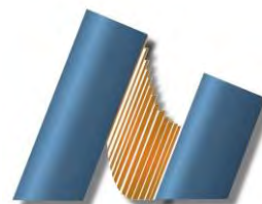




**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**



**LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA**  
**Nanocatálisis**

**Síntesis y evaluación de catalizadores NiW soportados en óxidos mixtos de  $ZrO_2-TiO_2$ :**  
**Efecto del surfactante**

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

**PRESENTA:**  
*Carlos Eduardo Soto Arteaga*

**DIRECTOR DE TESIS**  
**Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández**

**ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, AGOSTO 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

---

*Carlos Eduardo Soto Arteaga*

# Índice

## Capítulo 1 - Introducción

Introducción .....	1
Referencias .....	6

## Capítulo 2 – Antecedentes

Catalizadores de hidrot ratamiento .....	7
Fases activas tipo CoMoS .....	9
Modelo Rim-Edge .....	11
Soportes .....	12
Conclusiones del análisis bibliográfico .....	15
Hipótesis y objetivos .....	16
Bibliografía .....	17

## Capítulo 3 – Metodología

Síntesis de los soportes .....	20
Síntesis de los catalizadores .....	20
Técnicas de caracterización .....	21
Evaluación catalítica .....	22

## Capítulo 4 – Análisis de los soportes

ICP-OES .....	24
Fisorción de N <sub>2</sub> .....	25
XRD .....	29
UV-VIS DRS .....	31
Espectroscopía Raman .....	35
TEM .....	37
Conclusiones del capítulo .....	44
Bibliografía .....	45

## Capítulo 5 – Análisis de los catalizadores NiW/x

ICP-OES .....	46
UV-VIS DRS .....	47
Espectroscopía Raman .....	50
TEM .....	53
Evaluación catalítica .....	63

Conclusiones del capítulo.....	67
Bibliografía.....	68
<b>Capítulo 6 - Conclusiones</b>	
Conclusiones .....	69
<b>Anexo 1 – Técnicas de caracterización</b>	
ICP-OES.....	72
XRD .....	72
Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	74
Espectroscopía Raman .....	75
Espectroscopía UV-vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) .....	76
Microscopía electrónica de transmisión.....	77
Cromatografía de gases .....	79
Bibliografía.....	80
<b>Anexo 2 – Gráficos de Tauc</b>	
Gráficos de Tauc de los soportes.....	81
Gráficos de Tauc de los catalizadores NiW/x .....	82

## Índice de Figuras

I.	Capítulo 1
i.	<b>Figura 1.1.</b> Volumen de petróleo destinado a refinerías y terminales de exportación en el 2014.
ii.	<b>Figura 1.2.</b> Producción de combustibles registrada por el Sistema Nacional de Refinación en el 2014.
iii.	<b>Figura 1.3.</b> Demanda de petrolíferos en México registrada por el Sistema Nacional de Refinación en el año 2014.
II.	Capítulo 2
i.	<b>Figura 2.1.</b> Estructuras formadas durante la sulfuración de catalizadores.
ii.	<b>Figura 2.2.</b> Esquema rim-edge de catalizadores MoS <sub>2</sub> .
iii.	<b>Figura 2.3.</b> Actividad catalítica de catalizadores NiW en distintos soportes en la HDS del 3MT.
III.	Capítulo 3

#### IV. Capítulo 4

- i. **Figura 4.1.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para las muestras Z y T.
- ii. **Figura 4.2.** Figura 4.2. Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para las muestras a) ZT, ZT-F1 y ZT-C, b) ZT-P, ZT-L y ZT-F2.
- iii. **Figura 4.3.** Distribuciones de tamaños poro a partir del método BJH para los soportes.
- iv. **Figura 4.4.** Difractogramas por XRD de los soportes de los óxidos mixtos.
- v. **Figura 4.5.** Difractogramas de los soportes de óxidos individuales.
- vi. **Figura 4.6.** Espectros de reflectancia difusa obtenidos por UV-vis DRS.
- vii. **Figura 4.7.** Espectros de absorción obtenidos mediante la función de Kubelka-Munk.
- viii. **Figura 4.8.** Gráfico de Tauc para el cálculo de energía de borde para el material Z.
- ix. **Figura 4.9.** Espectro Raman de la muestra T preparada por el método sol-gel.
- x. **Figura 4.10.** Espectro Raman de la muestra Z preparada por el método sol-gel.
- xi. **Figura 4.11.** Espectros Raman de las muestras de óxidos mixtos.
- xii. **Figura 4.12.** a) Micrografía de la muestra de T y análisis por FTT, b) Histograma del cálculo de distancia interplanar.
- xiii. **Figura 4.13.** Micrografía de la muestra Z y su FFT para obtener el valor de  $d_s$ .
- xiv. **Figura 4.14.** a) Micrografía de la muestra ZT y análisis por FTT, b) Histograma del cálculo de distancia interplanar.
- xv. **Figura 4.15.** Micrografías de la muestra ZT-F1 a distinta escala a) 50 nm, b) 10 nm.
- xvi. **Figura 4.16.** a) Micrografía de la muestra ZT-C y análisis por FTT, b) Histograma del cálculo de distancia interplanar, c) Micrografía con escala de 20 nm, d) Micrografía con escala de 10 nm.
- xvii. **Figura 4.17.** Micrografía de la muestra ZT-P con escala de 20 nm.
- xviii. **Figura 4.18.** Micrografías a distintas escalas de la muestra ZT-L a) 50 nm, b) 10 nm.
- xix. **Figura 4.19.** Micrografías de la muestra ZT-F2 a distintas escalas a) 10 nm, b) 5 nm.

#### V. Capítulo 5

- i. **Figura 5.1.** Espectro de absorción para los catalizadores NiW/x obtenido utilizando la función de Kubelka-Munk.
- ii. **Figura 5.2.** Gráfico de Tauc realizado para el cálculo de energía de borde para la muestra NiW/ZT-L.
- iii. **Figura 5.3.** Espectro Raman del catalizador NiW/Z.
- iv. **Figura 5.4.** Espectro Raman del catalizador NiW/T.
- v. **Figura 5.5.** Espectro Raman de los catalizadores NiW soportados en óxidos mixtos.
- vi. **Figura 5.6.** Micrografías de la muestra NiW/T a a) alta y b) baja magnificación.
- vii. **Figura 5.7.** Micrografías de la muestra NiW/Z a a) baja y b) alta magnificación.
- viii. **Figura 5.8.** Micrografías para el catalizador NiW/ZT en distintas zonas: a) laminillas de bajo apilamiento y longitud, b) laminillas con alto apilamiento y longitud.
- ix. **Figura 5.9.** Micrografías para el catalizador NiW/ZT-F1 en distintas zonas.
- x. **Figura 5.10.** Micrografías del catalizador NiW/ZT-C con a) laminillas sin apilamiento y b) análisis por FTT con histograma del cálculo de distancia interplanar en zona cristalina.

- xi. **Figura 5.11.** Micrografías del catalizador NiW/ZT-P a) laminillas con bajo apilamiento y longitud, b) laminillas con alto apilamiento y longitud.
- xii. **Figura 5.12.** Micrografía del catalizador NiW/ZT-L.
- xiii. **Figura 5.13.** Micrografías del catalizador NiW/ZT-F2 a) laminillas con alto grado de apilamiento y longitud, b) laminillas con bajo apilamiento y longitud.
- xiv. **Figura 5.14.** Histograma de longitud de laminillas de los catalizadores.
- xv. **Figura 5.15.** Histograma de apilamiento de las laminillas de los catalizadores.
- xvi. **Figura 5.16.** Estructuras de laminillas de WS<sub>2</sub> en base al número de átomos de W totales en las laminillas de los catalizadores NiW/x.
- xvii. **Figura 5.17.** Interacción de Ni en las laminillas de WS<sub>2</sub>.
- xviii. **Figura 5.18.** Actividad catalítica obtenida para distintas temperaturas de reacción de HDS del 3MT para los catalizadores NiW/Z y NiW/T.
- xix. **Figura 5.19.** Actividad catalítica obtenida para distintas temperaturas de reacción de HDS del 3MT para los catalizadores NiW soportados en óxidos mixtos.
- xx. **Figura 5.20.** Mecanismo de reacción de la HDS del 3MT.

## VI. Anexo 1

- i. **Figura A1.1.** Tubo de rayos X utilizado para el análisis de películas delgadas.
- ii. **Figura A1.2.** Difracción de rayos X por ley de Bragg.
- iii. **Figura A1.3.** Clasificación de tipos de isothermas de fisisorción y ciclos de histéresis según la IUPAC.
- iv. **Figura A1.4.** Dispersión de luz tipo Rayleigh y Raman sobre una molécula.
- v. **Figura A1.5.** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.
- vi. **Figura A1.6.** Esquema general de un cromatógrafo de gases.

## VII. Anexo 2

- i. **Figura A1.1.** Gráfico de Tauc para el cálculo de energía de borde para los soportes de óxidos mixtos y óxido individual T.
- ii. **Figura A2.2.** Gráfico de Tauc para el cálculo de energía de borde para los catalizadores NiW/ZT, NiW/ZT-F1, NiW/ZT-C y NiW/ZT-P, NiW/T y NiW/Z.

# Índice de tablas

- I. Capítulo 1
  - i. **Tabla 1.1.** Porcentaje en peso de azufre y grados API para los distintos tipos de petróleo producidos en México.
- II. Capítulo 2
  -
- III. Capítulo 3

- i. **Tabla 3.1.** Soportes sintetizados utilizando el método sol-gel y uso de surfactante.
  - ii. **Tabla 3.2.** Tiempos de retención cromatográfica para reactivos y productos.
- IV. Capítulo 4
- i. **Tabla 4.1.** Análisis químico de los metales involucrados obtenidos por ICP.
  - ii. **Tabla 4.2.** Resultados de área superficial, volumen y diámetro de poro promedio para los soportes de óxidos mixtos por fisisorción de N<sub>2</sub>.
  - iii. **Tabla 4.3.** Valores de energía de borde calculados para las muestras en fase óxido.
- V. Capítulo 5
- i. **Tabla 5.1.** Resultados obtenidos por la técnica ICP-OES de los catalizadores NiW soportados en los óxidos individuales y mixtos.
  - ii. **Tabla 5.2.** Valores de energía de borde de los catalizadores NiW calculados por el método de Tauc.
  - iii. **Tabla 5.3.** Datos promedios de longitud y apilamiento de laminillas.
  - iv. **Tabla 5.4.** Número de átomos de W totales y en el borde presentes en las laminillas de los catalizadores NiW/x.
  - v. **Tabla 5.5.** Rendimiento de la ruta de desulfuración directa a 280°C.



## Agradecimientos

A la comunidad CNyN-UNAM, a mis compañeros de generación, amigos y familia.

Al Dr. Noé Díaz de León por las mil clases, el apoyo, tiempo y paciencia.

Le agradezco a los sinodales Dr. Sergio Fuentes, Dr. Gabriel Alonso, Dr. Juan Cruz y Dr. Jesús Antonio Díaz por sus comentarios, correcciones y pronta revisión de la tesis.

A Francisco Ruiz, M.C. Eloísa Aparicio, Jaime Mendoza, Dr. Miguel Estrada, Dra. y Elena Smolentseva por su apoyo técnico en la caracterización de los materiales.

Se agradece al proyecto SENER-CONACyT-117373 por el financiamiento de este trabajo y la beca otorgada. También se agradece a los proyectos PAPIT-IA101018 y PAPIME-PE100318 por el apoyo.

## ***Capítulo 1 - Introducción***

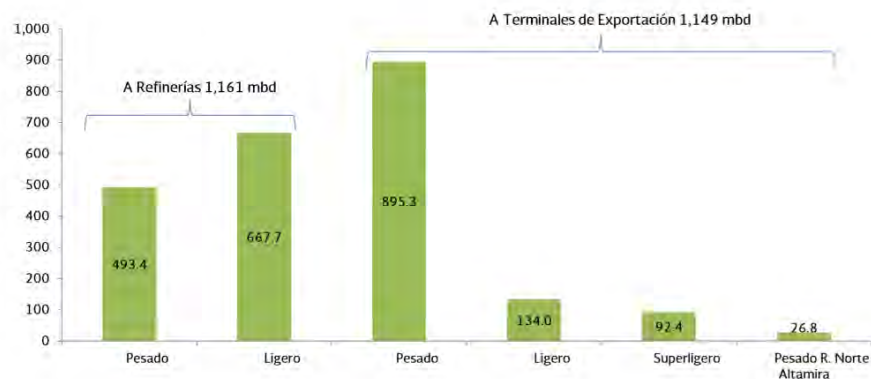
El petróleo es la fuente de energía más utilizada en el planeta, este es una mezcla de hidrocarburos con cantidades pequeñas de azufre, nitrógeno y oxígeno en forma de una gran variedad de compuestos orgánicos. La explotación de este recurso natural contribuye de manera fundamental al crecimiento económico y desarrollo social de los países que lo tienen. Sin embargo, la producción y consumo de productos derivados del petróleo (petrolíferos), como los combustibles o los plásticos son algunas de las principales fuentes de contaminación ambiental. Debido a esto se han establecido normas con el objetivo de disminuir las emisiones tóxicas causadas por el uso de combustibles para producir energía. Por tal motivo, es indispensable mejorar la calidad de los combustibles para no afectar el medio ambiente y cumplir con las normas establecidas [1-3].

Los combustibles de consumo general son elaborados mediante el refinamiento del petróleo crudo a través de procesos químicos. Algunas de las técnicas utilizadas en las refinerías mexicanas para mejorar la calidad de los combustibles son: destilación atmosférica, desintegración catalítica, reducción de viscosidad, reformación catalítica, alquilación, isomerización, hidrosulfuración y coquización. En México, se ha clasificado al petróleo crudo en cuatro grupos dependiendo de sus características (viscosidad, contenido de azufre, densidad, etc.) a saber: Maya, Istmo, Olmeca y Altamira. El porcentaje de azufre que contienen los distintos tipos de petróleo es un factor que determina la calidad y precio del petróleo crudo. También se utiliza la clasificación del petróleo con respecto a su gravedad API o °API (por sus siglas en inglés del *American Petroleum Institute*) la cual indica que tan pesado es el petróleo. En la Tabla 1 se presentan los porcentajes de azufre y la clasificación con respecto a su gravedad API: pesado (menor o igual a 27° API), ligero (mayor a 27° API pero menor a 38°) y superligero (densidad mayor a los 38° API) [5-8].

**Tabla 1.1.** Porcentaje en peso de azufre y grados API para los distintos tipos de petróleo producidos en México.

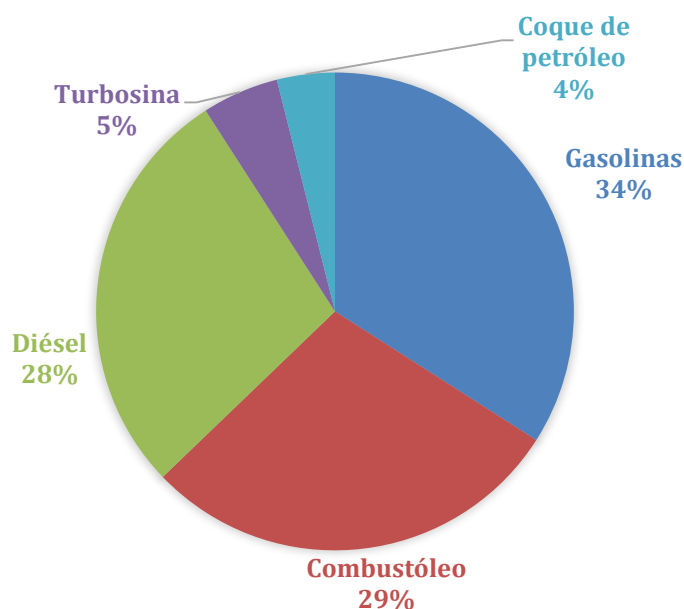
Tipo de petróleo crudo	Porcentaje de azufre (% peso)	°API
Istmo - Ligero	1.8	32-33
Olmecca – Súper ligero	0.7-0.9	38-39
Maya - Pesado	3.4	21-22
Altamira - Pesado	5-6	15-17

En la Figura 1.1 se presenta la distribución calculada en el año 2014 con respecto al tipo de petróleo enviado a refinerías y terminales de exportación. Del volumen total de petróleo destinado a refinerías, el 57.5% corresponde a tipos ligeros y 42.5% a pesados. Respecto al tipo de petróleo exportado, el 78.0% correspondió a crudo pesado, 11.7% a crudo ligero y en menor porcentaje fue el súper ligero con 8.0%. La complejidad de una refinería dependerá del tipo de petróleo crudo a procesar y de los productos a obtener. En México las refinerías solo procesan algunos petróleos pesados, pero principalmente ligeros con porcentajes en peso de azufre de entre 3.4 y 1.8 respectivamente. Durante el refinamiento de los combustibles se remueven de los compuestos orgánicos los principales contaminantes que ya mencionamos (S y N) [2].



**Figura 1.1.** Volumen de petróleo destinado a refinerías y terminales de exportación en el 2014 [6].

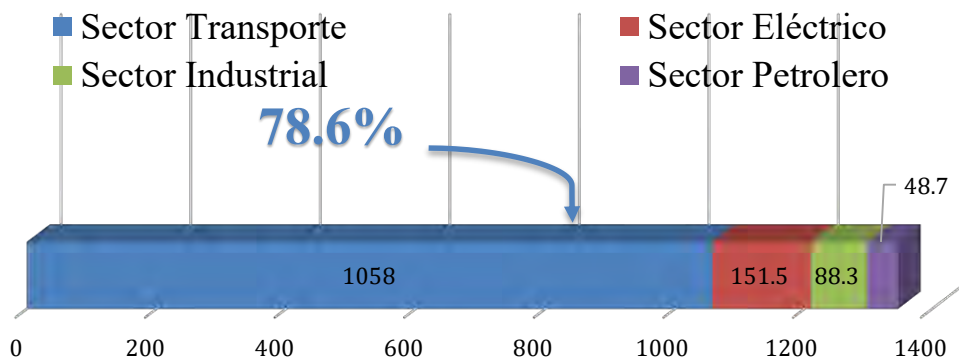
Los petrolíferos producidos en las refinerías van desde lubricantes, asfaltos, ceras y petroquímicos entre otros. Pero la mayor parte del petróleo es utilizado para producir combustibles como: gasolinas, combustóleo, diésel y turbosina. El volumen destinado a refinerías en 2014 fue de 1161 miles de barriles diarios (mbd), de los cuales el 90% fue utilizado para producir combustibles. En la Figura 1.2 se muestra la producción de petrolíferos para el año 2014 registrada por el Sistema Nacional de Refinación (SNR), con un total de 995.7 mbd de petróleo crudo equivalente, donde se observa que la mayor producción es de gasolinas, diésel y combustóleo [5,6].



**Figura 1.2.** Producción de combustibles registrada por el Sistema Nacional de Refinación en el 2014 [6].

En la Figura 1.3 se presenta la demanda de petrolíferos en distintos sectores, donde el mayor consumo se registra para el sector transporte con una demanda de 1,193 mbd, el cual se relaciona al consumo de gasolinas y diésel para el transporte de carga y de pasajeros. Debido a la alta demanda de gasolinas y diésel, la emisión de sustancias tóxicas producidas durante la combustión interna en los vehículos se ha incrementado considerablemente. En específico el uso de combustibles produce algunos de los principales contaminantes de la atmosfera: óxidos de nitrógeno (NOx), carbono (COx) y azufre (SOx) así como partículas

suspendidas mejor conocidas como smog. Tal motivo ha originado la inversión en programas destinados a la producción de combustibles de Ultra Bajo Azufre (UBA). En México, la norma oficial mexicana (**NOM-EM-005-CRE-2015**) estableció las especificaciones de calidad que deben cumplir los petrolíferos a partir del 2015. Con respecto a la cantidad de azufre permitido para gasolinas se indica que es de 30 a 80 ppm dentro de la Zona Fronteriza Norte (ZFM), Zona Metropolitana de Guadalajara (ZMG), Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM), Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) y el resto del país, mientras que el diésel debe tener un máximo de 15 ppm para la ZFM, ZMG, ZMM y ZMVM y 500 ppm para el resto del país [1-3,6].



**Figura 1.3.** Demanda de petrolíferos en México registrada por el Sistema Nacional de Refinación en el año 2014 [6].

Desde hace décadas se han estudiado diversas técnicas para disminuir las emisiones de gases tóxicos en el medio ambiente. El hidrotratamiento (HDT) es un proceso aplicado en la industria petrolera con el objetivo de reducir el contenido de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos. El proceso de HDT para la reducción de azufre se conoce como hidrodesulfuración (HDS), mientras que el proceso para la eliminación de nitrógeno se conoce como hidrogenitrogenación (HDN). En general, el proceso de HDT consiste en remover las impurezas presentes en los hidrocarburos haciéndolos reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador a altas temperaturas (320-380°C) y presiones desde 50 a 100 Kg cm<sup>2</sup> sin cambiar su peso molecular promedio. Los componentes de azufre y nitrógeno en el petróleo crudo están distribuidos en distintas cantidades dependiendo del tipo de destilado

procesado. Entre más pesado sea el destilado, mayor contenido tendrán de compuestos orgánicos con azufre o nitrógeno y las moléculas serán más complejas [6,9].

El estudio y desarrollo de nuevos catalizadores que favorezcan la eliminación de azufre se ha vuelto un tema de gran importancia debido a la creciente demanda de combustibles de UBA. Los catalizadores más utilizados en la industria tienen como base níquel-molibdeno (NiMo) y cobalto-molibdeno (Co-Mo) soportados típicamente en alúmina. Sin embargo, existen diversas líneas de investigación para el desarrollo de nuevos materiales con fases activas más selectivas y de nuevos soportes que permitan modular las propiedades requeridas por los cortes a tratar. Entre los materiales que han atraído atención por sus propiedades para mejorar las fases activas de un catalizador, son los soportes de óxidos mixtos como  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  entre otros. De estos, el óxido mixto de  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ha mostrado que los catalizadores preparados usando este material como soporte tienen una mayor actividad catalítica en reacciones de HDS y HDN en comparación con catalizadores convencionales soportados en alúmina [10-13].

En este trabajo se estudiará el efecto de surfactantes introducidos durante la síntesis de óxidos mixtos de  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  mediante el método sol-gel suave y su uso como soportes de catalizadores NiW usados en la HDS de moléculas modelo presentes en cortes ligeros.

