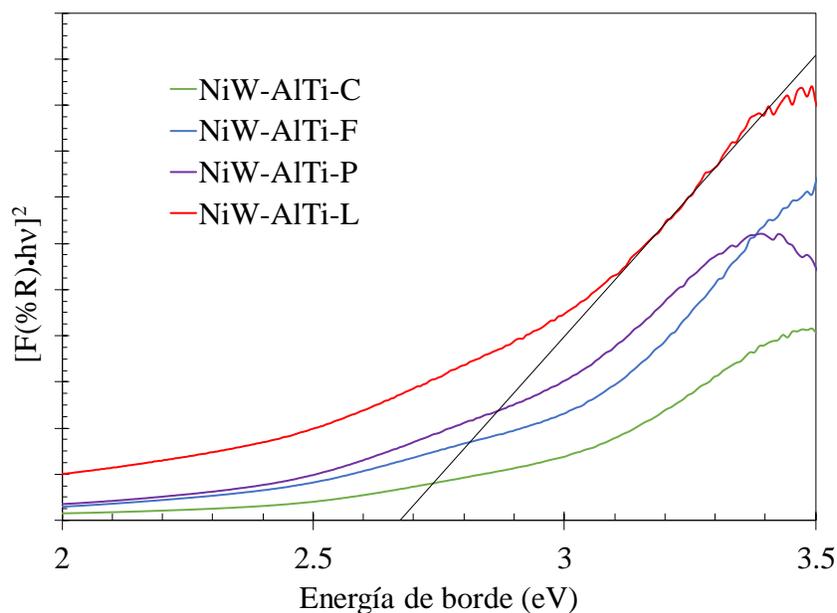


Figura 4.19. Reflectancia difusa tratada para obtener la energía de absorción de borde de los materiales NiW-AlTi-P, NiW-AlTi-C, NiW-AlTi-F, NiW-AlTi-L.

La energía de absorción de borde de los materiales NiW-ALTi-P, NiW-ALTi-C, NiW-ALTi-F, NiW-ALTi-L se observa en la Tabla 4.7. Los catalizadores soportados en ALTi-F y ALTi-C poseen una E_B de 2.87 y 2.84 eV respectivamente, la diferencia entre ellos es de 0.1 %. Mientras que los catalizadores NiW-ALTi-P, NiW-ALTi-L que resultaron con 2.74 y 2.67 eV, una diferencia de 4% y 7% respecto al catalizador NiW-ALTi-C.

Tabla 4.7. Energía de borde de los catalizadores NiW soportados en ALTi-C, ALTi-F, ALTi-L y ALTi-P.

Catalizador	Energía de borde (eV)
NiW-ALTi-P	2.74
NiW-ALTi-L	2.67
NiW-ALTi-F	2.87
NiW-ALTi-C	2.84

Al ser los valores de E_B entre 2.67 y 2.87 eV, los catalizadores sintetizados son considerados semiconductores.

4.3. Evaluación de actividad catalítica

Se realizó la evaluación catalítica de los catalizadores en una reacción de HDS de 3MT de acuerdo a lo mencionado en la sección 3.3.1. Los resultados de actividad catalítica de los materiales sulfurados NiW-ALTi-P, NiW-ALTi-C, NiW-ALTi-F, NiW-ALTi-L se observan en la Figura 4.20. Asimismo, estas actividades se compararon con un material de referencia de $Al_2O_3-TiO_2$ [6] sintetizado sin surfactante. El material de referencia posee una actividad de $236 \text{ mol}_{3MT\text{cat}}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 280°C .

Los catalizadores NiW soportados en ALTi-P, ALTi-F y ALTi-C resultaron con una mayor actividad que la referencia con 483, 397 y 308 $\text{mol}_{3MT\text{cat}}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectivamente. El aumento de actividad es de 51% para NiW-ALTi-P, 41% para NiW-ALTi-F y 23% para NiW-ALTi-C. Sin embargo, el material NiW-ALTi-L exhibió una actividad catalítica de 210 que es menor que la del material de referencia con una diferencia de 11%.