## ***Bibliografía***

- [1] Hazardous Substance Research Centers/South & Southwest Outreach Program. (2013). Environmental Impact of the Petroleum Industry. Recuperado a partir de [https://cfpub.epa.gov/ncer\\_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.files/fileID/14522](https://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.files/fileID/14522)
- [2] Environmental Protection Agency. (2017). *Our Nation's Air* (Air Pollution Includes Gases and Particles). Recuperado a partir de <https://gispub.epa.gov/air/trendsreport/2017/#highlights>
- [3] Union of Concerned Scientists. (2014). Cars, Trucks, and Air Pollution. Recuperado el 19 de mayo de 2017, a partir de <https://www.ucsusa.org/clean-vehicles/vehicles-air-pollution-and-human-health/cars-trucks-air-pollution#.Wv4PNEgvxEb>
- [4] Chen, T.-M., Gokhale, J., Shofer, S., & Kuschner, W. G. (2007). Outdoor air pollution: nitrogen dioxide, sulfur dioxide, and carbon monoxide health effects. *The American Journal of the Medical Sciences*, 333(4), 249–256. <https://doi.org/10.1097/MAJ.0b013e31803b900f>
- [5] Satterfield, C. N. (1996). *Heterogeneous catalysis in industrial practice* (2. ed.). Malabar, Fla: Krieger.
- [6] Secretaría de Energía. (2015). Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2015 -2029. Recuperado a partir de <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/44327/>
- [7] P.M.I. Comercio Internacional. (2016). Tipos de Petróleo Crudo. Recuperado a partir de <http://www.pmi.com.mx/Paginas/Tipoproducto.aspx?IdSec=14>
- [8] Petróleos Mexicanos. (2014). Petróleo. Recuperado a partir de <http://www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo.aspx>
- [9] Wang, I., & Wu, J.-C. (1992, julio 14). US5130285A. United States. Recuperado a partir de <https://patents.google.com/patent/US5130285/en>
- [10] Reddy, B., & Khan, A. (2005). Recent Advances on TiO<sub>2</sub>—ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports. *ChemInform*, 36(40). <https://doi.org/10.1002/chin.200540219>
- [11] Barrera, M. C., Escobar, J., Marín, C., Viniegra, M., De Los Reyes, J. A., Pacheco, J. G., & Murrieta, F. (2004). Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Activity of MoS<sub>2</sub> Supported in Sol–Gel ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> Mixed Oxides. *Petroleum Science and Technology*, 22(1–2), 87–101. <https://doi.org/10.1081/LFT-120028525>
- [12] Díaz de León, J. N., Zavala-Sánchez, L. A., Suárez-Toriello, V. A., Alonso-Núñez, G., Zepeda, T. A., Yocupicio, R. I., ... Fuentes, S. (2017). Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, 213, 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.014>
- [13] Barrera, M. C., Viniegra, M., Escobar, J., Vrinat, M., de los Reyes, J. A., Murrieta, F., & García, J. (2004). Highly active MoS<sub>2</sub> on wide-pore ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> mixed oxides. *Catalysis Today*, 98(1–2), 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.07.027>

## ***Capítulo 2 - Antecedentes***

### ***Catalizadores de hidrotratamiento***

A lo largo de la última década se han dedicado muchos esfuerzos a estudiar y desarrollar nuevos catalizadores que presenten mejores propiedades para las reacciones de hidrotratamiento (HDT). Esto, dada la necesidad de cumplir con las cada vez más rigurosas especificaciones sobre el contenido de impurezas en las fracciones de petróleo. Como se mencionó anteriormente, se han propuesto varias estrategias, por ejemplo: formulación de materiales con nuevas fases activas, inclusión de aditivos o la síntesis de nuevos soportes que puedan modificar las propiedades de las tradicionales fases sulfuradas activas [1-2].

Los soportes juegan un rol importante en la industria petrolera, siendo la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  el más utilizado en catalizadores de HDT. Existen diversos factores por los cuales se utiliza este material [3,4]:

- Capacidad de regeneración catalítica bajo condiciones de HDT
- Buenas propiedades mecánicas
- Altas áreas específicas y volumen de poro adecuado.
- Bajo costo

No obstante, distintos materiales han sido objeto de estudio para servir como soportes, por ejemplo: carbón, sílice, óxidos metálicos, óxidos mixtos, zeolitas, etc. En algunos trabajos se ha registrado una mayor actividad con respecto a la eliminación de nitrógeno y/o azufre con distintos soportes que al utilizar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , esto se atribuye a diversos fenómenos como: la morfología de la fase sulfurada, los tipos de enlaces químicos en los soportes, la presencia de distintas propiedades ácidas, etc. Algunos de los materiales que exhiben propiedades catalíticas adecuadas para su uso en reacciones de HDT son los óxidos de titanio y zirconio ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ ) y sus mezclas binarias  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  [3-5].

El uso de estos óxidos se debe a sus propiedades ácido-base y redox, siendo el grupo de mayor abundancia dentro de la familia de catalizadores heterogéneos. Debido a las características de estos materiales, estos pueden utilizarse como catalizadores y como soportes de catalizadores [6].



Uno de los catalizadores más empleados en reacciones de HDS y HDN son aquellos con base en sulfuros de metales de transición, principalmente el sulfuro de Mo o W, promovido con Co o Ni y soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La mayor actividad de este tipo de catalizadores se puede obtener mediante una relación entre estos componentes metálicos, a lo que se conoce como radio de composición óptima. Además, del radio de composición óptima, uno de los elementos más importantes a considerar es la naturaleza del soporte, ya que esta influirá en la actividad catalítica [7].

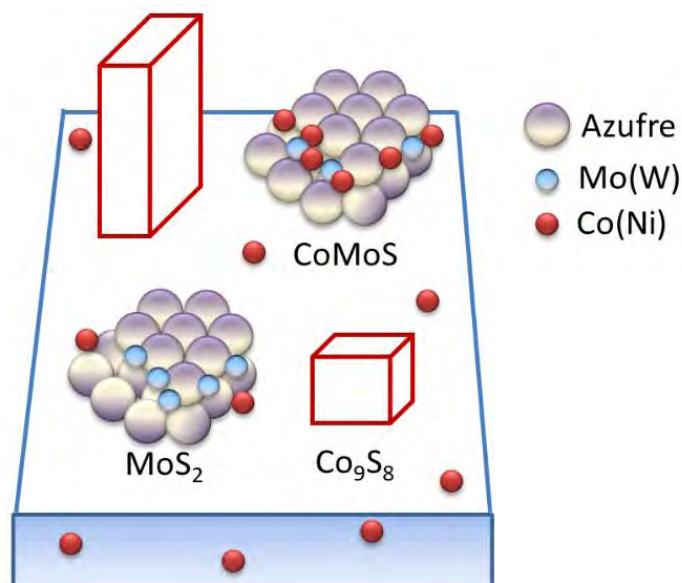
Las especies metálicas en su fase óxido se soportan en el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante la preparación. La interacción de las especies en solución acuosa (tungstos) con la superficie en especial con sitios ácidos Lewis (Al<sup>3+</sup>) tiende a formar enlaces más fuertes con el W en comparación con los formados con el Mo. Esto deriva en la necesidad de una mayor temperatura para reducir las especies metálicas WO<sub>x</sub> o para transformarlas en fases sulfuro. La naturaleza del soporte también determina en gran medida el tipo de interacción con la fase activa, se ha reportado en la literatura que la fase activa NiW soportada en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crea una interacción fuerte mientras que en otros soportes es menor, permitiendo una mejor reducibilidad de las especies en fase óxido sin necesidad de aumentar la temperatura de sulfuración [8].

Existen diversas funciones del soporte y su efecto varía dependiendo de sus propiedades; en principio un soporte incrementa el número de sitios activos de un catalizador por su alta área específica debido a la mejora en la dispersión de las fases activas. Además, tiene influencia en la reactividad y selectividad de un catalizador determinado dependiendo de su estructura y acidez. Se han reportado incluso efectos electrónicos y morfológicos en las fases activas provocados por el soporte [9]. Sin embargo, las propiedades físicas y químicas de los soportes también contribuyen a la actividad catalítica. Existen estudios que muestran un efecto significativo en reacciones de HDS y HDN al aumentar la acidez de los soportes, un ejemplo es la isomerización catalítica de alcanos con bajo número de octanaje en el cual participan catalizadores conformados por Pt depositado sobre un acarreador sólido-ácido como las zeolitas. Los efectos del soporte dependen de su estructura y composición, por lo tanto, la composición óptima y la naturaleza del soporte son variables que determinan la actividad catalítica [7-11].

## ***Fases activas tipo CoMoS***

En estudios de Topsoe et al. se atribuye la actividad de HDS a estructuras llamadas CoMoS, las cuales consisten en átomos de cobalto situados en los extremos de estructuras cristalinas de MoS<sub>2</sub>. Obtener la mayor cantidad de este tipo de estructuras es substancial para mejorar este tipo de catalizadores ya que múltiples autores han relacionado la actividad directamente con la cuantificación de estas especies. Algunos aspectos que influyen en su formación y morfología son: las condiciones de preparación, las temperaturas de calcinación, el contenido de los componentes activos, el radio de composición óptimo y las propiedades de los soportes. Los resultados de Topsoe et al. en catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbón, y autosoportados muestran que el soporte no es necesario para la creación de la fase mixta (CoMoS), aunque se obtienen una mucho mejor dispersión al utilizarlo [4] .

En la Figura 2.1 se muestran estructuras producidas durante la sulfuración de catalizadores en presencia de H<sub>2</sub>S e hidrógeno a alta temperatura (300-400°C) [4,7].



**Figura 2.1.** Estructuras formadas durante la sulfuración de catalizadores [10].

Como puede apreciarse, al llevar cabo la sulfuración se forman principalmente MoS<sub>2</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y CoMoS. Las fases segregadas MoS<sub>2</sub> y Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> normalmente presentan muy baja actividad catalítica, mientras que la fase mixta CoMoS resulta hasta 70 veces más activa. Se

sabe que las estructuras de  $\text{MoS}_2$  son la base de esa fase mixta, estas laminillas están compuestas de dos planos paralelos de azufres con átomos de molibdeno centrales y los de Co en los bordes.

En base al modelo CoMoS, Candia et al. reportó la presencia de dos distintas fases CoMoS en catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en función de la temperatura de sulfuración [7,10]:

- Tipo I: Laminillas de sulfuro de molibdeno que tienen mucha interacción con el soporte y aún pueden tener enlaces Mo-O-Al
- Tipo II: Laminillas apiladas que ya no tienen interacción con el soporte pudiendo tener una mayor accesibilidad a sus sitios activos.

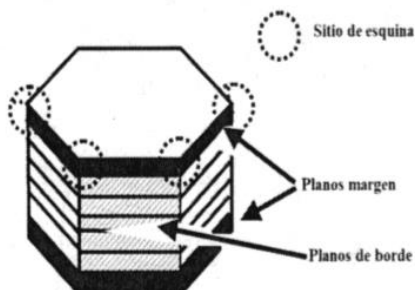
La interacción entre los componentes de los sulfuros de metales de transición y un soporte es un tema estudiado desde hace décadas. Considerando un catalizador CoMo soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , las especies polioxo de Mo ( $\text{MoO}_x$ ) en solución acuosa interactúan por medio de fuerzas de Van de Waals con la superficie formando enlaces que se vuelven más fuertes al llevar a cabo el proceso de calcinación. En la superficie se pueden formar estructuras de tipo  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , que interactúan también con los átomos Co impregnados como promotor. Los átomos de Ni y Co en cantidades pequeñas se concentran en estas estructuras, pero los iones de cobalto y níquel pueden migrar hacia la red superficial del soporte ocupando lugares tetraédricos deficientes de catión  $\text{Al}^{3+}$ . La relación de promoción estructural en catalizadores de HDS con base en Mo o W se piensa que es función de los soportes y dependerá también del proceso de calcinación. En la literatura se encuentran distintas hipótesis del mecanismo de la fase activa durante el proceso de desulfuración para este tipo de catalizadores, aunque el más aceptado por la literatura actual es el modelo CoMoS propuesto por Topsoe et al. [7].

## **Modelo Rim-Edge**

La interacción de la fase sulfurada con el soporte es un factor importante a considerar en reacciones de HDT como la HDS y HDN, ya que aquellas reacciones se llevan a cabo en los catalizadores sulfurados durante el HDT [7].

En la literatura se encuentran diversos estudios en los que se compara la actividad catalítica de Mo soportado en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , encontrándose una diferencia en el tipo de estructuras que se crean sobre las superficies de los soportes en el estado óxido de la fase activa al impregnar cargas bajas de los metales de transición. Aunque ambos soportes presentan diferencias en las fases activas en su estado óxido, las fases sulfuradas presentan mayor semejanza; Ramirez et al., Shimada et al. y Okamoto et al. han reportado resultados que muestran variaciones mínimas en sulfuros de Mo soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los autores tratan de explicar la diferencia observada en actividad catalítica en términos de un efecto geométrico de las especies sulfuradas [4,12].

El modelo *rim-edge* descrito por Daage y Chianelli relaciona la morfología de las partículas de  $\text{MoS}_2$  con cambios en la selectividad durante el proceso de HDS, en la Figura 2.8 se muestra este modelo. Se considera como planos margen al plano superior e inferior en el apilamiento. En los bordes de estos planos ocurren las vacancias de azufre, las cuales son responsables de reacciones de hidrogenación-hidrosulfuración permitiendo el rompimiento de enlaces C-S y la saturación de compuestos aromáticos [Nishimura et al y Landau et al.] Los sitios ubicados en los planos de borde son responsables de llevar la reacción de HDS hacia una desulfuración directa (DDS) [1,8].



**Figura 2.2.** Esquema *rim-edge* de catalizadores  $\text{MoS}_2$  [8].

Como se mencionó anteriormente, se ha prestado mucha atención a la morfología que presentan las especies sulfuradas para discutir las diferencias de actividad por un efecto geométrico. Okamoto et al. demostró que existen al menos dos sitios distintos de adsorción de NO asignados a sitios coordinativamente insaturados (CUS) de Mo, donde la proporción de estos sitios se relaciona con el soporte y la carga metálica. Las laminillas de MoS<sub>2</sub> que se producen en catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestran una mayor proporción de (1010) planos de borde que catalizadores Mo/TiO<sub>2</sub>. Un estudio realizado por Pratt et al. usando microscopía de alta resolución mostró el mismo efecto, encontraron que la morfología dominante en la superficie de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SiO<sub>2</sub> es de aglomerados de MoS<sub>2</sub> que contienen de una a 6 capas localizadas verticalmente con respecto a la superficie del soporte. En contraste, cuando el molibdeno es soportado sobre TiO<sub>2</sub>, el MoS<sub>2</sub> consiste en laminillas sin apilamiento en la superficie y con diferente orientación [4].

### ***Soportes***

Al utilizar distintos soportes la actividad específica de los catalizadores puede variar en catalizadores CoMoS, como fue reportado por Van Veen et al., el cual sintetizó estructuras CoMoS soportadas en carbón, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sílice, reportando una mayor actividad para catalizadores soportados en carbón. Así mismo, el ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> han sido estudiados en diversas reacciones de HDT para el incremento de calidad de diversas fracciones de petróleo. Se han encontrado efectos positivos al utilizar estos óxidos como soportes para reacciones de hidro-rompimiento e hidrogenación en catalizadores de Mo [4].

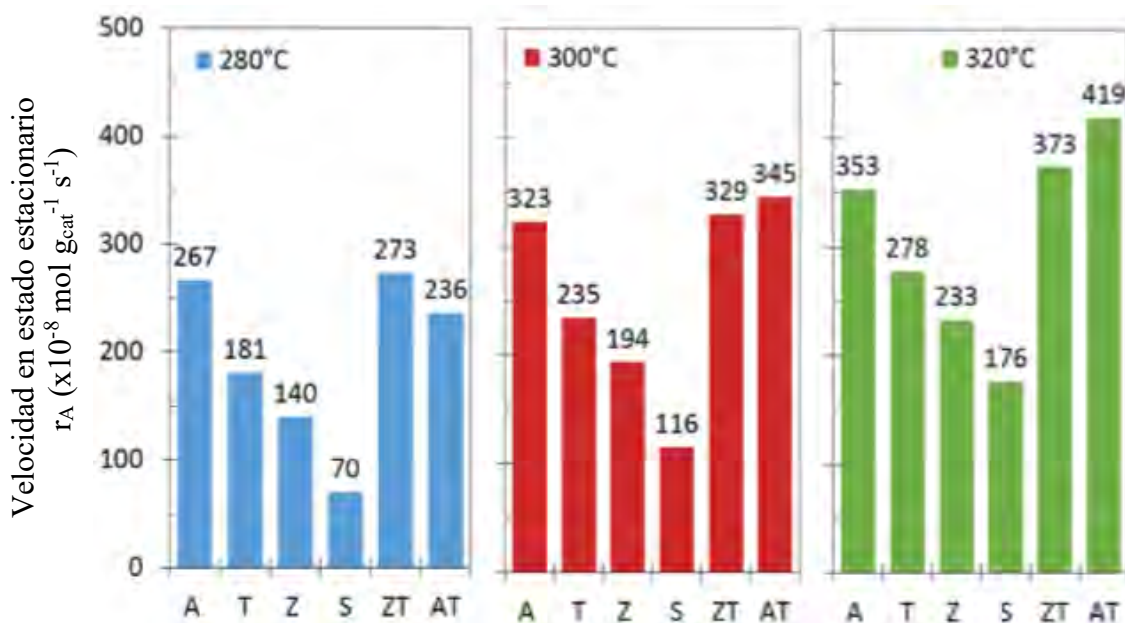
Aunque los catalizadores de TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> presentan mayor actividad en base al área superficial, peso o átomos en comparación con la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, su pequeña área superficial ocasiona que la actividad por volumen sea menor que en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, limitando su uso en la industria. Una aproximación para evitar la inestabilidad de la ZrO<sub>2</sub>, o la baja área superficial de la TiO<sub>2</sub>, es el estudio de óxidos mixtos ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> [5,6,12].

Dentro de la amplia gama de catalizadores de óxidos metálicos, la combinación de óxidos ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ha atraído atención debido a la dispersión y estructura de superficie de sus componentes activos. Al combinar dos óxidos distintos es posible crear compuestos estables con propiedades fisicoquímicas y comportamientos catalíticos completamente diferentes a los presentes en los óxidos individuales. Estas combinaciones no solo permiten tomar ventaja

de las propiedades individuales de cada uno de los óxidos, también es posible originar nuevos sitios catalíticos debido a que la interacción entre ellos se puede modular con la concentración de cada uno. Los óxidos mixtos  $ZrO_2-TiO_2$  muestran una alta área superficial, propiedades ácido-base en la superficie, alta estabilidad termal y alta fuerza mecánica. Dentro de un gran número de reacciones, los catalizadores de óxidos mixtos tienen una mayor actividad de los componentes soportados a comparación de los óxidos individuales. Existen múltiples formas de sintetizar óxidos mixtos, aunque la síntesis sol-gel puede mejorar sus propiedades texturales (área superficial y volumen de poro) a comparación de otros métodos, además de que pueden hacerse modificaciones fácilmente [1,6].

Estudios realizados por Barrera et al. mostraron que a una concentración equimolar con respecto a los óxidos de  $ZrO_2$  y  $TiO_2$  en catalizadores de Mo se obtiene la mayor actividad catalítica en reacciones de HDS. Así mismo, estudios explican la actividad catalítica de materiales  $ZrO_2-TiO_2$  en base a una interacción débil entre la fase sulfurada y el soporte donde se cree que la interacción origina una mejor dispersión, sulfuración y reducibilidad de la fase activa. Así mismo, el tamaño pequeño de las partículas en los materiales  $ZrO_2-TiO_2$  aumenta el número de CUS o vacancias de aniones, las cuales esta correlacionadas con un aumento en la actividad de HDS [1,3-5,13,14].

Estudios recientes realizados por nuestro grupo de investigación muestran el efecto de los soportes en catalizadores NiW y su actividad catalítica de HDS en reacción del 3-metil tiofeno (3MT), en la Figura 2.3 se presenta la actividad catalítica registrada por Díaz de León et al. en distintos soportes, cabe mencionar que la síntesis de los soportes se realizó por el método de plantilla sol-gel [2,15].



**Figura 2.3.** Actividad catalítica de catalizadores NiW en distintos soportes en la HDS del 3MT [2].

Las variaciones del método de síntesis sol-gel al utilizar un surfactante se conoce como plantilla sol-gel. Los surfactantes, también conocidos como agentes directores de estructura (SDA, por sus siglas en inglés) tienen como función proporcionar una estructura en forma micelar y modificar las propiedades texturales de los materiales. En el trabajo de Diaz de León et al. se ha mostrado que el uso de surfactantes durante la síntesis sol-gel de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puede inducir a un ordenamiento de nanoestructuras en forma de varillas, donde su longitud y diámetros dependerán de las características del SDA [2, 15].

Se puede observar que los catalizadores NiW soportados en óxidos mixtos  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  presentaron mayor actividad en relación con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [2]. Debido a que los materiales de óxidos mixtos  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  presentan los valores de actividad más altos, en nuestro grupo de investigación se decidió investigar estos sistemas a mayor profundidad. Castañeda y colaboradores estudiaron el uso de distintos surfactantes en el  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  encontrando variaciones significativas en las propiedades texturales de los materiales [16].

En el presente trabajo se propone estudiar la síntesis de materiales  $ZrO_2-TiO_2$  mediante el método de plantilla sol-gel. También se estudian estos materiales como soportes para catalizadores NiW y su actividad en la HDS de 3MT. Se escogió la relación equimolar en base a las condiciones de síntesis sol-gel presentado por Barrera et al. para obtener materiales con propiedades texturales óptimas para su uso en reacciones de HDT.

### ***Conclusiones del análisis bibliográfico***

-Los óxidos mixtos presentan mejores propiedades texturales que sus componentes individuales para su uso como catalizadores de HDT.

-Una alta área superficial en un soporte permite obtener una mejor dispersión de la fase activa.

-La interacción de la fase activa estará determinada por las propiedades físicas y químicas de los soportes.

-El uso de surfactantes puede modificar las propiedades texturales de los soportes al utilizarlos durante la síntesis sol-gel.

-Se puede modular la interacción con las fases activas al mezclar los óxidos individuales en la concentración adecuada.

-Catalizadores NiW soportados en materiales  $Al_2O_3-TiO_2$  y  $ZrO_2-TiO_2$  muestran una mayor actividad que en  $Al_2O_3$ .



## ***Hipótesis***

El uso de distintos surfactantes durante la síntesis de óxidos mixtos  $ZrO_2$ - $TiO_2$  por el método sol-gel puede modificar las propiedades texturales, electrónicas, morfológicas y estructurales de los materiales, haciéndolos adecuados para su uso como soportes de catalizadores NiW.

## ***Objetivo General***

Estudiar el efecto de la presencia de diversos surfactantes durante la síntesis sol-gel en las propiedades generales de los materiales preparados, así como su efecto en la actividad catalítica.

## ***Objetivos Particulares***

- Sintetizar  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ , y comparar su estructura con la de óxidos mixtos de  $ZrO_2$ - $TiO_2$ .
- Caracterizar los soportes de óxidos mixtos por técnicas como ICP-OES, XRD, espectroscopía Raman, fisisorción de  $N_2$ , UV-vis DRS y TEM para conocer sus propiedades y verificar que los materiales son adecuados para preparar catalizadores de HDS.
- Sintetizar catalizadores NiW soportados en los materiales de óxidos individuales y mixtos mediante el método de llenado de poro con una densidad de impregnación del W y Ni constantes.
- Caracterizar por ICP-OES, UV-VIS DRS y espectroscopía Raman los catalizadores en estado óxido.
- Estudiar la morfología de las especies sulfuradas en los distintos soportes por TEM.
- Examinar la actividad catalítica y su selectividad en reacciones de HDS del 3-metil-tiofeno.
- Relacionar el efecto del surfactante con los resultados experimentales.