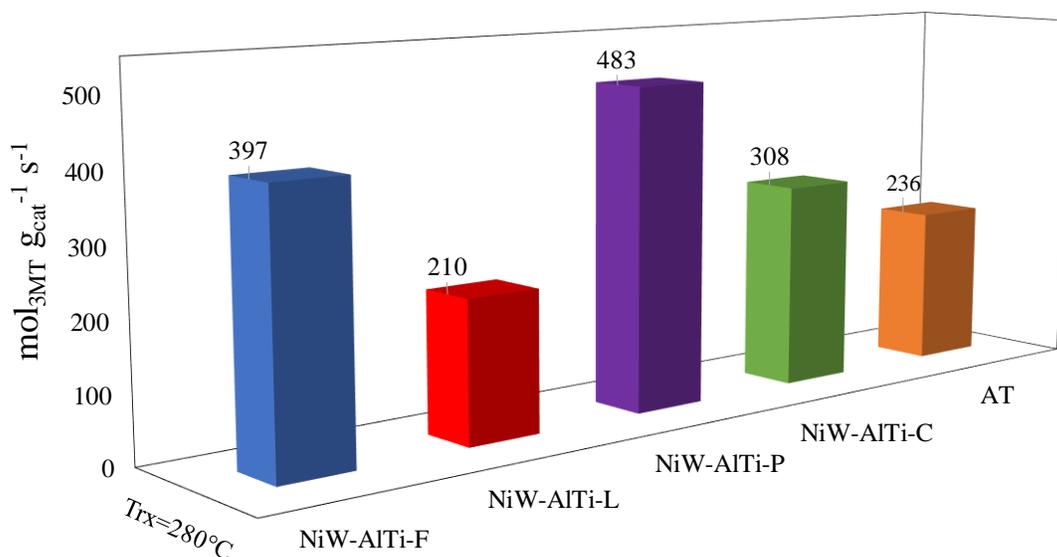


Figura 4.20. Resultados de actividad catalítica a 280°C de los catalizadores NiW-AlTi-P, NiW-AlTi-C, NiW-AlTi-F, NiW-AlTi-L y el material de referencia AT al ser evaluados en una reacción de HDS.

Durante la reacción de HDS, la molécula de 3MT puede seguir dos rutas. La de hidrogenación (HID) o la de desulfuración directa (DSD) [8] como se observa en la Figura 4.21. Cuando se sigue la ruta de hidrogenación, la molécula de 3, metil-tiofeno se convierte en 3,metil-2,3,dihidrotiofeno. En la ruta de desulfuración directa la molécula es convertida a 2,metil-1,3,butadieno o isopreno.

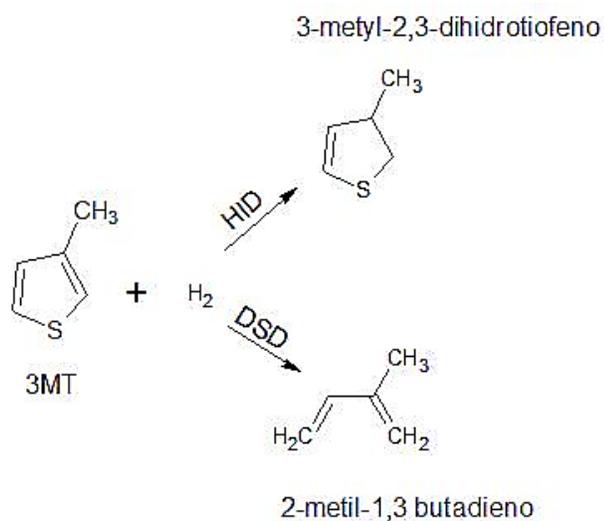


Figura 4.21. Esquema de rutas de la reacción de HDS de 3MT [8].

En general, todos los catalizadores tienden a la desulfuración directa con más del 99% de productos durante una reacción a 280°C. El catalizador que posee la mayor actividad catalítica, NiW-AlTi-P, resultó con 99.8% de DSD siendo el más alto valor. El segundo material más activo, NiW-AlTi-F, resultó con 99.4% y los materiales NiW-AlTi-L y Al-Ti-C poseen el menor porcentaje, en ambos casos de 99%.

En la ruta DSD, la molécula de 3MT convertida en isopreno puede ser hidrogenada una vez y transformarse en una olefina o ser hidrogenada por segunda ocasión y transformarse en una parafina, 2-metilbutano. El esquema de la ruta completa se observa en la Figura 4.22.

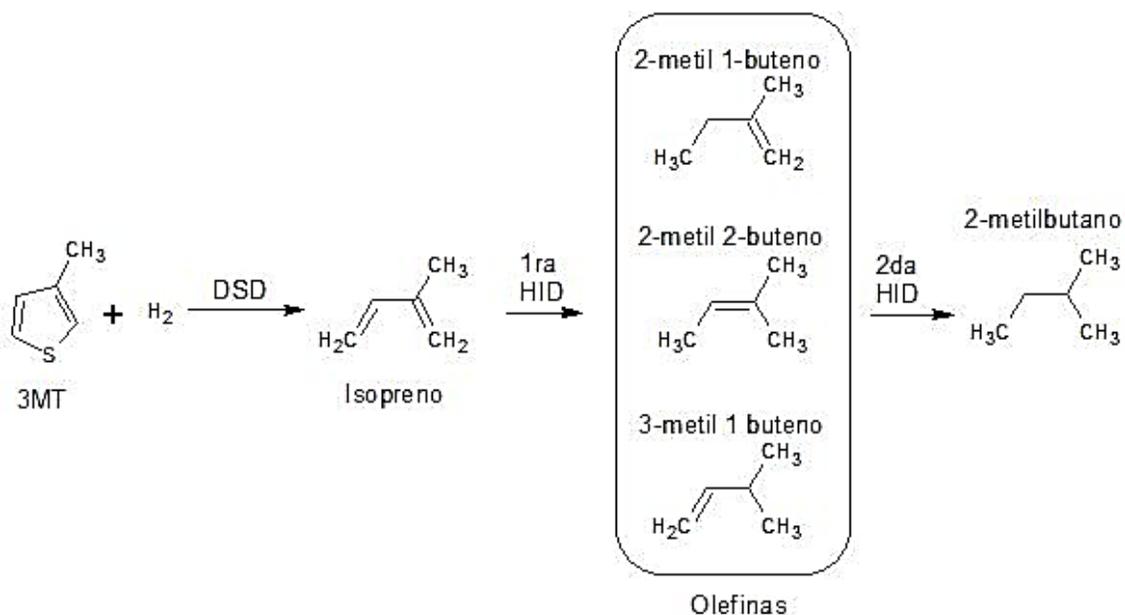


Figura 4.22. Esquema de la ruta de desulfuración directa [8].

Cabe destacar que es preferible que los productos no se hidrogenen por segunda vez para poder mantener alto el octanaje en los combustibles. El octanaje indica que tan detonante es el combustible, entre mayor octanaje menos detonante es [11].

En cuanto al rendimiento de los productos de DSD (Tabla 4.8), nuestros catalizadores presentaron un máximo de 2.7 % en la segunda hidrogenación por lo que si se quisiera medir el octanaje éste no presentaría disminuciones significativas. Los catalizadores NiW soportados en AlTi-P, AlTi-F y AlTi-C exhibieron una selectividad mayor en la primera hidrogenación, obtuvieron porcentajes de 91, 85.1 y 79.9 respectivamente. Mientras que el catalizador NiW-AlTi-L resultó con mayor afinidad hacia el isopreno presentando un porcentaje de 60.6%.

Tabla 4.8. Rendimiento de los productos de desulfuración directa de los catalizadores NiW soportados en AlTi-P, AlTi-L, AlTi-F y AlTi-C.