## Bibliografía

- [1] Barrera, M. C., Escobar, J., Marín, C., Viniegra, M., De Los Reyes, J. A., Pacheco, J. G., & Murrieta, F. (2004). Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Activity of MoS<sub>2</sub> Supported in Sol–Gel ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> Mixed Oxides. *Petroleum Science and Technology*, 22(1–2), 87–101. <https://doi.org/10.1081/LFT-120028525>
- [2] Díaz de León, J. N., Zavala-Sánchez, L. A., Suárez-Toriello, V. A., Alonso-Núñez, G., Zepeda, T. A., Yocupicio, R. I., ... Fuentes, S. (2017). Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, 213, 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.014>
- [3] Maity, S. K., Rana, M. S., Bej, S. K., Ancheyta-Juárez, J., Murali Dhar, G., & Prasada Rao, T. S. R. (2001). TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxide as a support for hydrotreating catalyst. *Catalysis Letters*, 72(1), 115–119. <https://doi.org/10.1023/A:1009045412926>
- [4] Breyse, M., Portefaix, J. L., & Vrinat, M. (1991). Support effects on hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 10(4), 489–505. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80035-8](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80035-8)
- [5] Weissman, J. G., Ko, E. I., & Kaytal, S. (1993). Titania-zirconia mixed oxide aerogels as supports for hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 94(1), 45–59. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)80044-Q](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)80044-Q)
- [6] Reddy, B., & Khan, A. (2005). Recent Advances on TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports. *ChemInform*, 36(40). <https://doi.org/10.1002/chin.200540219>
- [7] Wang, I., & Wu, J.-C. (1992, julio 14). US5130285A. United States. Recuperado a partir de <https://patents.google.com/patent/US5130285/en>
- [8] Díaz de León, J. N. (2010). *Efecto del soporte Ga-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en catalizadores WS<sub>2</sub> y NiWS para hidrodesulfuración*. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana.
- [9] Berhault, G. (2016). *New Materials for catalytic applications*, Elsevier 2016, Ch. 10, 336
- [10] Daly, F. P., Ando, H., Schmitt, J. L., & Sturm, E. A. (1988). Hydrodesulfurization Over a TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> Supported Co–MoO<sub>3</sub> Catalyst: Effect of Metal-Support Interaction. En *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 38, pp. 553–566). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60686-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60686-8)
- [11] Barthos, R., Lónyi, F., Engelhardt, J., & Valyon, J. (2000). A study of the acidic and catalytic properties of pure and sulfated zirconia–titania and zirconia–silica mixed oxides. *Topics in Catalysis*, 10 (1), 79–87. <https://doi.org/10.1023/A:1019112017065>
- [12] Díaz de León, J. N. (2007). *Análisis de los efectos producidos por la variación de soporte en el sistema NiW usado en la HDS de DBT*. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana.
- [13] Barrera, M. C., Viniegra, M., Escobar, J., Vrinat, M., de los Reyes, J. A., Murrieta, F., & García, J. (2004). Highly active MoS<sub>2</sub> on wide-pore ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> mixed oxides. *Catalysis Today*, 98(1–2), 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.07.027>
- [14] Barrera, M. C., Escobar, J., de los Reyes, J. A., Cortés, M. A., Viniegra, M., & Hernández, A. (2006). Effect of solvo-thermal treatment temperature on the properties of sol–gel ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> mixed oxides as HDS catalyst supports. *Catalysis Today*, 116(4), 498–504. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.030>
- [15] Díaz de León, J. N., Petranovskii, V., de los Reyes, J. A., Alonso-Núñez, G., Zepeda, T. A., Fuentes, S., & García-Fierro, J. L. (2014). One dimensional (1D)  $\gamma$ -alumina nanorod linked networks: Synthesis, characterization and application. *Applied Catalysis A: General*, 472, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.12.005>
- [16] Castañeda, A.L. Caracterización y evaluación de catalizadores NiW soportados en alúmina-titania sintetizada por sol-gel: Efecto del surfactante. (2018). Tesis de licenciatura en Nanotecnología.

## ***Capítulo 3 - Metodología***

### ***Síntesis de los soportes***

Se sintetizaron los soportes  $ZrO_2$  (Z),  $TiO_2$  (T) y seis distintos soportes de óxidos mixtos  $ZrO_2$ - $TiO_2$  (ZT) con una relación de Z/T equimolar. Esto es 60 % en peso de  $ZrO_2$  y 40% en peso de  $TiO_2$  aproximadamente. La síntesis de los materiales se realizó por medio de la técnica sol-gel suave asistida por surfactantes. Para ello se utilizaron los surfactantes Pluronic® F-127 (ZT-F1), CTAB (ZT-C), Pluronic® P-123 (ZT-P), Pluronic® L-64 (ZT-L) y Pluronic® F-68 (Aldrich 97%) (ZT-F2) (ver Tabla 1). Las relaciones molares entre los reactivos utilizados de 2-propanol/alcóxidos,  $H_2O$ /alcóxidos y  $HNO_3$ /alcóxidos fue de 65, 20 y 0.2, respectivamente. Se utilizó 1 g de surfactante por 1 g de soporte a sintetizar, este se disolvió en 2-propanol y la solución se agitó durante 1 h a 400 rpm y temperatura ambiente. Pasado el tiempo de agitación los precursores de butóxido de zirconio (Aldrich 80%) y butóxido de titanio (Aldrich 97%) fueron añadidos. Para los materiales Z, T y ZT no se utilizó ningún surfactante.

Por separado, la solución de hidrólisis se preparó con agua desionizada y  $HNO_3$ . La solución de hidrólisis fue agregada por goteo lento. Durante el goteo la solución de síntesis se agitó a 100 rpm a una temperatura de  $20^\circ C$ . Al finalizar el goteo se suspendió la agitación y la solución se dejó en reposo por 24 horas. Después de este tiempo de reposo la muestra se colocó en un cristizador. Finalmente, el sólido blanco obtenido se calcinó a  $500^\circ C$  por 4 h con una rampa de  $1^\circ C m^{-1}$ .

### ***Síntesis de los catalizadores***

La impregnación de los metales en los soportes se llevó a cabo por el método de llenado de poro. Se calculó la concentración de metatungstato de amonio (MTA) para obtener 2.8 átomos de W  $\cdot nm^{-2}$  y para el Ni una relación atómica nominal de  $Ni/(Ni+W) = 0.31$ . Para la preparación se disolvió el nitrato de níquel ( $Ni(NO_3)_2$ ) en el agua, una vez disuelto se agregó ácido cítrico (AC) y a continuación el MTA. A esta solución se le agregaron 2 g de soporte con tamaño partícula entre 80 y 125  $\mu m$ . La muestra fue mezclada homogéneamente procurando no modificar el tamaño de

partícula. Los materiales se denominaron como NiW/x, donde x corresponde al soporte donde se impregnó la carga metálica. La activación de los catalizadores se llevó in situ como se describe en la sección de evaluación catalítica en este capítulo (*vide infra*).

**Tabla 3.1.** Soportes sintetizados utilizando el método sol-gel y uso de surfactante.

<b>Muestra</b>	<b>Surfactante</b>	<b>Etiqueta</b>
ZrO <sub>2</sub>	-	Z
TiO <sub>2</sub>	-	T
ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	-	ZT
ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Pluronic® F-127	ZT-F1
ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	CTAB	ZT-C
ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Pluronic® P-123	ZT-P
ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Pluronic® L-64	ZT-L
ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Pluronic® F-68	ZT-F2

### ***Técnicas de caracterización***

En el Anexo 1 se presenta una descripción de las técnicas experimentales empleadas en este trabajo.

Se obtuvo un análisis químico utilizando la espectroscopía de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) utilizando el espectrómetro VARIAN VISTA-MPX CCD SIMULTANEOUS ICP-OES. Esta técnica se utilizó para determinar los porcentajes en peso de los materiales estudiados y corroborar que los cálculos estequiométricos durante la síntesis son análogos a los teóricos.

Se realizó análisis de área superficial, tamaño y volumen por fisisorción de N<sub>2</sub> mediante el equipo MICROMETRICS (TriStar II) Surface Area and Porosity, los métodos para el cálculo de las propiedades texturales fueron el de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Para conocer la estructura cristalina de los soportes se realizó un estudio por espectroscopía de difracción de rayos X (XRD) utilizando el difractómetro PHILIPS X'pert MPD con radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0.15406$  nm). Los parámetros de medición fueron:  $2\theta$  entre  $20$  y  $80^\circ$ , con tamaño y tiempo de paso de  $0.5^\circ$  y  $0.02\text{s}$  respectivamente.

La espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) se utilizó para analizar los espectros de absorción de las muestras. Los espectros de reflectancia difusa se realizaron mediante el espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis equipado con una esfera de integración. Los valores obtenidos sirvieron para realizar el espectro de reflectancia utilizando la función de Kubelka-Munk y así mismo calcular los valores de energía de borde de los materiales.

Para la técnica de espectroscopía Raman se utilizó el equipo Horiba, XploRA ONE con el objetivo de identificar los distintos modos vibracionales mediante el análisis de los espectros Raman y así conocer el tipo de especies presentes en los soportes y catalizadores.

Se obtuvieron distintas micrografías, así como patrones de difracción para los soportes y catalizadores mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) empleando el microscopio JEOL JEM-2010. Para los catalizadores se realizó un análisis estadístico al contar 800 laminillas de NiWS y se calculó la longitud y apilamiento promedio.

### ***Evaluación catalítica***

La evaluación catalítica se realizó en un reactor de flujo continuo para la HDS de la 3-metil-tiofeno. Dentro del lecho catalítico se colocó  $0.2$  g de catalizador para su posterior reducción *in-situ* utilizando una mezcla de  $15\%$   $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ , se empleó un flujo de  $40\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  de la mezcla y una rampa de temperatura de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  donde permaneció  $4$  horas. Después, el horno se apagó y al llegar a temperatura ambiente se desactivó el flujo de  $15\%$   $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  y se circuló un flujo de  $\text{N}_2$  para evitar su reoxidación.

Las condiciones de reacción fueron las siguientes: flujo de  $40\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$ , presión atmosférica y una temperatura de saturación de  $20^\circ\text{C}$ . Los productos de reacción se tomaron a  $3$

distintas temperaturas (280°, 300° y 320 °C) cada 25 minutos hasta llegar al estado estacionario y su análisis se realizó por cromatografía de gases utilizando el equipo Agilent Technologies 7890 con detector de ionización de flama (FID), los tiempos de retención para reactivos y productos se encuentran en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2** Tiempos de retención cromatográfica para reactivos y productos.

Productos y reactivos	Tiempo de retención
3-metil-tiofeno	18.891
3-metiltetrahidro-tiofeno	18.715
2-metiltetrahidro-triofeno	18.67
2-metil-hidrotiofeno	15.872
Isopreno	9.091
2-metil 2-buteno	10.699
2-metil 1-buteno	7.91
3-metil 1-buteno	7.083
2-metil butano	5.112

Las áreas cromatográficas para cada uno de los productos de reacción, así como para el reactivo se obtuvieron a partir de la integración del cromatograma respectivo. Para cada temperatura se obtuvo una conversión al estado estacionario y con ella se calcula la velocidad de reacción por gramo de catalizador ( $-r_a$ ). La conversión ( $\bar{x}$ ) se calculó con la ecuación 1:

$$conversión(\bar{x}) = \frac{\sum \text{Área de los productos}}{\sum \text{Área de los productos} + \text{Área del 3MT}}$$

Ec. 3.1

La velocidad de reacción al estado estacionario se calculó utilizando la ecuación 2:

$$-r_a = \frac{Q_{3MT} \cdot \bar{x}}{m_c}$$

Ec. 3.2

Donde  $Q_{3MT}$  es el flujo molar de 3MT, la masa del catalizador es  $m_c$ .

## Capítulo 4 - Análisis de los soportes

### ICP-OES

Los resultados del análisis químico obtenidos por la técnica ICP-OES, se utilizaron para calcular los porcentajes en peso (%peso) de  $ZrO_2$  y  $TiO_2$  en cada muestra y se presentan en la Tabla 4.1. Se puede observar que los porcentajes en peso de los óxidos resultaron aproximadamente de 60.7% y 39.3% para el  $ZrO_2$  y  $TiO_2$ , respectivamente. Esto significa un error experimental menor al 5% con respecto a lo esperado con base en la relación equimolar  $(Zr/Ti)=1$  con la que fueron preparados. Los % en peso para las muestras de óxidos puros sintetizados como referencias resultaron 29.8 y 52.6% en peso de Zr en las muestras ZT y Z, respectivamente. Mientras que de Ti los resultados mostraron 15.7 y 73.7% en peso para las muestras ZT y T respectivamente. Los porcentajes de óxidos individuales obtenidos corroboraron que los cálculos estequiométricos para la síntesis de los óxidos mixtos mediante sol-gel fueron correctos.

**Tabla 4.1.** Análisis químico de los materiales obtenidos por ICP.

Muestra	%peso			
	Zr	Ti	$ZrO_2$	$TiO_2$
ZT-F1	43.4	22.2	61.2	38.8
ZT-C	39.3	21.7	59.5	40.5
ZT-P	42.1	21.8	61.0	39.0
ZT-L	38.1	19.6	61.2	38.8
ZT-F2	38.4	20.3	60.5	39.5
ZT	29.8	15.7	60.5	39.5
Z	52.6	-	99.9	-
T	-	73.7	-	99.9

## Fisisorción de N<sub>2</sub>

Las propiedades texturales de los soportes fueron estudiadas mediante la técnica de fisisorción de N<sub>2</sub>, en la Tabla 4.2 se presentan los datos obtenidos.

**Tabla 4.2.** Resultados de área superficial, volumen y diámetro de poro promedio para los soportes de óxidos mixtos por fisisorción de N<sub>2</sub>.

<b>Muestra</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volumen de poro (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diámetro de poro (Å)</b>
ZT-F1	215	0.24	40
ZT-C	202	0.21	39
ZT-P	213	0.20	35
ZT-L	203	0.15	30
ZT-F2	171	0.14	32
ZT	223	0.19	31
Z	30	0.06	62
T	36	0.06	38

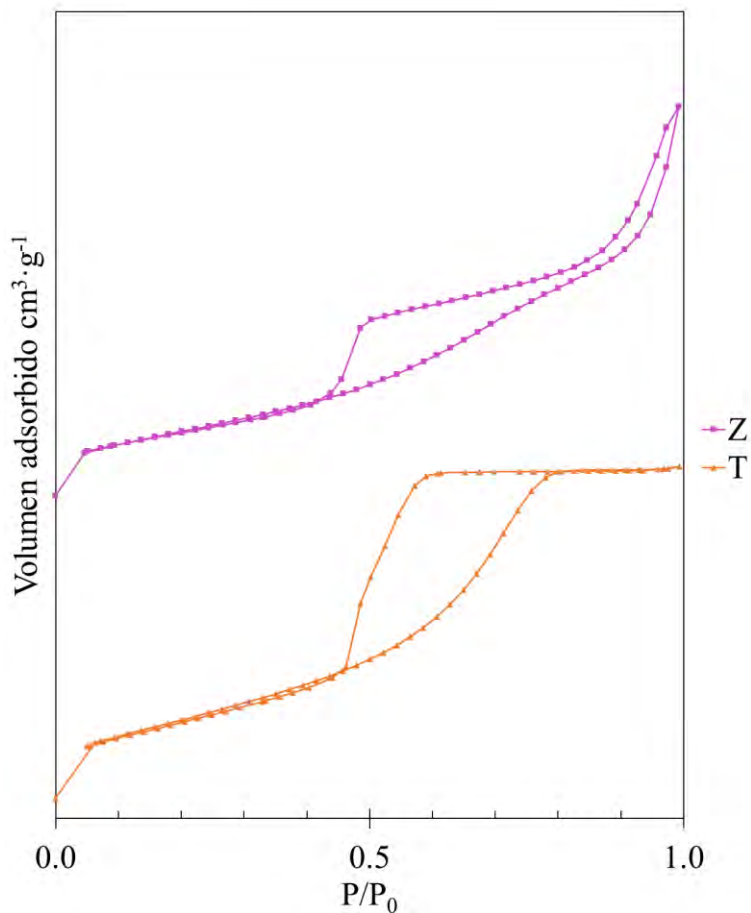
Es evidente un cambio en las propiedades texturales de los óxidos mixtos en relación a los óxidos individuales. Asimismo, se puede observar que las propiedades texturales de los óxidos mixtos son diferentes al utilizar distintos surfactantes, teniendo una variación en el área superficial, volumen y diámetro de poro, desde 171 a 223 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 0.14 a 0.24 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> y 30 a 40 Å respectivamente.

El valor máximo de área superficial lo presentó la muestra ZT (223 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), mientras que la muestra de Z presenta el valor mínimo (30 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). A continuación, se muestra la tendencia observada para el área superficial de los materiales estudiados: ZT < ZT-F1 < ZT-P < ZT-L < ZT-C < ZT-F2 < T < Z

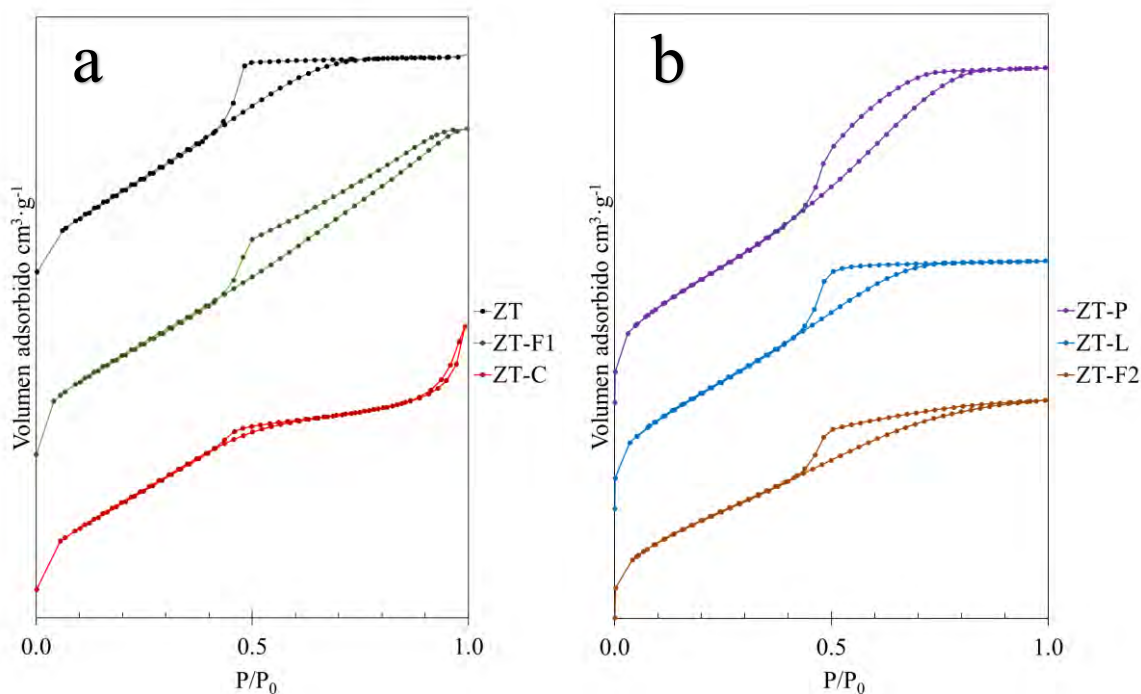
En la Figura 4.1 se presentan las isotermas obtenidas por la técnica de fisisorción de N<sub>2</sub> de los soportes. En base a la clasificación de isotermas de la IUPAC [1], se observa que todas son tipo IV a excepción del material ZT-C, el cual parece presentar la coexistencia de



los tipos II y IV. Los ciclos de histéresis presentes en las isothermas son distintos; para el caso de la muestra ZT, ZT-C, ZT-L y T se presenta un ciclo tipo H2, la muestra Z presentó un ciclo tipo H3. Mientras que las muestras ZT-F1, ZT-C y ZT-P presentan un ciclo H4 y la muestra ZT-F2 un ciclo tipo H5.

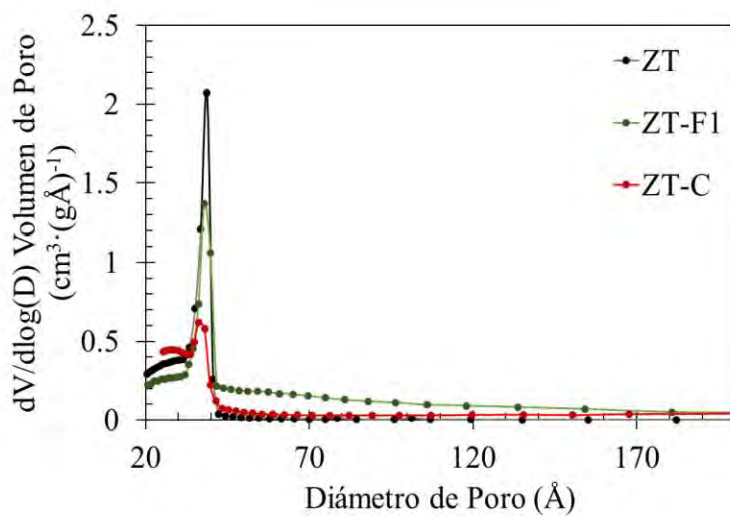
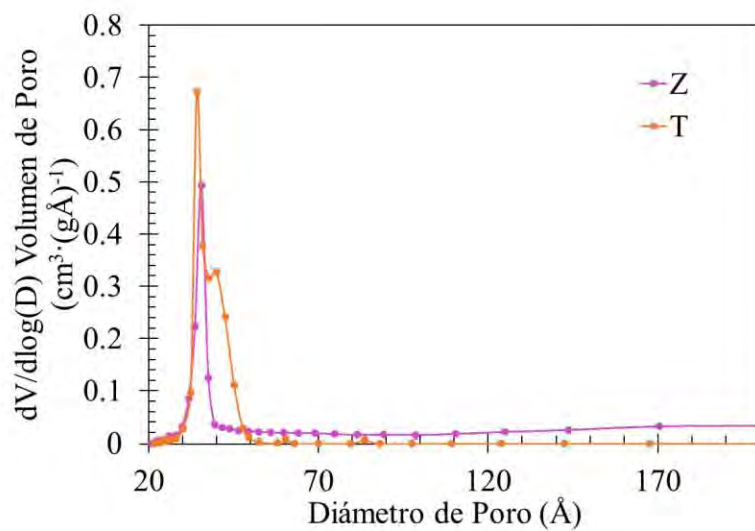


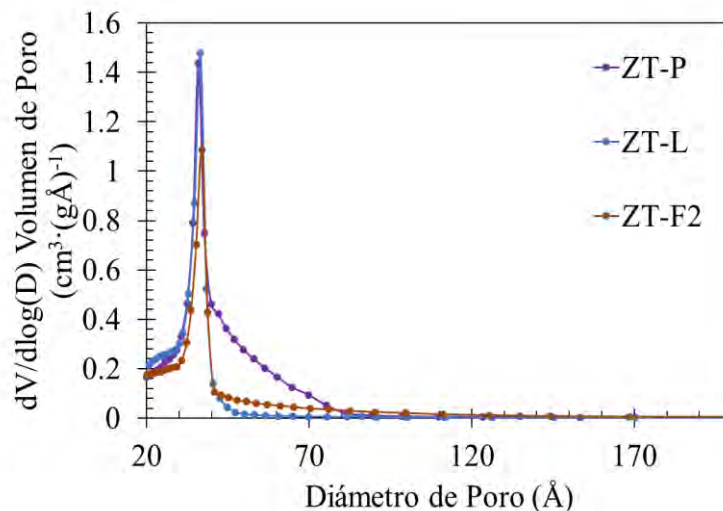
**Figura 4.1.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para las muestras Z y T.



**Figura 4.2.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para las muestras a) ZT, ZT-F1 y ZT-C, b) ZT-P, ZT-L y ZT-F2.

En la Figura 4.3 se presentan las distribuciones de poro obtenidas por el método BJH para todos los materiales sintetizados. Todas las muestras presentaron distribuciones de tamaño de poro de tipo unimodal centradas entre 30 y 40 nm que corresponden con materiales mesoporosos (2-50 nm) [1] como se puede corroborar en la Tabla 4.2. La muestra T presentó una distribución que a primera vista parece unimodal. Sin embargo, al ser analizada a detalle se concluyó que existen dos tamaños de poro preferentes de aproximadamente 34 nm y 40 nm. En el caso de la muestra Z el valor de diámetro de poro promedio de 62 nm presentado por el método BJH en la Tabla 1 difiere con la distribución observada centrada en 35.5 nm. Probablemente debido a que se presentan algunos poros de diámetros mayores que contribuyen al desplazamiento del valor promedio. El orden de aumento en el tamaño de poro es el siguiente: Z < ZT-F1 < ZT-C < T < ZT-P < ZT-F2 < ZT < ZT-L. En relación al volumen, el orden de disminución es: ZT-F1 < ZT-C < ZT-P < ZT < ZT-L < ZT-F2 < Z = T.



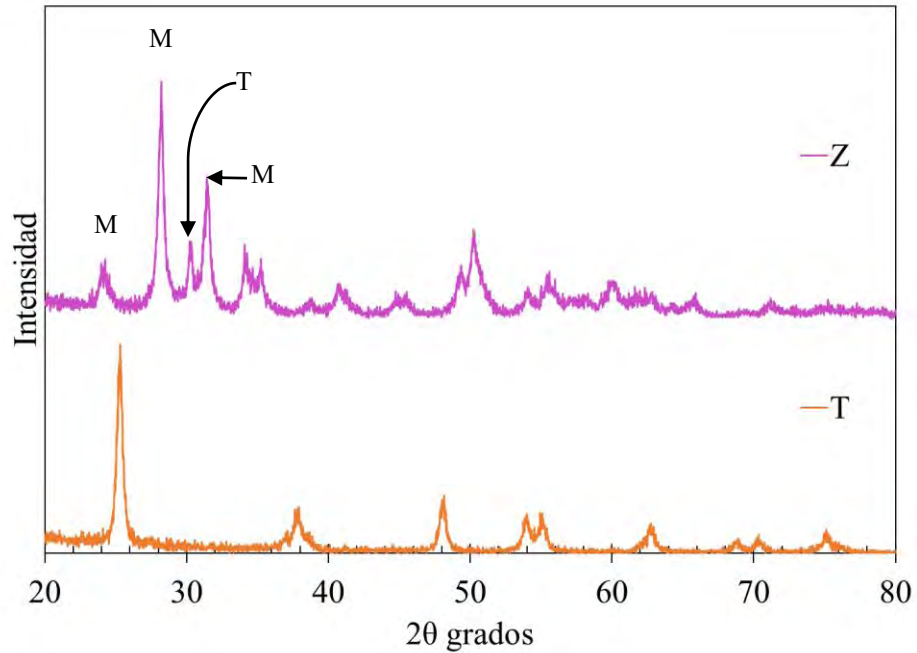


**Figura 4.3.** Distribuciones de tamaños poro a partir del método BJH para los soportes.

Los resultados obtenidos por fisisorción de  $\text{N}_2$  muestran que los óxidos mixtos sintetizados en este trabajo presentan características de materiales mesoporosos con un valor de área superficial adecuado para su uso como soporte de catalizadores para reacciones de HDS. Valores altos de volumen y diámetro de poro permiten obtener una buena dispersión de los metales durante el proceso de impregnación, asimismo el tamaño de los poros permitirá la difusión de los reactivos y productos durante la reacción de HDS.

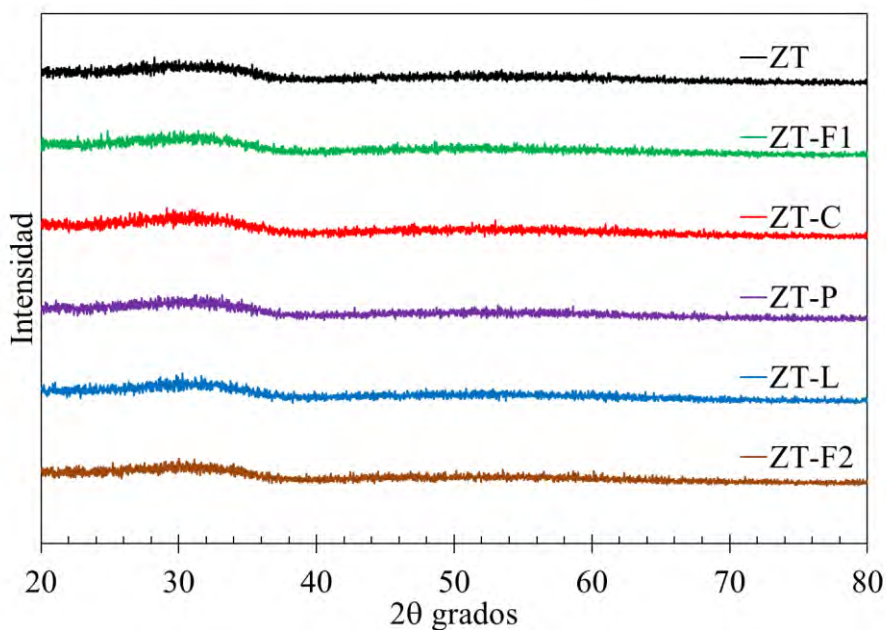
## XRD

Los difractogramas de los óxidos individuales se observan en la Figura 4.4. Para el caso de la muestra de Z se detectó en su mayoría las señales correspondientes al sistema cristalino monoclinico del  $\text{ZrO}_2$  (M) y algunos picos de difracción relacionado con la fase tetragonal (T). Mediante un análisis de Rietveld se calcularon los porcentajes correspondientes a cada fase cristalina; se registró un 86.5% de fase monoclinica (JCPDS 01-078-0047) y un 13.5% de la fase tetragonal (JCPDS 01-080-2156). Para el caso de la muestra T se muestran solo los picos característicos de la fase anatasa (JCPDS 01-084-1285) sin rastros de la fase rutilo (JCPDS-00-021-1276).



**Figura 4.4.** Difractogramas por XRD de los soportes de los óxidos individuales.

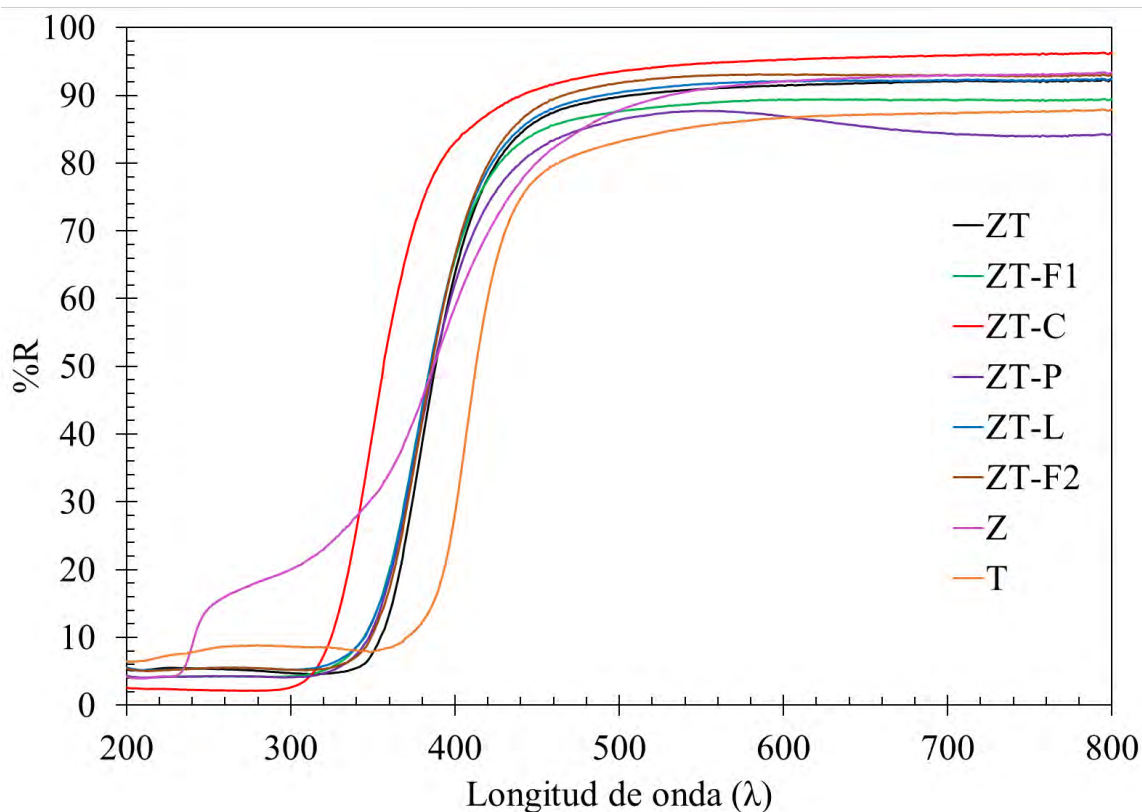
En la Figura 4.5 se presentan los difractogramas de los óxidos mixtos en donde no se pudo observar ninguna fase característica de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$ . La ausencia de fases cristalinas está relacionada con al menos dos posibles escenarios. El primero es que los cristales de posibles fases son más pequeños que el límite de detección de la técnica, es decir menores a 5 nm. El segundo está asociado con la formación de óxidos mixtos, es decir que en el empaquetamiento de la red hay enlaces Zr-O-Ti. Varios trabajos atribuyen esta falta de cristalinidad a la formación de una solución sólida en relaciones atómica cercanas a uno, lo que concuerda con nuestros resultados [2-4].



**Figura 4.5.** Difractogramas de los soportes de óxidos mixtos.

## UV-VIS DRS

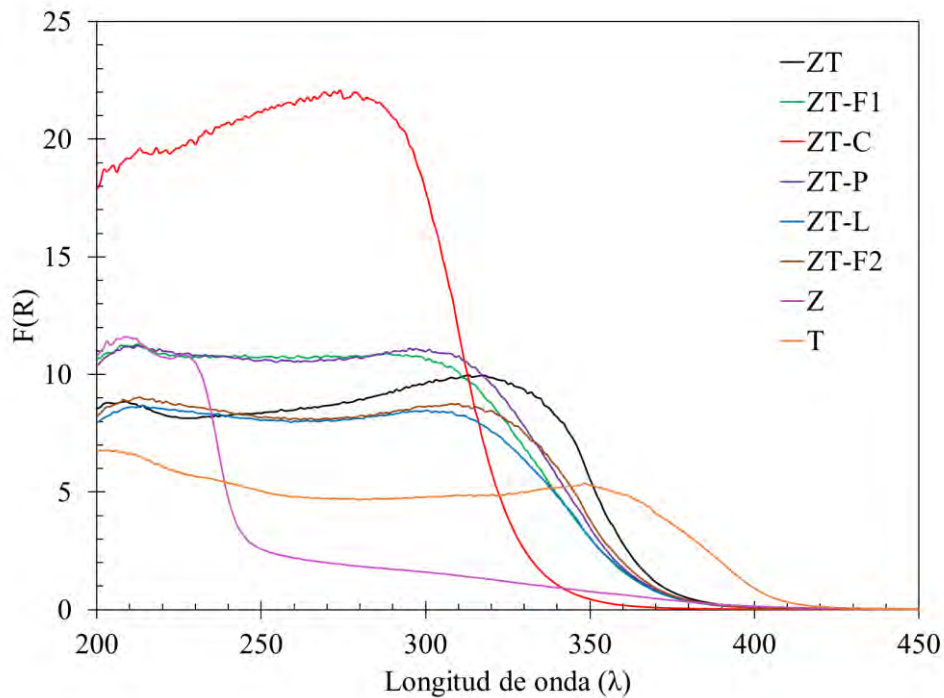
Los espectros de reflectancia difusa para todos los soportes preparados se muestran en la Figura 4.6. Como puede apreciarse las señales fueron adquiridas entre 200 nm y 800 nm. Esto permitió observar la zona de transferencia de carga relacionada además con la energía de borde, por lo que estos espectros se trataron con la ecuación presentada en el Anexo 2. Esta expresión se conoce como Función de Kubelka-Munk ( $F\%R$ ), es normalmente utilizada para observar de manera más clara la distribución de las especies en su zona de transferencia de carga con el oxígeno. Los datos tratados se utilizaron para construir la gráfica que se muestra en la Figura 4.7.



**Figura 4.6.** Espectros de reflectancia difusa obtenidos por UV-vis DRS.

En la Figura 4.7 se observan los datos de reflectancia difusa tratados con la ecuación de Kubelka-Munk ( $F(\%R)$ ) graficados como función de la longitud de onda. En el caso de la muestra T se presentó un máximo aproximadamente a 353 nm, este máximo es asignado a sitios con coordinación octaédrica de  $Ti^{4+}$  [2]. La muestra Z presentó una zona centrada en 209 nm, esta señal ha sido relacionada con la existencia de enlaces Zr-O-Zr [5]. Para las muestras de óxidos mixtos se nota la existencia de una banda intermedia la cual es atribuida a una fuerte interacción entre los componentes, nuevamente dando evidencia de la formación de una solución sólida [2,5]. Con respecto a las muestras sintetizadas con surfactantes podemos observar un corrimiento al azul de la banda intermedia para todos los materiales mixtos. Este corrimiento puede deberse a la presencia de especies en coordinación octaédrica, pero con distinto grado de oxidación [8]. Asimismo, existe una diferencia entre la intensidad de las bandas en algunas zonas que podrían corresponder a las bandas características de los

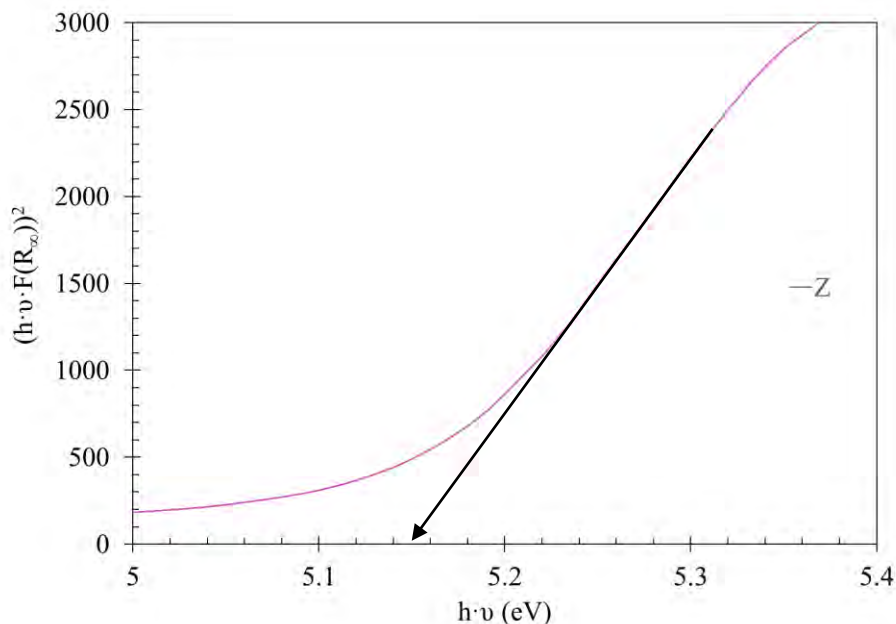
óxidos individuales, este efecto es evidente para el material ZT y el ZT-C, mientras que esto es menor en las muestras ZT-F1, ZT-L y ZT-F2 siendo casi nulo para la muestra ZT-P.



**Figura 4.7.** Espectros de absorción obtenidos mediante la función de Kubelka-Munk.

Los valores obtenidos por  $F(\%R)$  se utilizaron para realizar un gráfico de Tauc y así determinar la energía de borde de los materiales. Se grafican los valores obtenidos por la Ecuación 2 y se extrapola la zona lineal de la curva obtenida hasta cortar el eje de las abscisas. El valor en el cual esta línea corta el eje representa la energía de borde. Cabe mencionar que este proceso puede hacerse de manera matemática encontrando el punto de inflexión el cual se utiliza para tener un punto central en la curva y se obtiene dos puntos más de la zona lineal para crear una ecuación que pase por esos 3 puntos e intersecte el eje X. Sin embargo, el primer método es el más utilizado en artículos de investigación. En la Figura 4.8 se muestra la gráfica obtenida para el material Z.





**Figura 4.8.** Gráfico de Tauc para el cálculo de energía de borde para el material Z.

La energía necesaria para excitar un electrón desde la banda de valencia hacia la de conducción es llamada energía de borde. Los valores de energía de borde calculados se presentan en la Tabla 4.3.

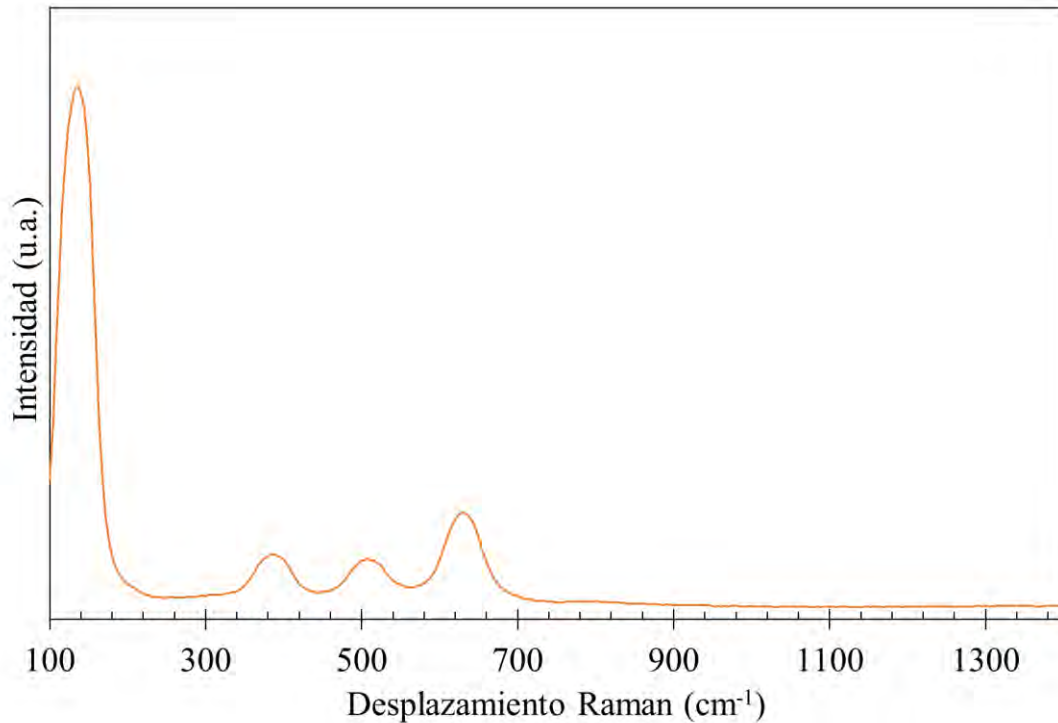
En el Anexo 2 se presentan las gráficas realizadas para el cálculo de la energía de borde de las muestras restantes. El mayor valor de energía de borde calculado es de 5.14 eV que corresponde al material Z, mientras que el mínimo se obtuvo para el material T (3.14 eV). Los óxidos mixtos presentan valores entre 3.4 y 4 eV.

**Tabla 4.3.** Valores de energía de borde calculados para las muestras en fase óxido.

Muestra	Energía de borde (eV)
ZT-F1	3.57
ZT-C	3.91
ZT-P	3.55
ZT-L	3.52
ZT-F2	3.47
ZT	3.43
Z	5.14
T	3.14

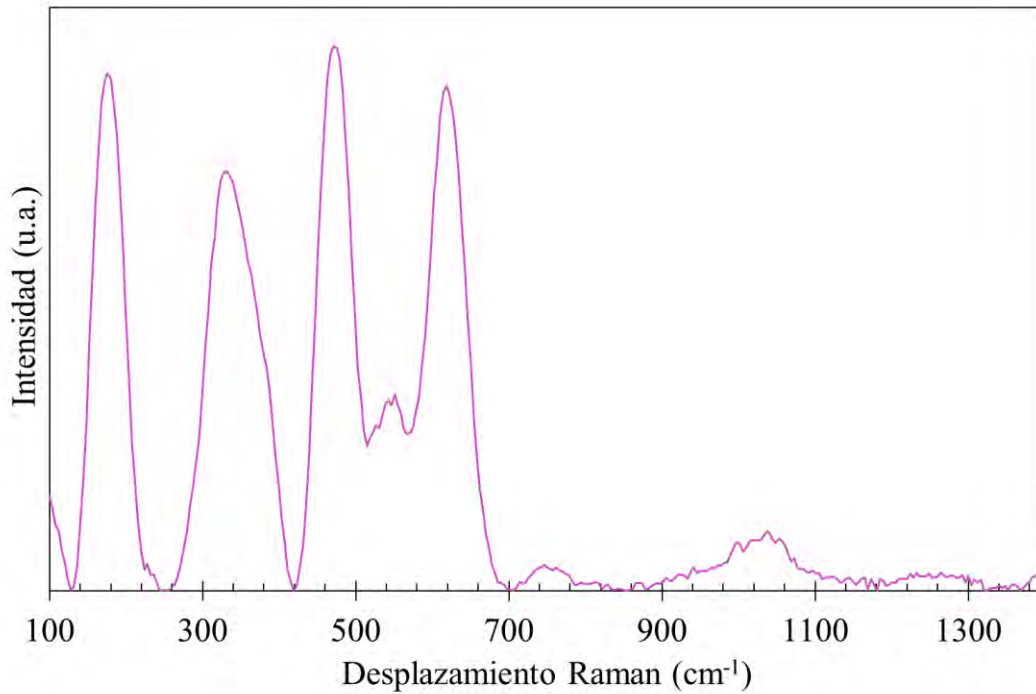
## Espectroscopía Raman

En la Figura 4.9 y 4.10 se presentan los resultados de espectroscopía Raman obtenidos de los óxidos individuales. La muestra T presenta modos vibracionales localizados en 140, 385, 507 y 630  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales son asignados normalmente a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  [6].