Catalizadores	DSD Rendimiento del producto			ISOPreno/1ra HID
	ISOPreno %	1ra HID %	2da HID %	
NiW-AlTi-P	8.5	91.0	0.5	0.09
NiW-AlTi-L	60.6	37.9	1.5	1.60
NiW-AlTi-F	13.9	85.1	1.0	0.16
NiW-AlTi-C	17.4	79.9	2.7	0.22

Se puede relacionar la actividad catalítica con los porcentajes de rendimiento de productos. Entre más activos los catalizadores presentaron mayor porcentaje de olefinas y menor porcentaje de isopreno. NiW-AlTi-P siendo el catalizador más activo resultó con porcentaje de rendimiento de 91.0% de olefinas y 8.5% de isopreno. Asimismo, NiW-AlTi-L con la menor actividad resultó con 37.7% de olefinas y 60.6% de isopreno.

El rol del Ni en la actividad catalítica es de promotor, es decir que no se crean nanopartículas de NiWS si no que solo se enlaza con los W del borde. Se realizó con el programa Materials Studio un esquema de la interacción del Ni con las nanopartículas de WS₂ (Figura 4.23). Al estudiar este sistema se debe considerar que el Ni solo interacciona con los dos átomos de S adyacentes a él.

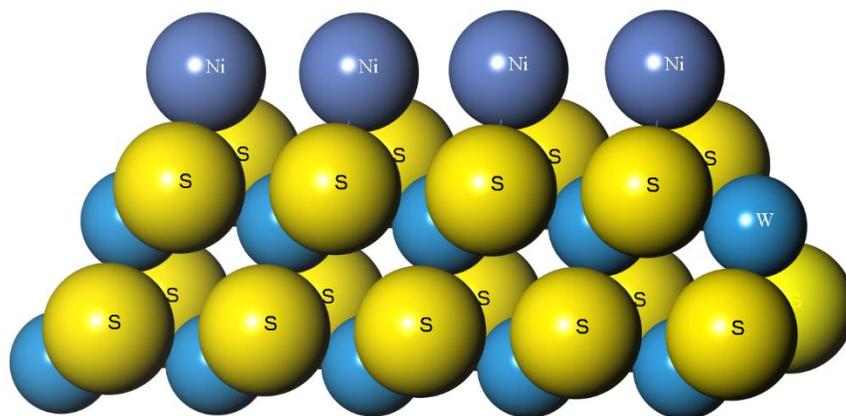


Figura 4.23. Esquema de las interacciones del Ni con las nanopartículas de WS₂.

4.4. Referencias

-
- 1 **Thommes, M., y col.** *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of Surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. 2015, Pure Applied Chemistry, págs. 1051-1069.
 - 2 **Tavizón-Pozos, J.A., y col.** *Deep Hydrodesulfurization of DBT over NiW sulfide catalyst supported on sol-gel TiO₂-Al₂O₃*. 2016, Topics in Catalysis, págs. 241-251.
 - 3 **Khali, K.M.S., y col.** *Synthesis of high surface area titania powders via basic hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide*. 1997, Powder Technology, págs. 233-239.
 - 4 **Cruz-Perez, A. E., y col.** *Ni and W interactions in the oxide and sulfide states on an Al₂O₃- TiO₂ support and their effects on DBT Hydrodesulfurization*. 2011, Catalysis Today, 203-208.
 - 5 **Barton, D.G., y col.** *Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures*. 1999, Journal of Physical Chemistry, págs. 630-640.
 - 6 **Díaz de León, J. N., y col** *One dimensional (1D) γ -alumina nanorod linked networks: Synthesis, characterization and application..* 2014, Applied Catalysis A: General, págs. 1-10.
 - 7 **Cruz, J., y col.** *Influence of pH of the impregnation solution on the phosphorus promotion in W/Al₂O₃ hydrotreating catalysts*. 2002, Applied Catalysis A: General págs. 97-110.
 - 8 **Díaz de León, J. N., y col.** *Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons*. 2017, Applied Catalysis B. Environmental, págs. 167-176.
 - 9 **Díaz de León, J. N., y col.** *Effect of Gallium as an additive in Hydrodesulfurization WS₂/Al₂O₃ catalysts*. 2010, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, págs. 1-6.

10 **Díaz de León, J. N., y col.** *Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/g-Al₂O₃ catalysts*. 2012, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, págs. 311-321.