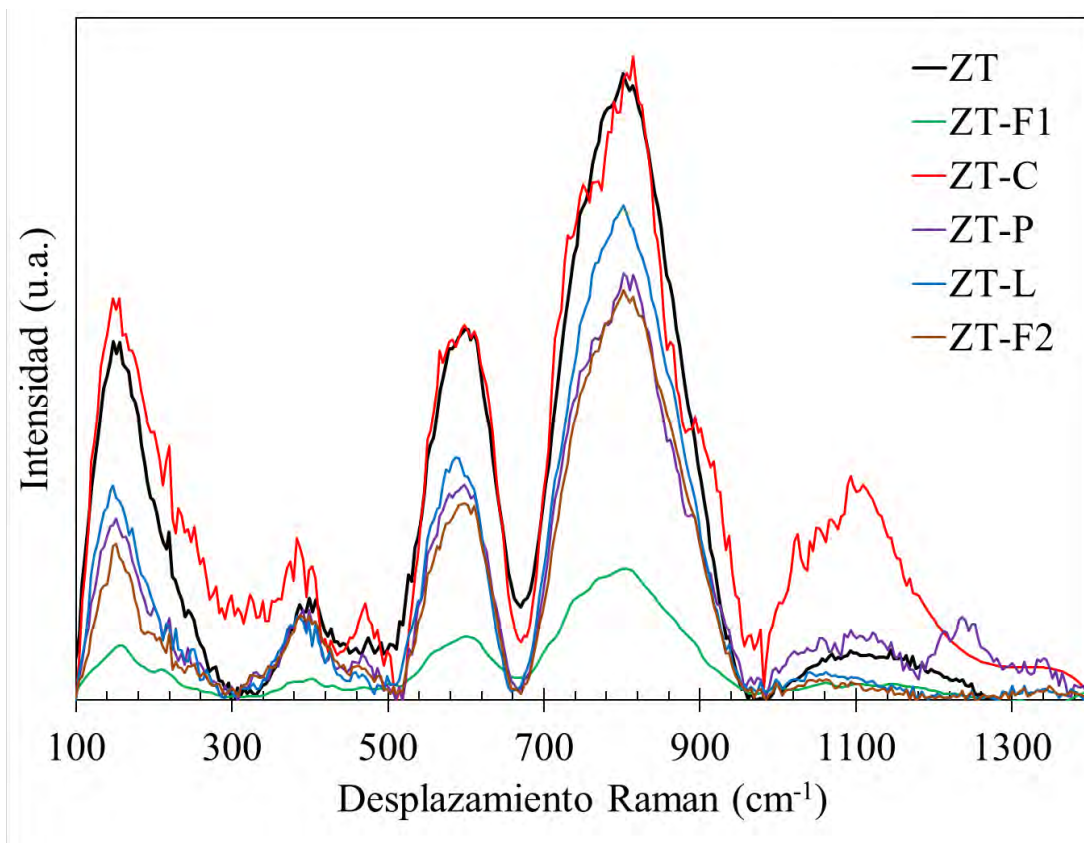
**Figura 4.9.** Espectro Raman de la muestra T preparada por el método sol-gel.

En la Figura 4.10 se muestra el espectro Raman del material Z donde se observan distintos modos vibracionales localizados en 176, 331, 471, 550 y 618  $\text{cm}^{-1}$ . En 750 y 1033  $\text{cm}^{-1}$  se observan bandas con menor intensidad. Las bandas localizadas en 176 y 471  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a algunos de los modos vibracionales asignados a la fase tetragonal, las demás bandas pueden estar asociadas al sistema monoclinico [5]. Para estructuras de  $\text{ZrO}_2$  con un arreglo cristalino cúbico solo se presenta una banda a 490  $\text{cm}^{-1}$ , esto puede confirmar la ausencia de este tipo de estructuras. Los resultados muestran que el sistema está compuesto de una combinación de fases monoclinica y tetragonal lo cual soporta lo encontrado por XRD.



**Figura 4.10.** Espectro Raman de la muestra Z preparada por el método sol-gel.

En la Figura 4.11 se muestran los espectros obtenidos para las muestras de óxidos mixtos. Es notable la diferencia de intensidad del modo vibracional situado alrededor de  $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  de la muestra ZT-C con respecto a las demás muestras. También puede observarse que para la muestra ZT-P existe una señal dentro del intervalo  $1180\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ . Ambos picos podrían corresponder a alguna fase segregada de  $\text{ZrO}_2$  debido que esas señales se presentan en el espectro de la muestra Z. La señal de mayor intensidad que se encuentra entre  $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  no corresponde a ninguna banda característica de los óxidos individuales. No obstante, esta podría estar relacionada con la creación de una solución sólida o posiblemente una combinación de señales de ambos componentes. Las señales son de baja intensidad y por lo tanto estas podrían corresponder a cristales muy pequeños.



**Figura 4.11.** Espectros Raman de las muestras de óxidos mixtos.

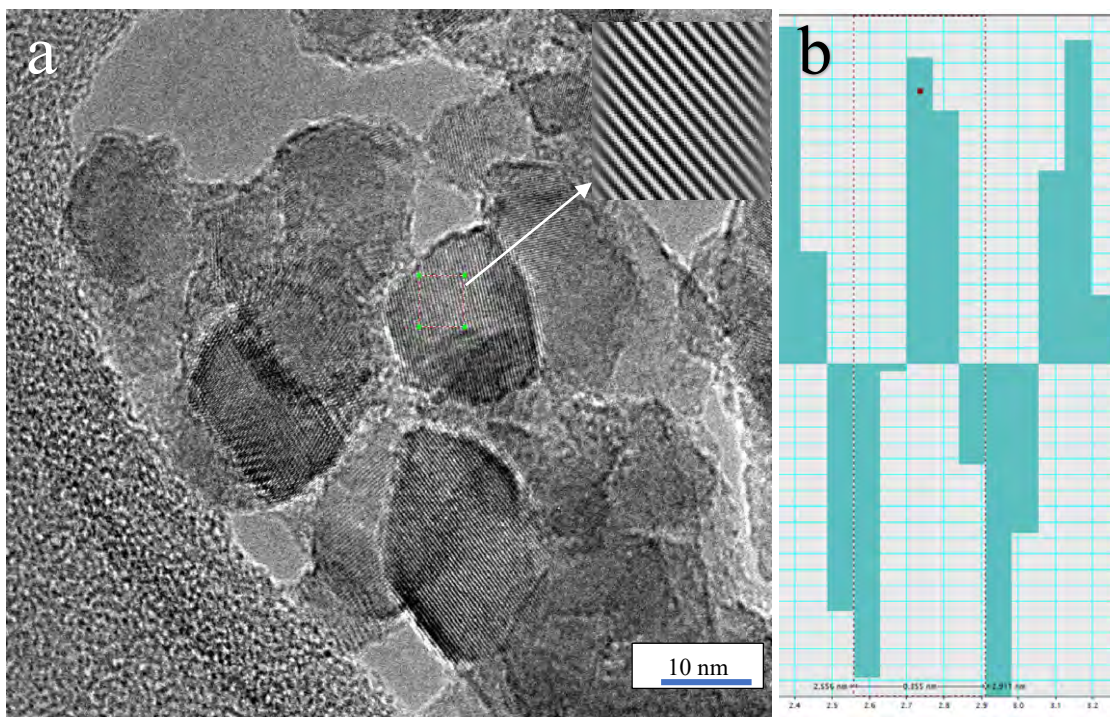
Finalmente vale la pena mencionar que los espectros Raman de sistemas mixtos ZT no se han reportado en la literatura, por lo que la identificación de cada uno de los modos vibracionales presentes en ese óxido mixto está más allá de los alcances de este trabajo de tesis.

## TEM

A continuación, se presentan los resultados obtenidos por la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión de los soportes sintetizados. De manera general en las micrografías de los óxidos individuales se observó claramente la presencia de fases cristalinas. Los resultados obtenidos para los óxidos mixtos mostraron la ausencia de

crystalinidad lo cual concuerda con lo observado por la técnica de espectroscopía Raman y XRD.

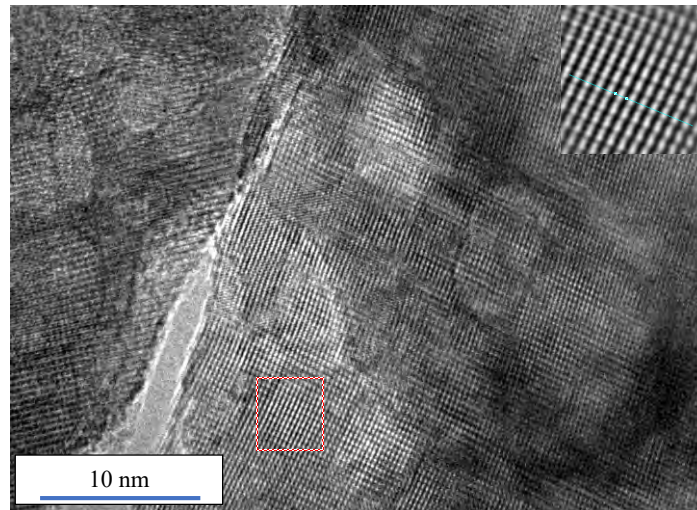
En la Figura 4.12 se presenta una micrografía del material T donde se observa la presencia de planos cristalinos. En las micrografías se observan tamaños de cristales desde 10 a 50 nm para la muestra de T aunque pareciera que la mayoría son de entre 10 y 20 nm. Se realizó la transformada rápida de Fourier (FFT por sus siglas en inglés) para tener un análisis de más alcance y poder calcular la distancia interplanar ( $d_s$ ) con mayor facilidad. Para la muestra T se obtuvo un valor de  $d_s=0.355$  nm que coincide con la distancia interplanar del conjunto de planos (101) de la fase anatasa según la carta cristalográfica JCPDS-00-001-0562.



**Figura 4.12.** a) Micrografía de la muestra de T y análisis por FFT, b) Histograma del cálculo de distancia interplanar.

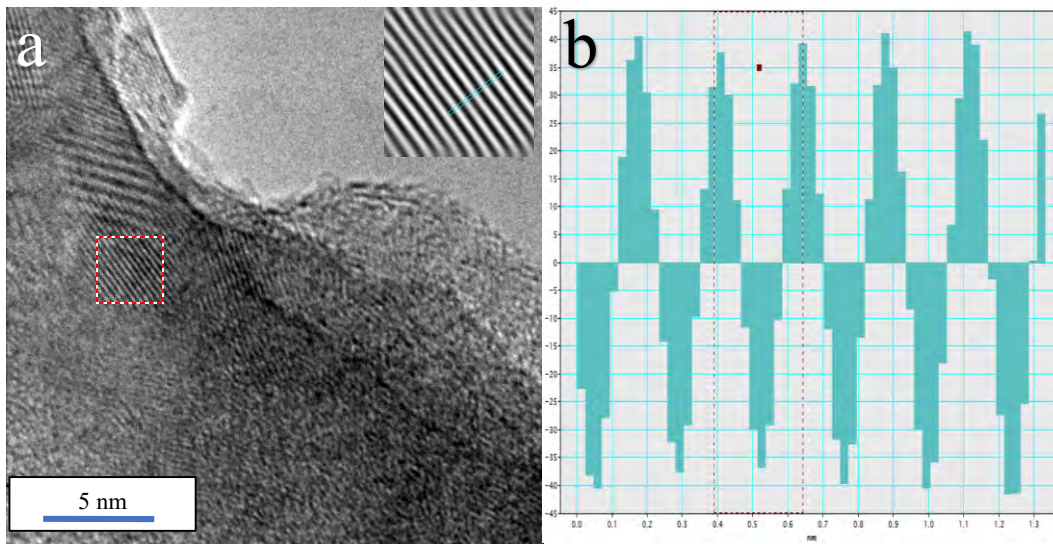
Para el caso de la muestra Z algunos granos parecen presentar una combinación de fases, como se muestra en la Figura 4.13. Estas mezclas de fase concuerdan con los resultados presentados por XRD donde se muestra la presencia de una fase monoclinica y tetragonal. El

tamaño de los cristales pequeños que parecen corresponder con la fase monoclinica con tamaños entre 10-20 nm. Resultados presentados en el trabajo de Díaz de León et al. indican la presencia de una combinación de fases para la muestra de Z donde se utilizó una metodología similar lo cual concuerda con la mostrado en las micrografías para el material Z. La distancia interplanar obtenida en la zona marcada fue de 0.296 nm que corresponde a la del conjunto de planos (101) de la zirconia tetragonal según la carta JCPDS 01-080-2156 [7].



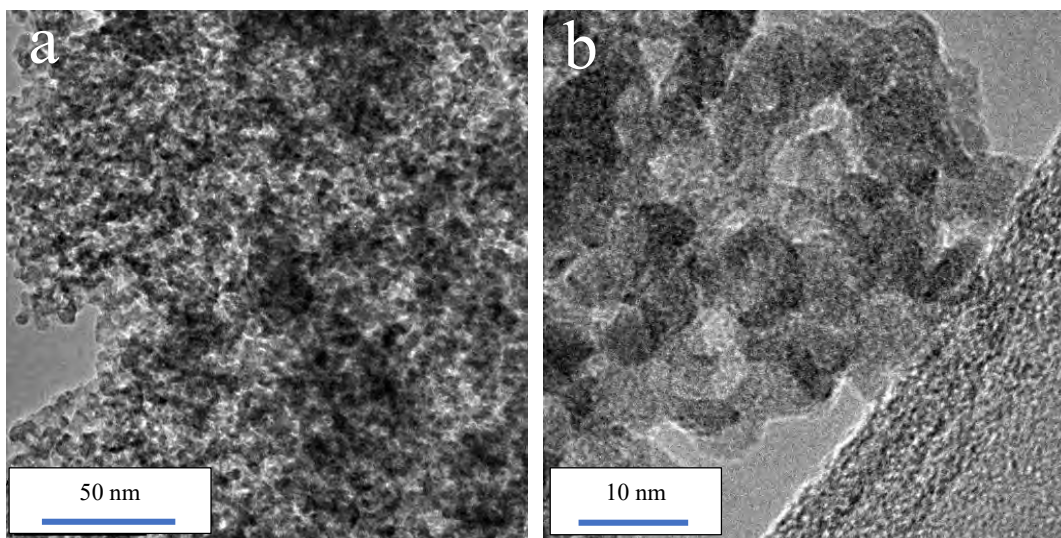
**Figura 4.13.** Micrografía de la muestra Z y su FFT para obtener el valor de  $d_s$ .

El material ZT resultó con una morfología mixta ya que se pudieron zonas sin cristalinidad y otras donde se puede observar planos bien definidos como se muestra en la Figura 4.14. Como puede apreciarse en la figura a lo largo de la zona observada se presentan planos cristalinos que abarcan áreas no mayores a  $4 \text{ nm}^2$  o que no están completamente definidos. Las distancias interplanares para estas zonas resultaron de 0.233 nm según la FFT realizada, podrían corresponder al conjunto de planos (021) de la zirconia monoclinica (JCPDS-01-078-0047) o al conjunto (103) de la anatasa (JCPDS-00-001-0562).



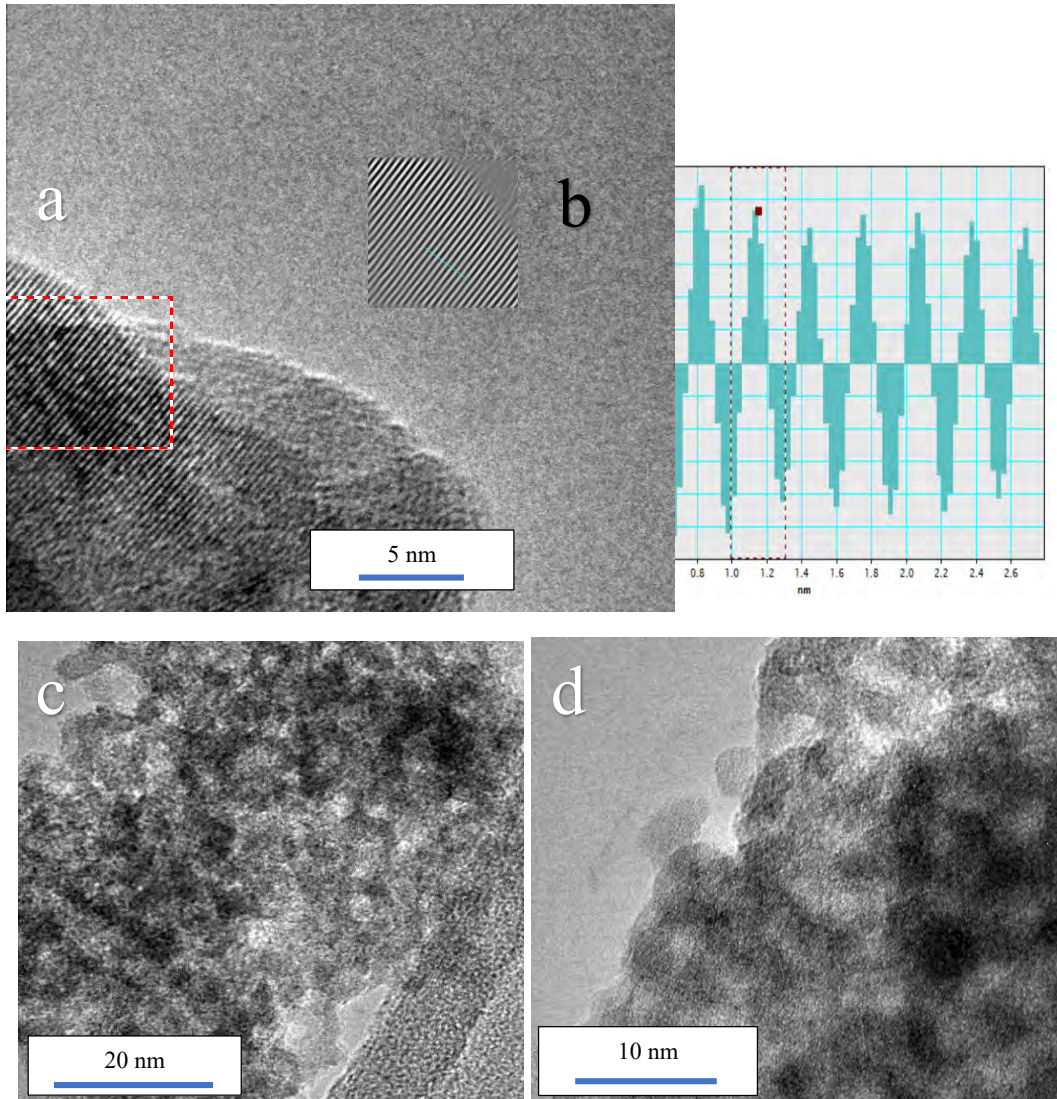
**Figura 4.14.** a) Micrografía de la muestra ZT y análisis por FTT, b) Histograma del cálculo de distancia interplanar.

Las micrografías obtenidas del soporte ZT-F1 se presentan en la Figura 4.15. Como puede apreciarse de manera general, todas las zonas observadas parecieran ser amorfas, incluso con alta resolución (Fig. 4.15-b) no fue posible observar ningún plano cristalográfico, cabe mencionar que esta muestra resultó homogénea y todas las micrografías obtenidas presentaron las mismas características.



**Figura 4.15.** Micrografías de la muestra ZT-F1 a distinta escala a)50 nm, b) 10 nm.

Los resultados obtenidos para la muestra ZT-C fueron ligeramente distintos ya que presentó zonas con fases cristalinas (a) y zonas donde parece existir una buena interacción entre los componentes (c y d). Se realizó un análisis por FFT y se determinó una distancia interplanar de 0.31 nm la cual podría corresponder al plano (-111) de la zirconia monoclinica.

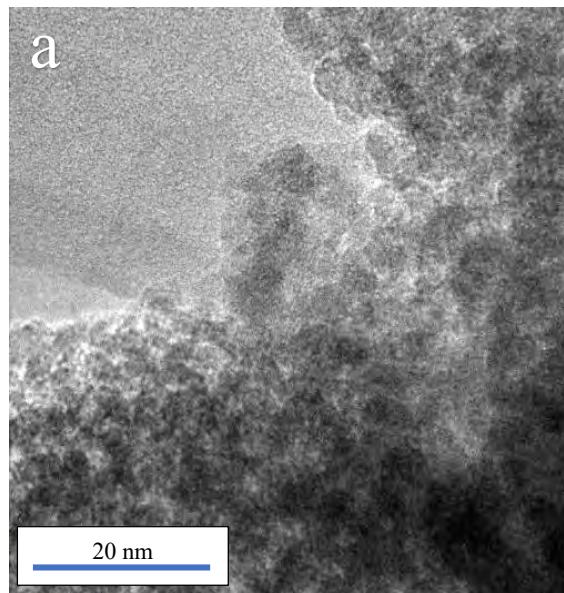


**Figura 4.16.** a) Micrografía de la muestra ZT-C y análisis por FTT, b) Histograma del cálculo de distancia interplanar, c) Micrografía con escala de 20 nm, d) Micrografía con escala de 10 nm.

En el caso de la muestra ZT-P, esta resultó altamente homogénea y no se presentaron fases cristalinas como se puede observar en la Figura 4.17. Además, la morfología de la

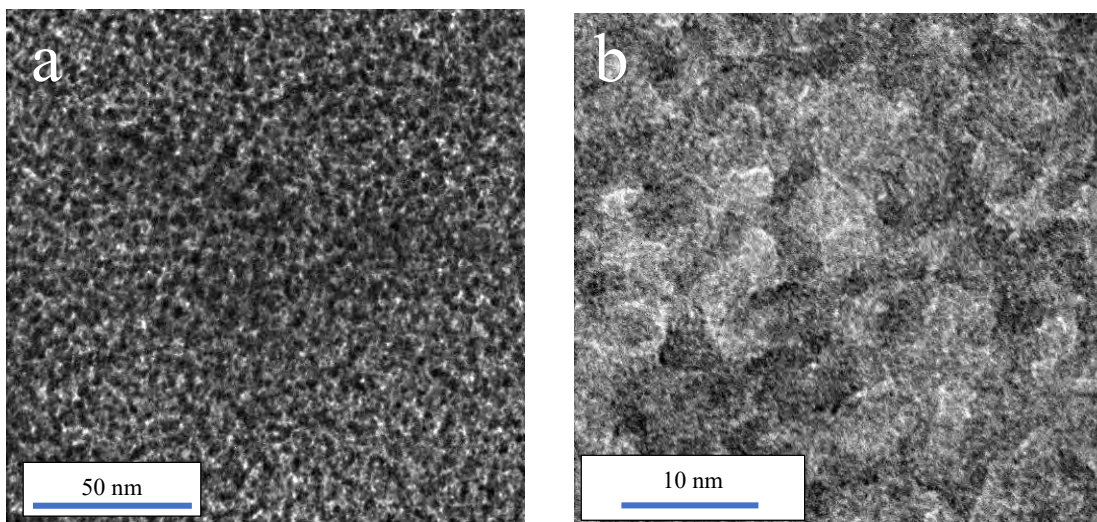


muestra pareciera simular partículas circulares aglomeradas de entre 4 y 5 nanómetros de diámetro.