11 **Pontificia Universidad Católica de Chile.** (s.f.). *Índice de Octano*. Obtenido de <http://quimica.uc.cl/images/paginas/findicedeoctano.pdf>

Capítulo V.

5.1. Conclusiones

La evidencia presentada en esta tesis indica que es posible modular la actividad catalítica de un catalizador con base en NiW. Esto se logró al emplear soportes preparados por medio de la síntesis sol-gel usando surfactantes. Además, el efecto de los surfactantes usados durante la síntesis se reflejó claramente en las propiedades texturales y morfológicas tanto de los soportes como de la fase activa.

Se observó que los soportes fueron sintetizados exitosamente con la relación atómica Al/Ti=1, que en general poseen áreas superficiales por arriba de los $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y tamaños de poro promedio mayores a 31 \AA . DRX mostró que los materiales son amorfos hasta el límite de detección de la técnica. Sin embargo, las micrografías de TEM demostraron que había pequeñas zonas donde se pudieron observar fases segregadas de Al_2O_3 y TiO_2 . En específico en el material AlTi-C se observaron planos característicos de la titania en su fase anatasa. En los soportes AlTi-L y AlTi-F la presencia de las nanofibras pareciera indicar que estas zonas podrían ser de alúmina segregada.

Se observó una pequeña variación (10%) en el contenido de TiO_2 en el material AlTi-L deriva en la observación de dos picos de difracción de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con lo que se confirmó que la relación Al/Ti=1 conduce a la formación de un óxido mixto, mientras que si la relación se incrementa a Al/Ti=1.2 el óxido mixto no se forma.

La morfología de los soportes influyó en la longitud de las nanopartículas de WS_2 más no en el apilamiento. Al modificarse la longitud, el tamaño de las nanopartículas difiere, así como el número de átomos de W en el borde y los totales. Asimismo, la relación entre las especies de W y la dispersión de las nanopartículas se ven afectadas por lo que la actividad catalítica cambia.

La evaluación de la actividad catalítica reveló que los catalizadores de NiW tienen mayor selectividad hacia la ruta DSD y que los productos tienden a no hidrogenarse por completo. Dado que la molécula modelo utilizada (3MT) está presente en las gasolinas, los resultados indican que la desulfuración no afectaría el octanaje si se deseara emplear los catalizadores a nivel industrial. Entre los materiales evaluados el catalizador NiW-AlTi, el más activo a 280°C resultó ser el soportado en el material preparado con Pluronic® P-123.

Como trabajo futuro se recomienda realizar la evaluación catalítica a diferentes temperaturas para obtener la energía de activación y si es el caso, evaluarlo con moléculas modelo presentes en el diésel como el dibenzotiofeno o el 4,6 dimetil dibenzotiofeno.

Este trabajo de tesis se presentó como ponencia en el XV Congreso Mexicano de Catálisis y VI Congreso Internacional que se llevó a cabo en la Ciudad de Monterrey del 1-6 de octubre de 2017.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN®

ACADEMIA DE CATÁLISIS, A.C.
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Academia de Catálisis A.C.

OTORGAN EL PRESENTE

RECONOCIMIENTO

A

A. L. Castañeda, S. Fuentes, T. Zepeda, G. Alonso y
J. N. Díaz de León

POR SU DESTACADA PARTICIPACIÓN EN LA PRESENTACIÓN ORAL DEL TRABAJO:

**“Caracterización de catalizadores NiW soportados en Al₂O₃-TiO₂
preparada por sol-gel: Efecto del surfactante”**

DENTRO DEL

**XV CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS
VI CONGRESO INTERNACIONAL**

Desarrollo Sustentable Impulsado por la Catálisis

LLEVADO A CABO EN LA CIUDAD DE MONTERREY, N.L., DEL 1 AL 6 DE OCTUBRE DE 2017

Alere Flamman Veritatis

Octubre, 2017



“Educación de clase mundial,
un compromiso social”

PRESIDENTE DEL COMITÉ CIENTÍFICO
Dr. José Antonio de los Reyes

PRESIDENTA DE LA ACADEMIA DE CATÁLISIS, A.C.
Dra. Julia Aguiar Pliego