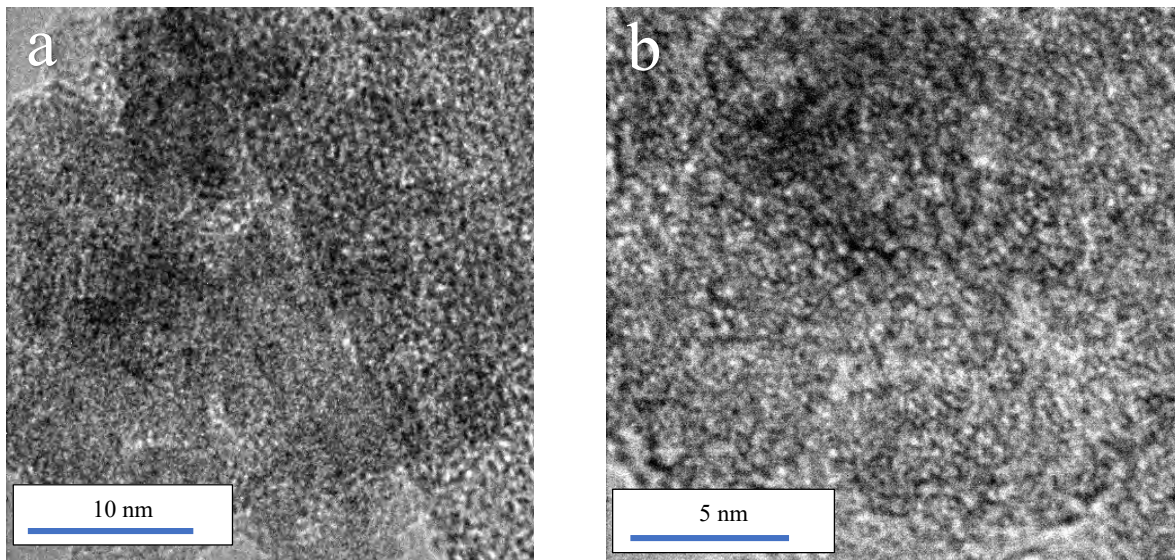
**Figura 4.17.** Micrografía de la muestra ZT-P con escala de 20 nm.

En el caso de la muestra ZT-L (ver Figura 4.18) se observó una morfología totalmente distinta a todas las demás muestras analizadas previamente. Esta muestra tuvo la misma morfología en todas las zonas analizadas demostrando la mayor homogeneidad. No se observaron planos cristalinos y la muestra pareciera que cuenta con una gran porosidad. Las partículas resultaron de tamaños entre 2 y 5 nm aproximadamente.



**Figura 4.18.** Micrografías a distintas escalas de la muestra ZT-L a) 50 nm, b) 10 nm.

La muestra ZT-F2 en la Figura 4.19 presentó una menor homogeneidad, aunque la morfología resultó más o menos igual que la muestra ZT-L, aunque en este caso lo que parecían ser partículas en la muestra ZT-L aquí pudimos confirmar que eran parte de una estructura general con porosidad muy bien definida.



**Figura 4.19.** Micrografías de la muestra ZT-F2 a distintas escalas a)10 nm, b) 5 nm.

## Conclusiones del capítulo.

Los resultados por fisisorción de  $N_2$  muestran que los materiales sintetizados por medio del método sol-gel de los óxidos mixtos presentaron mejores propiedades texturales que los óxidos puros de Z y T. Las isotermas presentan ciclos de histéresis distintos lo cual indica una diferencia en la estructura de los materiales. En general, los soportes de óxidos mixtos muestran características de materiales mesoporosos.

Los resultados por XRD de los óxidos mixtos muestran espectros que corresponden a materiales amorfos lo cual indicaría que se formó un óxido mixto o que las zonas de cristalinidad se encuentran por abajo del límite de detección de la técnica. Debido a esto se procedió a verificar los materiales por medio de espectroscopía Raman. En donde se detectaron modos vibracionales que corresponden con las fases del  $ZrO_2$  y  $TiO_2$  que podrían corresponder a la formación de pequeños cristales. Esto se corroboró con los resultados de microscopía electrónica en donde algunas micrografías muestran la presencia de estos óxidos como en el caso de la muestra ZT-C y ZT.

Las técnicas de caracterización confirmaron que los materiales tienen distintas propiedades texturales, electrónicas morfológicas y estructurales debido a la incorporación de surfactantes durante la síntesis de los soportes.

## Bibliografía

- [1] Thommes Matthias, Kaneko Katsumi, Neimark Alexander V., Olivier James P., Rodriguez-Reinoso Francisco, Rouquerol Jean, & Sing Kenneth S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [2] Barrera, M. C., Viniegra, M., Escobar, J., Vrinat, M., de los Reyes, J. A., Murrieta, F., & García, J. (2004). Highly active MoS<sub>2</sub> on wide-pore ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> mixed oxides. *Catalysis Today*, 98(1–2), 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.07.027>
- [3] Maity, S. K., Rana, M. S., Bej, S. K., Ancheyta-Juárez, J., Murali Dhar, G., & Prasada Rao, T. S. R. (2001). TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxide as a support for hydrotreating catalyst. *Catalysis Letters*, 72(1), 115–119. <https://doi.org/10.1023/A:1009045412926>
- [4] Weissman, J. G., Ko, E. I., & Kaytal, S. (1993). Titania-zirconia mixed oxide aerogels as supports for hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 94(1), 45–59. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)80044-Q](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)80044-Q)
- [5] Ward, D. A., & Ko, E. I. (1993). Synthesis and structural transformation of zirconia aerogels. *Chemistry of Materials*, 5(7), 956–969. <https://doi.org/10.1021/cm00031a014>
- [6] Barrera, M. C., Escobar, J., de los Reyes, J. A., Cortés, M. A., Viniegra, M., & Hernández, A. (2006). Effect of solvo-thermal treatment temperature on the properties of sol–gel ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> mixed oxides as HDS catalyst supports. *Catalysis Today*, 116(4), 498–504. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.030>
- [7] Díaz de León, J. N., Zavala-Sánchez, L. A., Suárez-Toriello, V. A., Alonso-Núñez, G., Zepeda, T. A., Yocupicio, R. I., ... Fuentes, S. (2017). Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, 213, 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.014>
- [8] Díaz de León, J. N. (2007). *Análisis de los efectos producidos por la variación de soporte en el sistema NiW usado en la HDS de DBT*. Universidad Autónoma Metropolitana.

## Capítulo 5 - Análisis de los catalizadores NiW/x

### ICP-OES

En la tabla 5.1 se presentan los resultados de análisis químico obtenidos por la técnica ICP-OES. Los resultados se utilizaron para calcular la relación molar Ni/(Ni+W) y corroborar que esta fuera próxima a la relación propuesta para la síntesis con un valor de 0.31. Los porcentajes en peso de Ni obtenidos se encuentran entre 0.7 y 2.7. Los valores más bajos se obtuvieron con las muestras de los óxidos puros NiW/Z y NiW/T con 0.7 y 0.8% respectivamente. Mientras que para los materiales mixtos los porcentajes en peso fueron claramente mayores, los valores más altos fueron aquellos para la muestra NiW/ZT-F1. Esto está directamente relacionado con las mayores propiedades texturales detectadas para las muestras de óxidos mixtos en comparación con los óxidos puros. No obstante, estas diferencias no se ven reflejadas en la relación Ni/(Ni+W) ya que los valores permanecen alrededor del valor deseado con un error experimental  $\pm 0.02$ . Los cálculos mostraron que la cantidad de metal depositada durante el proceso de impregnación es cercana a la concentración esperada.

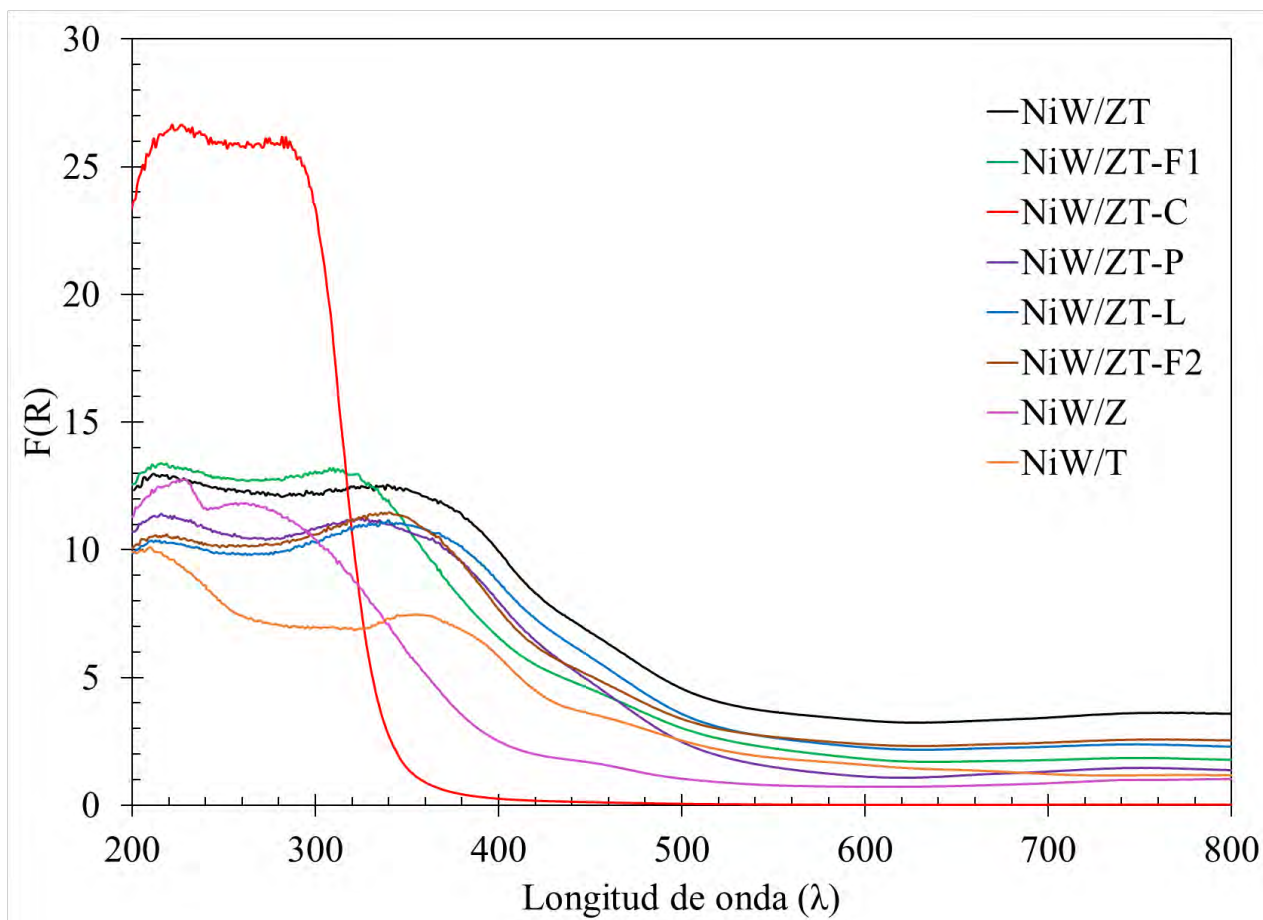
**Tabla 5.1.** Resultados obtenidos por la técnica ICP-OES de los catalizadores NiW soportados en los óxidos individuales y mixtos.

Muestra	% en peso experimental		Relación molar Ni/(Ni+W)
	%Ni	%W	
ZT	1.7	12.1	0.31
ZT-F1	2.7	19.4	0.31
ZT-C	2.2	15.4	0.28
ZT-P	2.2	17.2	0.30
ZT-L	2.0	15.0	0.29
ZT-F2	1.9	14.1	0.31
Z	0.7	4.7	0.31
T	0.8	5.7	0.32

## UV-VIS DRS

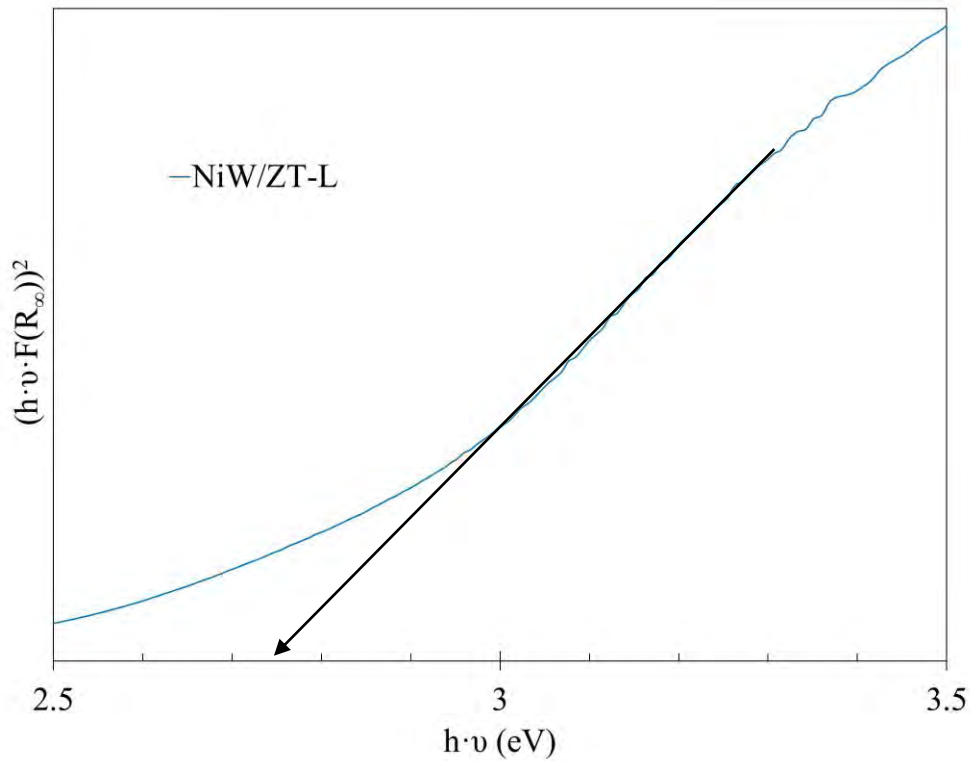
El procedimiento realizado para el análisis de los datos por UV-vis DRS de los soportes se repitió para los catalizadores NiW soportados en los distintos óxidos. Los espectros de porcentaje de reflectancia difusa fueron tratados con la función de Kubelka-Munk (Figura 5.1) y posteriormente se realizó un gráfico de Tauc (Figura 5.2) para calcular la energía de borde de los catalizadores.

En la Figura 5.1 se muestran los espectros de absorción para los catalizadores NiW/x (donde x es el soporte) al utilizar la función de Kubelka-Munk. A diferencia de los espectros obtenidos para los soportes, se puede apreciar un crecimiento en la zona que corresponde a especies octaédricas la cual se encuentra arriba de los 300 nm. Así mismo se puede observar una pequeña banda de absorción entre los 400-450 nm la cual es asignada a especies con una coordinación octaédrica de Ni<sup>2+</sup>. La muestra NiW/ZT-C no presenta la banda descrita anteriormente y el crecimiento en la zona que corresponde a especies octaédricas es mínimo, a comparación de las otras muestras esta presenta un aumento considerable ligado a una mayor cantidad de especies tetraédricas las cuales se encuentran en el intervalo de 200-300 nm. El material NiW/ZT presenta un crecimiento en la banda correspondiente a las especies tetraédricas, pero en menor cantidad a comparación de la muestra NiW/ZT-C [1].



**Figura 5.1.** Espectro de absorción para los catalizadores NiW/x obtenido utilizando la función de Kubelka-Munk.

Los valores de energía de borde de los catalizadores se obtuvieron utilizando el método de Tauc, como se explicó en el capítulo anterior. En la figura 5.2 se presenta el gráfico obtenido para la muestra NiW/ZT-L.



**Figura 5.2.** Gráfico de Tauc realizado para el cálculo de energía de borde para la muestra NiW/ZT-L.

Los materiales que presentaron el mayor valor de energía de borde es el NiW/ZT-L y NiW/ZT, mientras que el valor mínimo lo obtuvo el material NiW/ZT-C. El orden de aumento de energía de borde para los materiales es: NiW/ZT= NiW/ZT-L < NiW/T < NiW/ZT-P < NiW/ZT-F2 < NiW/ZT-F1 < NiW/Z < NiW/ZT-C. Reportes recientes indican que la energía de borde de los catalizadores puede relacionarse con el tamaño de las nanopartículas de W ( $N_w$ ) sobre cada material. En el estudio mencionado los autores proponen un ajuste lineal que responde a la ecuación  $N_w = 12.976 - 2.6492 \cdot E_b$ . Los materiales NiW/Z y NiW/T presentaron energías de borde de 3.39 y 2.79 eV respectivamente lo que significa que tienen  $N_w$  de 4.00 y 5.58, mismos que deberían ser nuestros valores de referencia. Sin embargo, podemos observar que los catalizadores NiW/ZT y NiW/ZT-L tienen valores muy cercanos a la del catalizador NiW/T. A su vez estos valores de  $N_w$  podrían indicar una baja dispersión [2].

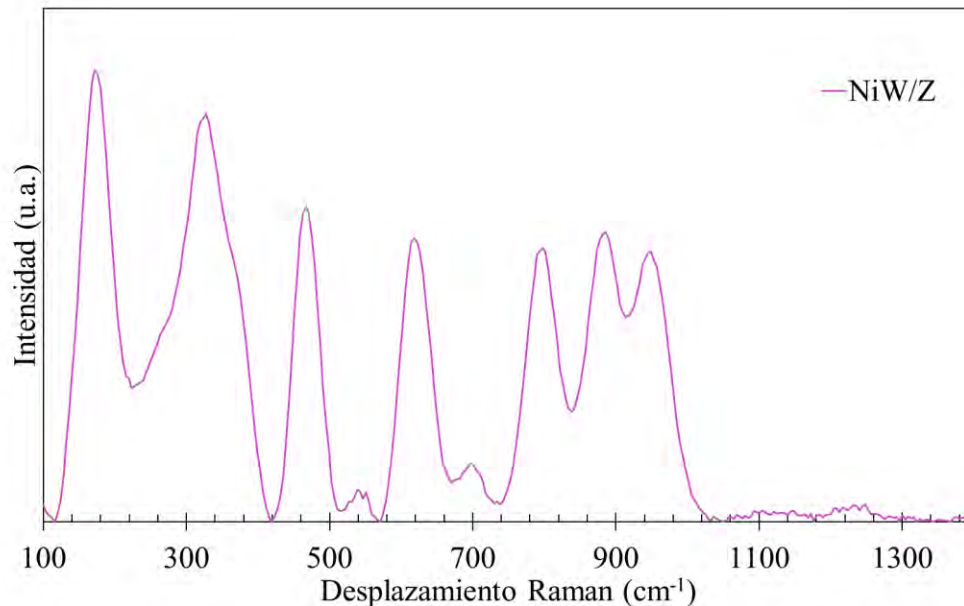


**Tabla 5.2.** Valores de energía de borde de los catalizadores NiW calculados por el método de Tauc.

Muestra NiW/	Energía de borde	$N_w$
ZT	2.75	5.69
ZT-F1	3.10	4.76
ZT-C	3.83	2.83
ZT-P	2.81	5.53
ZT-L	2.75	5.69
ZT-F2	2.88	5.35
Z	3.39	4.00
T	2.79	5.58

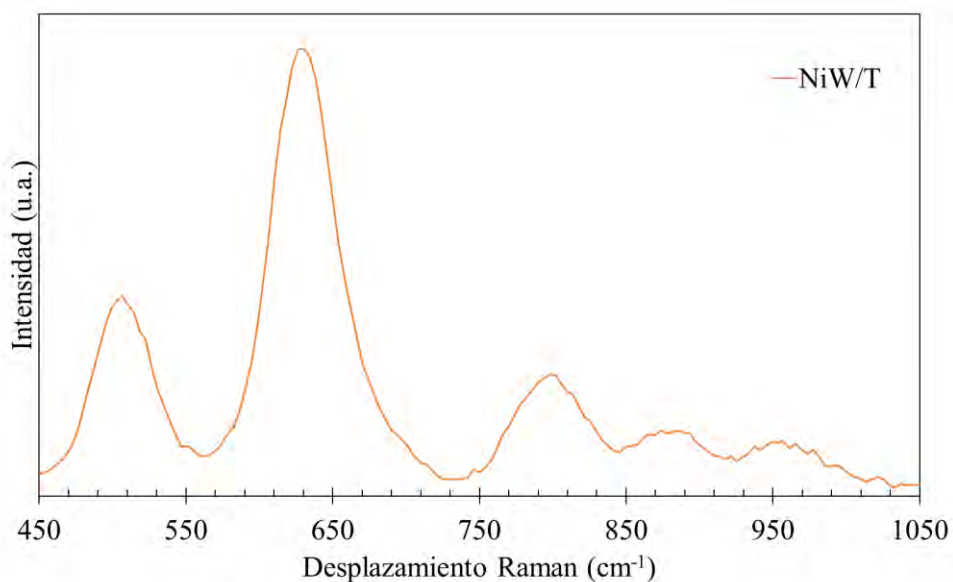
## Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de la Figura 5.3 y 5.4 corresponden a los catalizadores soportados en los óxidos individuales Z y T. Se puede observar 4 picos distintos a los registrados para los soportes en 698, 798, 890 y 949  $\text{cm}^{-1}$  los cuales pueden estar relacionados a los modos vibracionales del  $\text{W=O}$ .



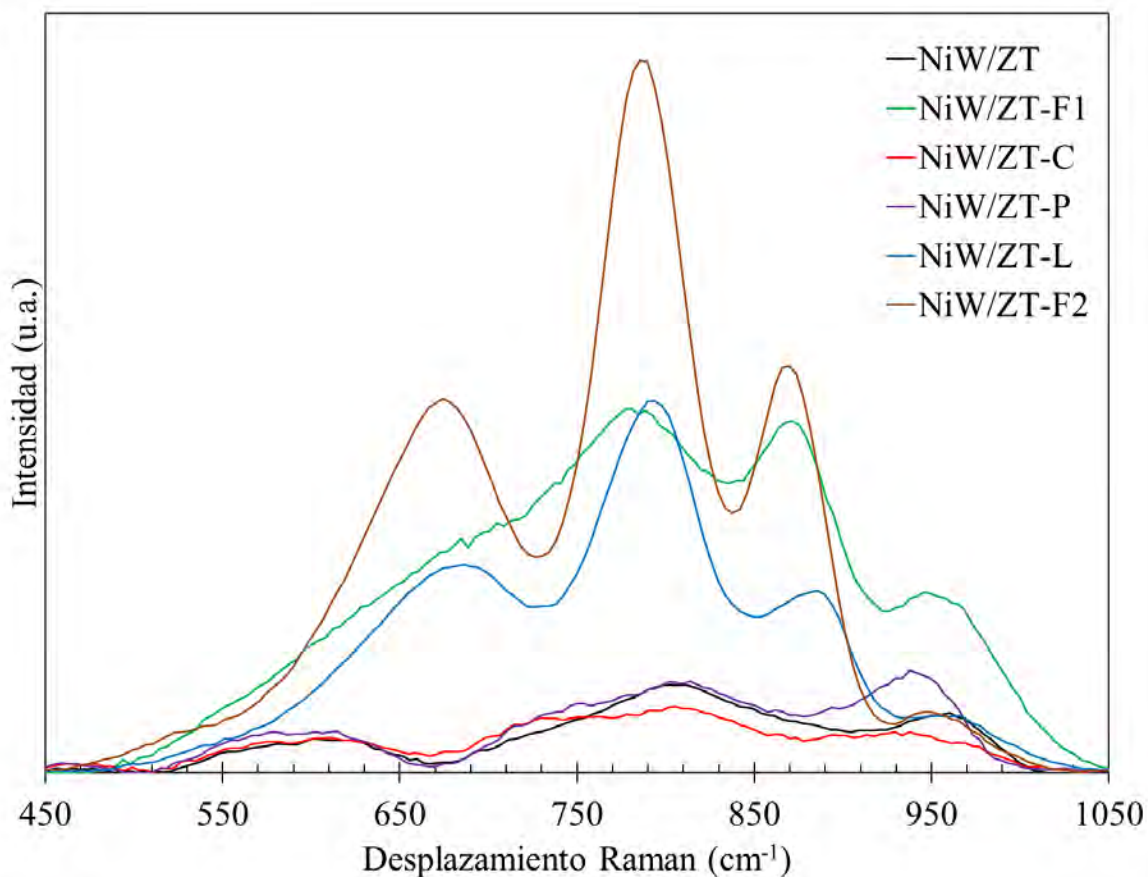
**Figura 5.3.** Espectro Raman del catalizador NiW/Z.

Los resultados para la muestra de T no muestran picos bien definidos como en el caso de la muestra Z con respecto a los modos vibracionales W=O debido a que las demás bandas vinculadas a las del soporte son de muy alta intensidad. Al hacer un acercamiento en la zona entre 500-1000  $\text{cm}^{-1}$  se pueden observar distintas bandas en 798-802, 845-917 y 925-1013  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 5.4.** Espectro Raman del catalizador NiW/T.

En la Figura 5.5 se muestran los espectros Raman para las muestras de óxidos mixtos. Se pueden observar distintas bandas en el intervalo de 500-1000  $\text{cm}^{-1}$ , estas son relacionadas al igual que en los óxidos individuales a los modos vibracionales del W=O. Aunque los espectros obtenidos para los soportes de óxidos mixtos mostraron una banda intensa entre 700 y 900  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas atribuidas al W se muestran claramente para las muestras NiW/ZT-L, NiW/ZT-F2 y en menor medida a la NiW/ZT-F1. En las muestras restantes las bandas se presentan con una menor intensidad.



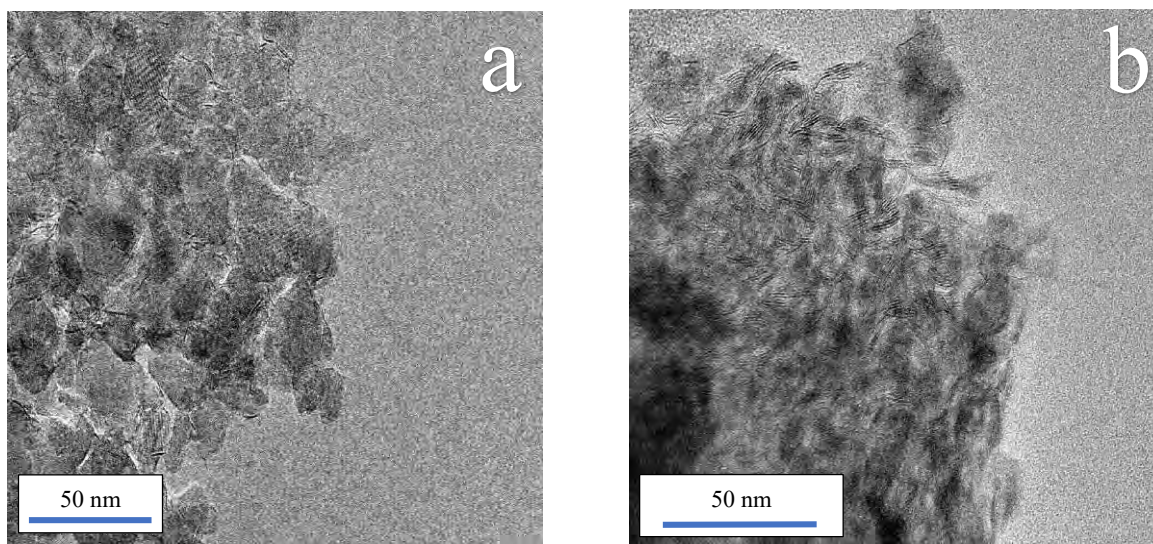
**Figura 5.5.** Espectro Raman de los catalizadores NiW soportados en óxidos mixtos.

La técnica de espectroscopía Raman ha sido utilizada para obtener indicios de la dispersión haciendo la descomposición del espectro con curvas gaussianas y obteniendo la áreas de estas se plantea la relación de especies  $(W=O + O=W=W)/W-O-W$ . Las especies con dobles enlaces fueron asignadas a especies terminales en el exterior de las nanopartículas, mientras que las de W-O-W son aquellas que están al interior de las partículas. Como puede observarse en la Figura 5.5 los espectros muestran la presencia de estos modos vibracionales con lo cual podría realizarse este análisis a futuro. Sin embargo, este cálculo está fuera de los alcances de esta tesis [3].

## TEM

Normalmente en microscopía electrónica es posible observar las especies de sulfuros con una morfología característica. Se esperaría observar líneas de color oscuro que están relacionadas con el centro de una partícula de sulfuro de W promovido. Como se discutió en la sección 2, los sulfuros de W forman estructuras tipo “sándwich” en donde el átomo central es el W y está coordinado con 4 átomos de S en cada plano adyacente. Por lo tanto, después del proceso de sulfuración se analizaron los materiales para obtener la morfología de la fase activa y con ellas llevar a cabo un cálculo estadístico de la longitud y el apilamiento promedio de las estructuras formadas.

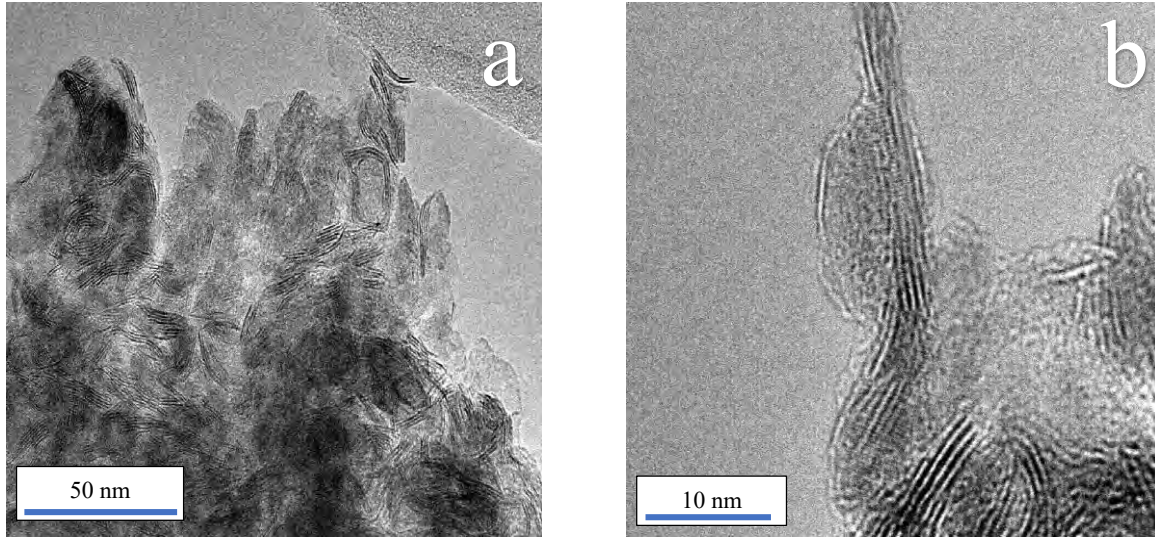
La muestra NiW/T presentó zonas con planos cristalinos y laminillas de bajo apilamiento como se muestra en la Figura 5.6 a, se observan laminillas cubriendo partes de lo que parecen ser pequeños cristales de  $\text{TiO}_2$ . En otras zonas parece ser que las laminillas cubren a partículas de menor tamaño originados posiblemente por los diversos tratamientos a los que se sometió la muestra, además se muestran laminillas con un mayor apilamiento (Figura 5.6 b).



**Figura 5.6.** Micrografías de la muestra NiW/T a) alta y b) baja magnificación.

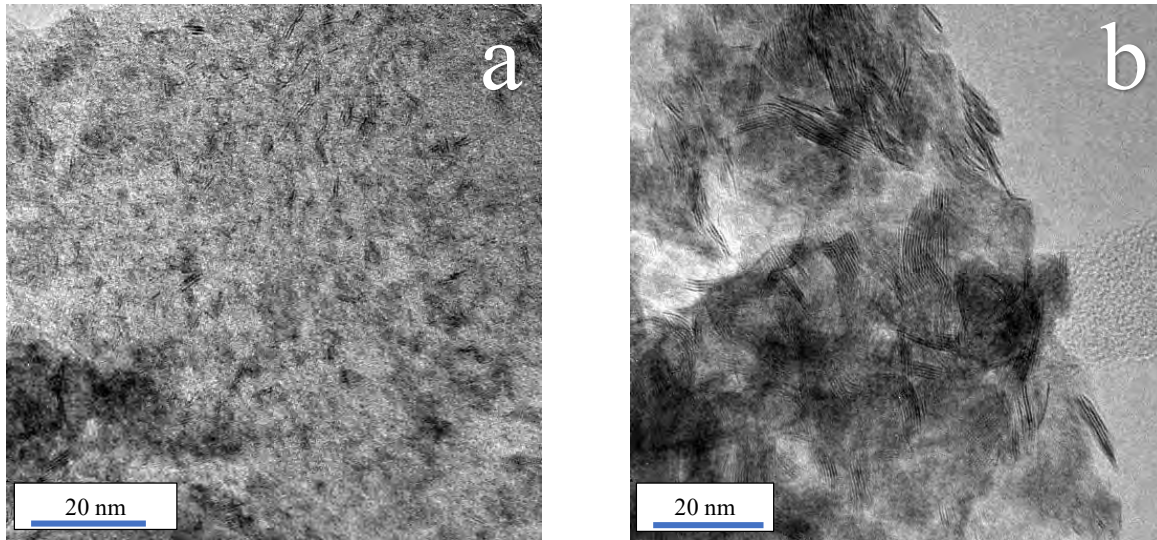
En la Figura 5.7 se muestra las micrografías del catalizador NiW/Z de a) baja y b) alta magnificación, este presenta laminillas con un porcentaje mayor de longitud que las demás

muestras, entre 3-4 nm. En general las micrografías presentan el mismo tipo de estructura de sándwich, con un apilamiento de entre 2 y 5 laminillas.



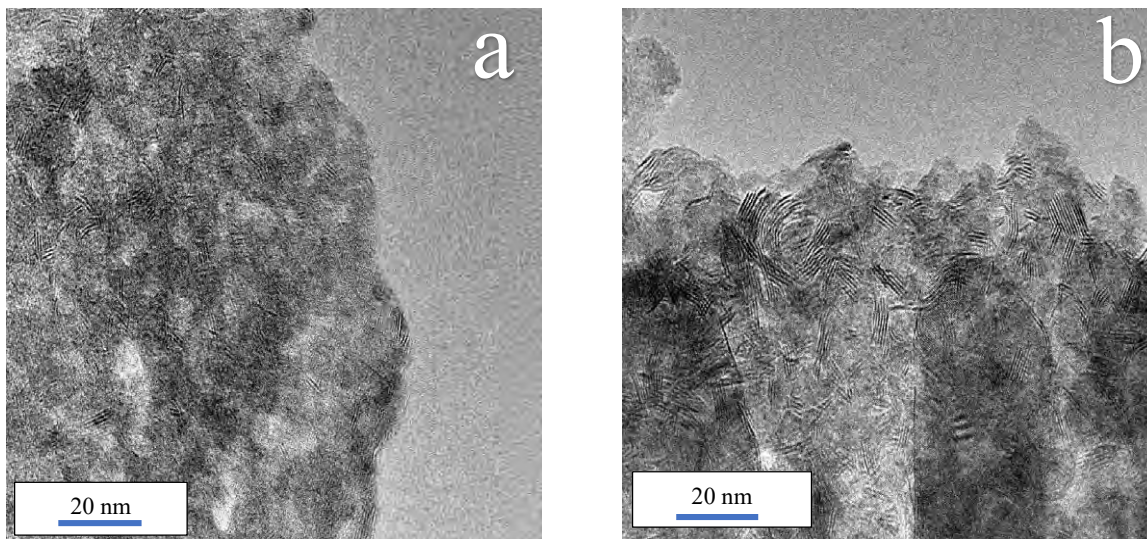
**Figura 5.7.** Micrografías de la muestra NiW/Z a a) baja y b) alta magnificación.

Se puede observar en la Figura 5.8 las micrografías del catalizador de la muestra NiW/ZT en las cuales se pueden apreciar distintas zonas; en el caso de la micrografía de la Fig. 5.7-a se muestra una buena dispersión de las laminillas y con una longitud y apilamiento menor a comparación de la zona presentada en la micrografía de la Fig. 5.7-b. Se puede observar que las laminillas de menor tamaño están situadas en la zona que parece corresponder a la solución sólida, mientras que laminillas de mayor longitud y apilamiento están soportadas en lo que aparenta ser cristales de los óxidos.



**Figura 5.8.** Micrografías para el catalizador NiW/ZT a) laminillas con bajo apilamiento y longitud, b) laminillas con alto apilamiento y longitud.

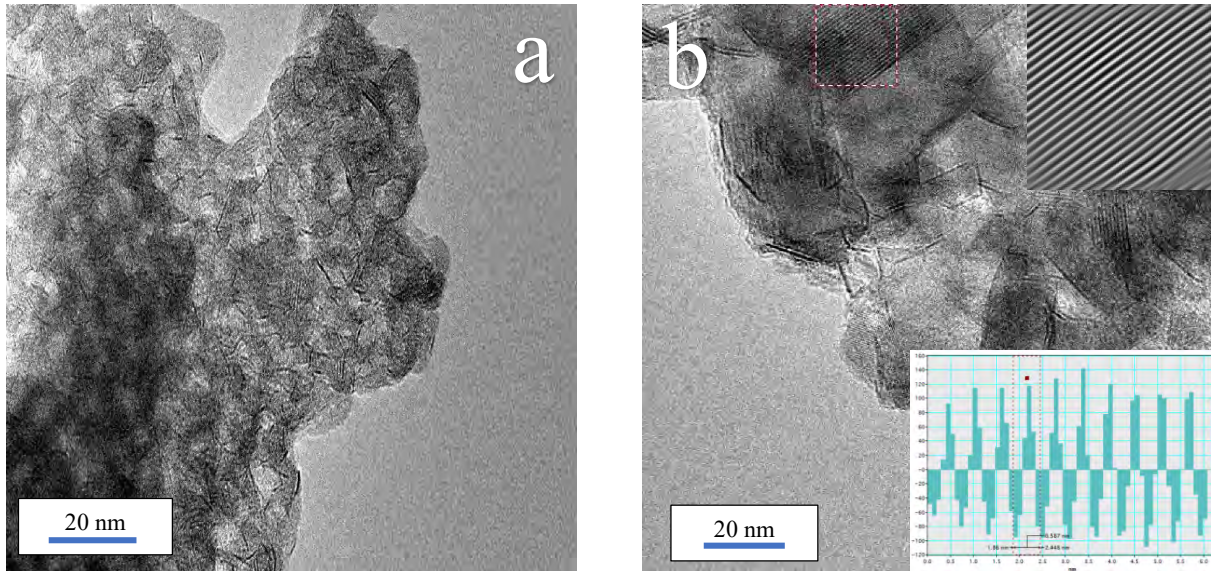
La muestra NiW/ZT-F1 presentó en su mayoría zonas con una buena distribución de laminillas (Figura 5.9.a), mientras que en otras zonas se distinguen especies con mayor grado de apilamiento (Figura 5.9.b).



**Figura 5.9.** Micrografías para el catalizador NiW/ZT-F1 en distintas zonas.

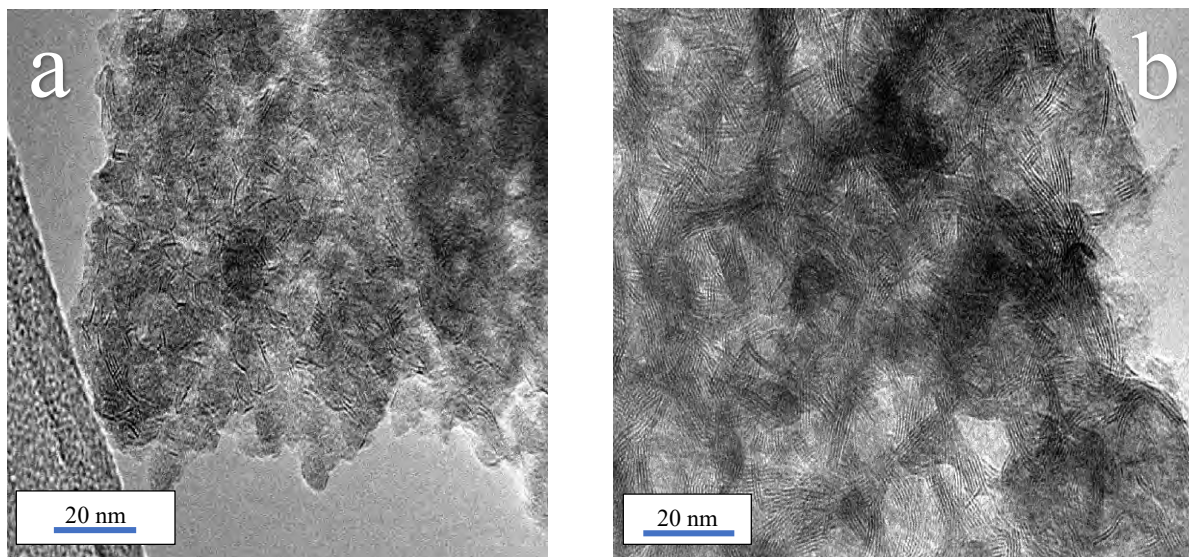
De las muestras de óxidos mixtos, la muestra NiW/ZT-C presentó zonas con una distribución de laminillas en su mayoría sin apilamiento (Figura 5.10.a), aunque en algunas zonas parecen presentarse cristales que pudieran estar relacionados con el soporte o ser de  $WO_3$  (Figura 5.10.b). Esta imagen presenta laminillas con una longitud mayor. Se puede observar claramente la presencia de planos cristalinos en el caso de la micrografía de lado izquierdo, por lo que se realizó una FFT para obtener la distancia interplanar ( $d$ ) en esas zonas. El valor obtenido para  $d$  fue de 0.587 nm que corresponde con el plano (100) de la fase monoclinica de la zirconia según la carta cristalográfica JCPDS-00-0013-0307.

En la otra micrografía (Figura 5.10.b) se presentan partículas pequeñas de  $WS_2$  posiblemente promovidas con bajo apilamiento y longitud más pequeña. Esto sugiere que este material resultó heterogéneo en su dispersión.



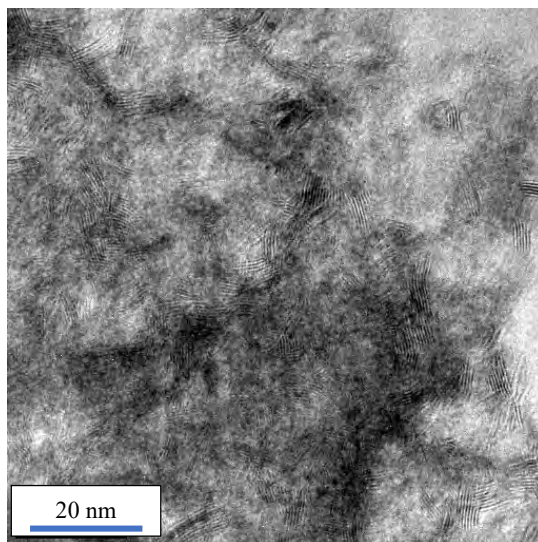
**Figura 5.10.** Micrografías del catalizador NiW/ZT-C con a) laminillas sin apilamiento y b) análisis por FFT con histograma del cálculo de distancia interplanar en zona cristalina.

La muestra NiW/ZT-P presenta el mismo fenómeno que la muestra NiW/ZT y NiW/ZT-F1, en las cuales se observan zonas con distintas morfologías de las especies sulfuradas. En la micrografía a se pueden distinguir laminillas con un apilamiento y longitud menor a comparación de la micrografía b.



**Figura 5.11.** Micrografías del catalizador NiW/ZT-P a) laminillas con bajo apilamiento y longitud, b) laminillas con alto apilamiento y longitud.

En la Figura 5.12 se muestra la micrografía para el catalizador de la muestra NiW/ZT-L. No se alcanzaron a percibir zonas cristalinas y parece ser que las laminillas están situadas en una zona homogénea, presentándose mayormente con apilamientos cercanos a 4.

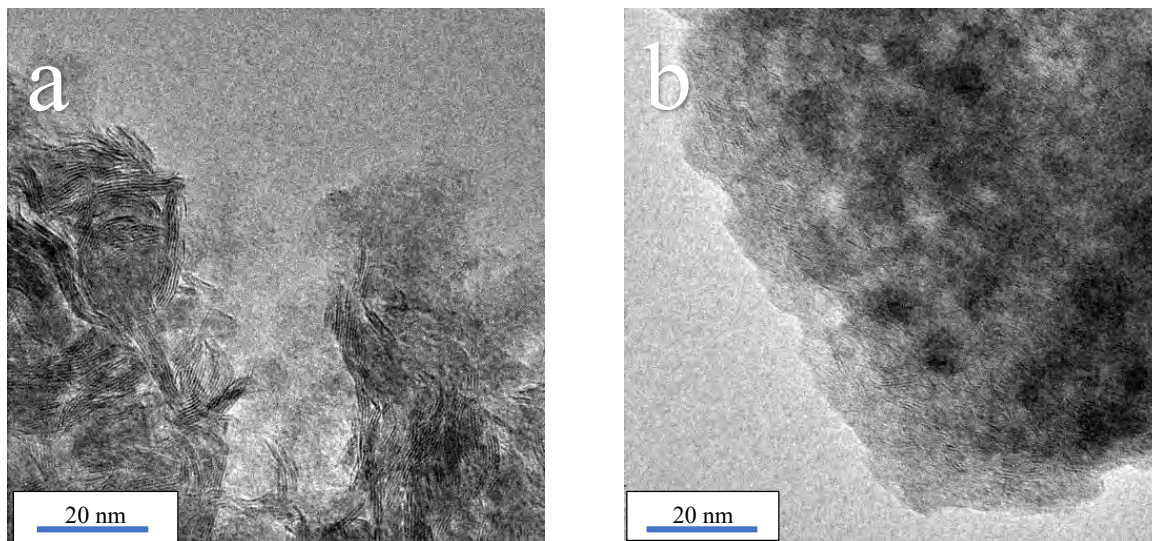


**Figura 5.12.** Micrografía del catalizador NiW/ZT-L.

Es notoria la diferencia en las especies sulfuradas para el caso del catalizador de la muestra NiW/ZT-F2. En la Figura 5.13-a se muestran aglomerados de laminillas con alto valor de



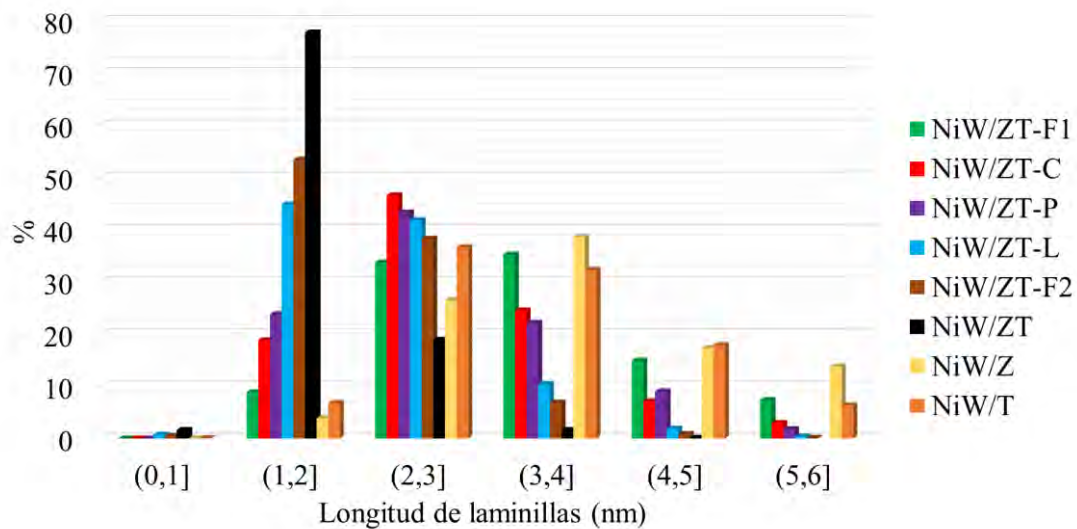
apilamiento y longitud, a comparación de la Figura 5.13.b en la cuales se presentan laminillas con bajo apilamiento y tamaño. La Figura 5.13.a presenta una estructura similar a las laminillas formadas en la muestra NiW/Z, lo cual podría deberse a la presencia de una mayor cantidad de  $ZrO_2$  en esa zona.



**Figura 5.13.** Micrografías del catalizador NiW/ZT-F2 a) laminillas con alto grado de apilamiento y longitud, b) laminillas con bajo apilamiento y longitud.

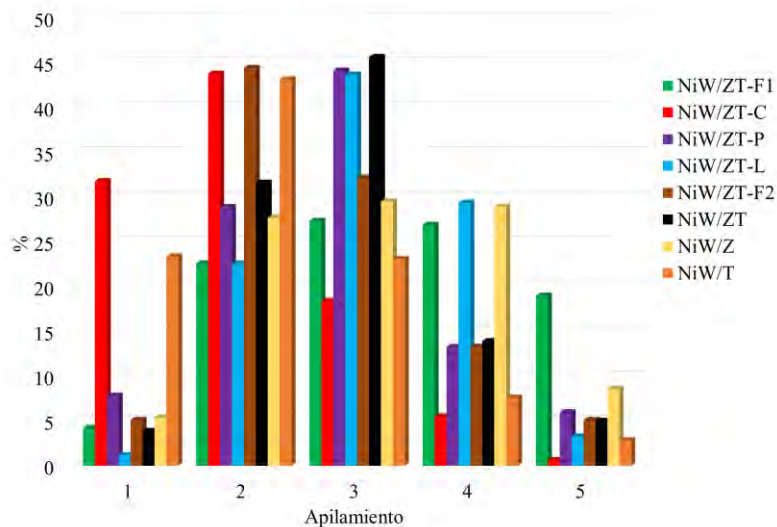
Las micrografías muestran que los óxidos mixtos presentan distintas zonas en las cuales las laminillas cambian de estructura. Estos cambios de estructura pueden estar originados por los tratamientos en los cuales se sometieron las muestras. El tratamiento térmico durante el proceso de impregnación podría llegar a modificar la estructura de los soportes, lo cual se llegó a observar para algunas muestras de óxidos mixtos. También el ambiente reductor y la alta temperatura durante el proceso de sulfuración pudieron contribuir a modificar la estructura de los materiales.

En la Figura 5.14 y 5.15 se presentan los histogramas de longitud y apilamiento respectivamente. Se puede observar que la muestra NiW/ZT presentó el mayor porcentaje para longitudes de laminillas dentro del intervalo (1,2]. La muestra NiW/ZT-F1 presenta mayor porcentaje de laminillas de longitud mayores que las otras muestras. Los óxidos puros presentan tamaños de longitud mayores a comparación de las muestras de óxidos mixtos.



**Figura 5.14.** Histograma de longitud de laminillas de los catalizadores.

En el histograma de apilamiento se puede observar que la muestra NiW/ZT-C y NiW/T presentan en su mayoría un mayor porcentaje en laminillas con apilamiento de 1 y 2. Se puede observar que el apilamiento de la muestra NiW/Z a comparación de las demás muestras es alto. En general el mayor porcentaje de apilamiento de las muestras de óxidos mixtos se encuentra entre 2-3.



**Figura 5.15.** Histograma de apilamiento de las laminillas de los catalizadores.

Los resultados promedio de longitud y apilamiento para las muestras se muestran en la Tabla 5.3. El mínimo valor promedio de longitud fue de 1.7 nm que corresponde a la muestra NiW/ZT, y en el caso del apilamiento el valor promedio menor se obtuvo para las muestras

NiW/ZT-L y NiW/T. Los valores con mayor longitud y apilamiento fueron de 3.6 (muestra NiW/Z) y 3.5 (muestra NiW/ZT-C), respectivamente.

**Tabla 5.3.** Datos promedios de longitud y apilamiento de laminillas.

Muestra NiW/	Longitud (nm)	Apilamiento
ZT-F1	3.3	3.3
ZT-C	2.8	3.5
ZT-P	2.7	2.9
ZT-L	2.2	2.2
ZT-F2	2.1	2.7
ZT	1.7	2.8
Z	3.6	3.1
T	3.3	2.2

Los valores obtenidos por el análisis estadístico de las laminillas podrían relacionarse con la actividad catalítica para reacciones de HDS como se ha mostrado en la literatura. Un alto apilamiento podría llevar a cabo reacciones por la ruta DDS debido a la presencia de más sitios en los planos de borde, mientras que un apilamiento y longitud menor podrían llevar a cabo reacciones de hidrogenación-hidrodesulfuración como se comentó en la sección 2. En base a esto la muestra NiW/ZT-C debería presentar una mayor selectividad hacia la ruta DDS mientras que la muestra NiW/T una mayor cantidad de sitios en planos de margen.

De acuerdo con el estudio presentado por Díaz de León es posible calcular el número de átomos de W presentes en las laminillas utilizando la siguiente serie de ecuaciones. En principio se calcula el número de enlaces  $n$  mediante la longitud promedio calculada en el análisis estadístico de las laminillas  $\bar{L}$  y la distancia de enlace entre cada átomo W  $d_{w-w}$ , como se muestra en la Ecuación 5.1. Utilizando la Ecuación 5.2 y 5.3 se calcula el número de átomos presentes en la laminilla ( $W_t$ ) y en los bordes ( $W_e$ ), estos valores se presentan en la Tabla 5.4 [4].

Ecuación 5.1 
$$n = \frac{\bar{L}}{2d_{w-w}}$$

Ecuación 5.2 
$$W_t = 3n^2 + 3n + 1$$

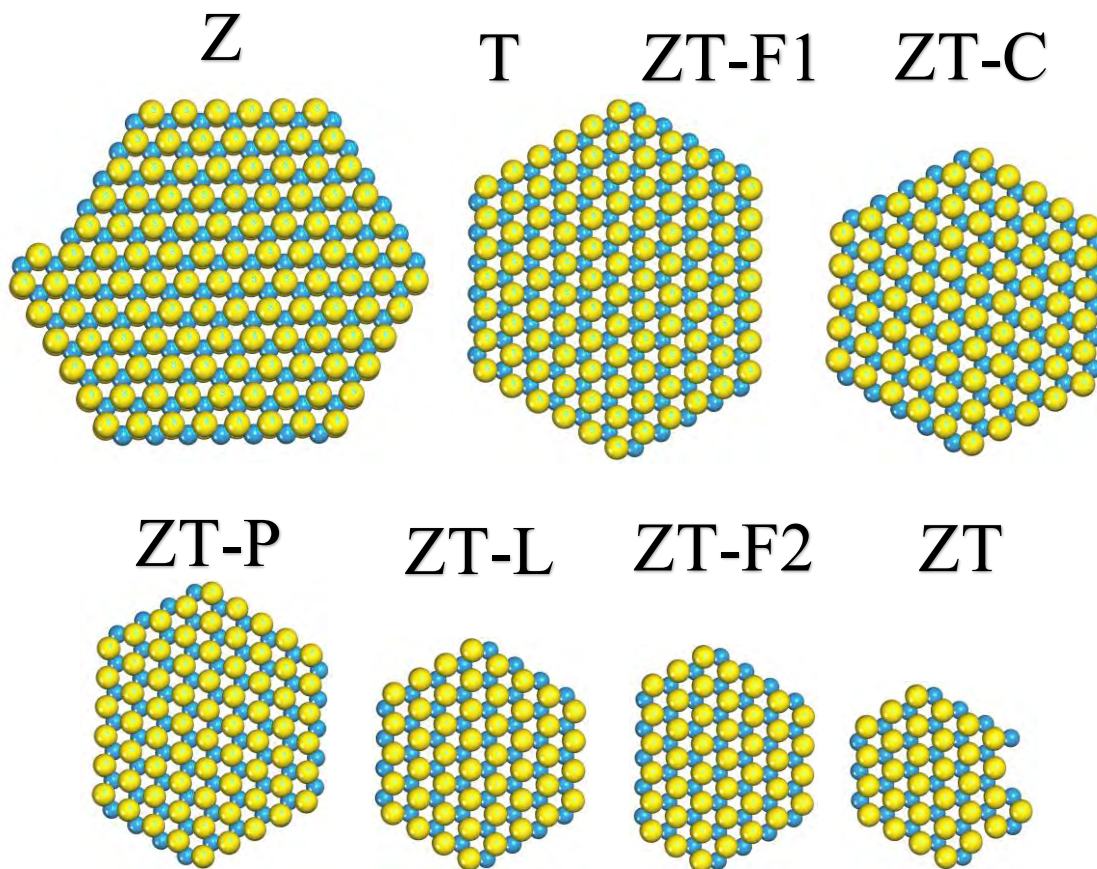
Ecuación 5.3

$$W_e = 6n$$

**Tabla 5.4.** Número de átomos de W totales y en el borde presentes en las laminillas de los catalizadores NiW/x.

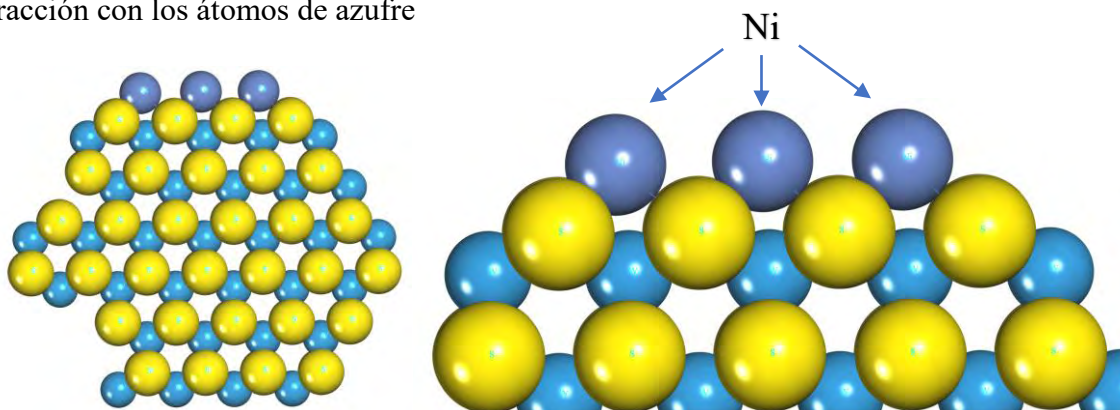
Catalizador NiW/	$W_t$	$W_e$
ZT-F1	98	31
ZT-C	73	27
ZT-P	69	26
ZT-L	48	21
ZT-F2	44	20
ZT	31	16
Z	115	34
T	98	31

Mediante los valores calculados de  $W_t$  se realizaron representaciones esquemáticas de las laminillas (Figura 5.16) donde puede observarse, por ejemplo, la laminilla de mayor tamaño que contiene 115 átomos totales de W la cual corresponde con la longitud promedio de laminillas de  $WS_2$  sobre la superficie del soporte de Z. Igualmente se puede apreciar la laminilla con 31 átomos totales de W relacionada con la muestra S en la cual se obtuvo el menor valor de longitud promedio de laminillas de  $WS_2$ .



**Figura 5.16.** Estructuras de laminillas de WS<sub>2</sub> en base al número de átomos de W totales en las laminillas de los catalizadores NiW/x.

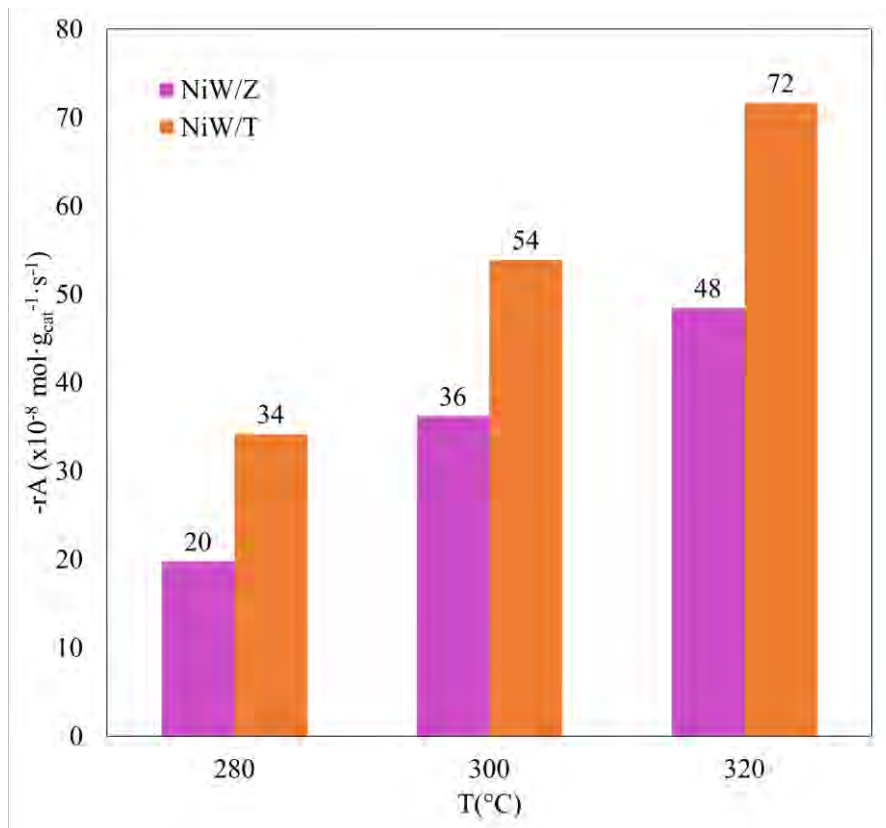
En la Figura 5.17 se muestra una representación de la estructura de la laminilla con la interacción del Ni como promotor, se esperaría que este se situara en los extremos de las laminillas con interacción con los átomos de azufre



**Figura 5.17.** Interacción de Ni en las laminillas de WS<sub>2</sub>.

## Evaluación de Actividad Catalítica

En la Figura 5.18 y 5.19 se muestran los resultados de actividad catalítica obtenidos mediante la reacción de HDS del 3MT a distintas temperaturas. En el capítulo 3 se presenta una descripción del análisis de datos por cromatografía de gases.

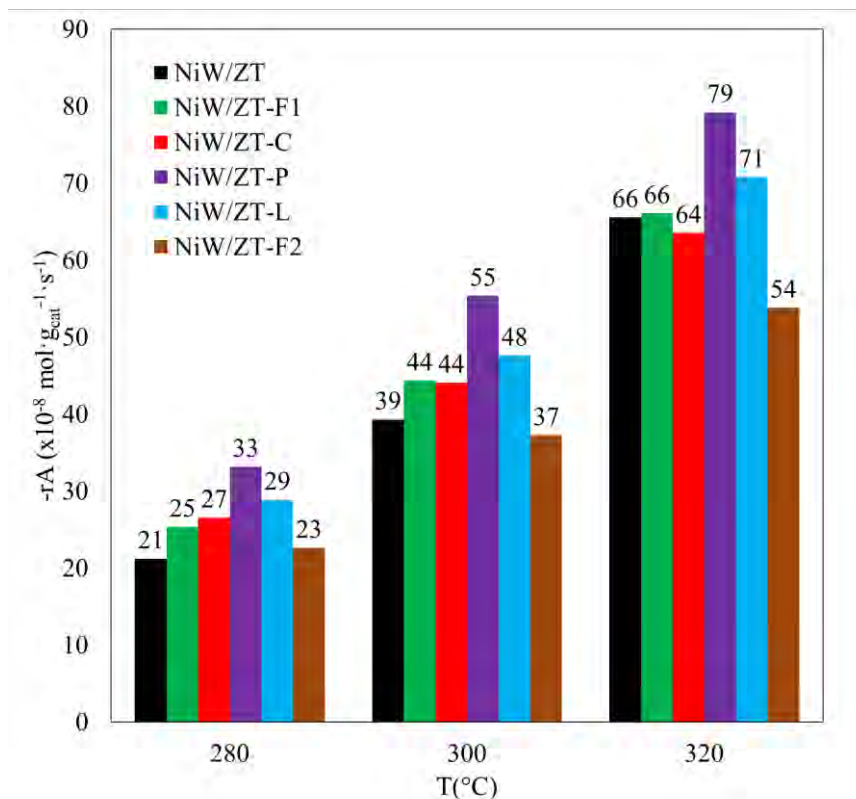


**Figura 5.18.** Actividad catalítica obtenida para distintas temperaturas de reacción de HDS del 3MT para los catalizadores NiW/Z y NiW/T.

Podemos observar en la Figura 5.18 una mayor actividad de HDS del 3MT para el catalizador NiW/T en las tres temperaturas utilizadas durante la reacción; el incremento de actividad a comparación de la muestra NiW/Z es aproximadamente un tercio mayor en las tres temperaturas utilizadas.

Los resultados estadísticos que se muestran en la Tabla 5.3 muestran que el material NiW/T presenta una longitud y apilamiento promedio de 3.3 y 2.2, respectivamente. Para el catalizador

NiW/Z se obtuvo un valor de longitud promedio y apilamiento de 3.6 y 3.1, respectivamente. La muestra NiW/Z corresponde con el valor más bajo de actividad de los materiales y podría estar relacionado por presentar un mayor tamaño de laminillas.



**Figura 5.19.** Actividad catalítica obtenida para distintas temperaturas de reacción de HDS del 3MT para los catalizadores NiW soportados en óxidos mixtos.

En el caso de los catalizadores soportados en óxidos mixtos se registró la mayor actividad para las muestras NiW/ZT-P y NiW/ZT-L. Las muestras NiW/ZT-F1 y NiW/ZT-C presentan una mayor actividad para las temperaturas 280 y 300 °C que la muestra NiW/ZT, aunque para la temperatura de 320 °C los valores de actividad son similares. La muestra NiW/ZT-F2 presentó los menores valores de actividad.

Los soportes de los catalizadores NiW/ZT-P y NiW/ZT-L no presentaron zonas cristalinas en las micrografías como se discutió en el capítulo 4. Por la tanto, podría existir una conexión entre la homogeneidad de los soportes en fase óxido y la obtención de una mayor actividad catalítica. Esto debido a que se podría obtener una mejor dispersión de las especies en su fase activa. Sin

embargo, los resultados por TEM del catalizador NiW/ZT-P muestran zonas con una estructura de laminillas distinta, mientras que el material NiW/ZT-L se distingue por su homogeneidad la cual se logra apreciar en las micrografías presentadas anteriormente.

A pesar de que el material NiW/ZT-P no presentó una estructura de laminillas similar en las micrografías obtenidas por TEM, se obtuvo el mayor valor de actividad para este material. No se podría relacionar directamente el tamaño de laminillas y su apilamiento con la actividad catalítica debido a la diferencia en la estructura de laminillas que se observó. Sin embargo, comparando las muestras donde se presentó una mayor similitud en las estructuras formadas y en los soportes, las cuales fueron NiW/ZT-L y NiW/Z, se tiene una diferencia de actividad de aproximadamente el doble. Esta diferencia puede atribuirse al menor tamaño y apilamiento que se obtuvo para la muestra NiW/ZT-L (Tabla 5.3).

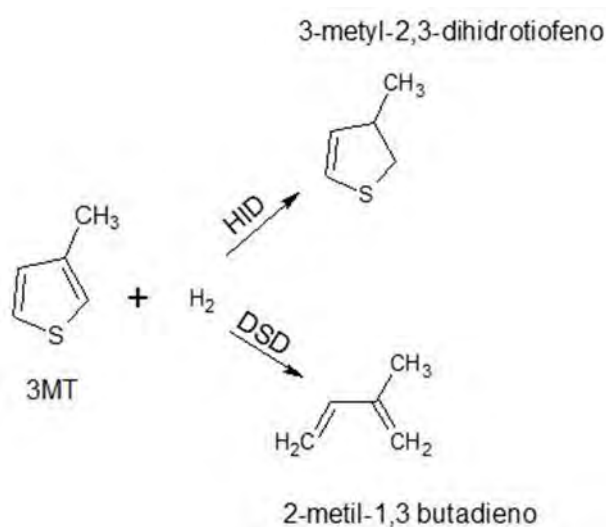
El uso de surfactantes modificó las propiedades de los soportes y los catalizadores como se había esperado desde un principio. Aunque se obtuvo una mayor actividad al adicionar un surfactante en el método de síntesis de los materiales, se puede observar lo contrario en el caso del material NiW/ZT-F2 donde se obtuvo una menor actividad comparada con el material de referencia NiW/ZT. Esto podría estar relacionada con la estructura del óxido de la muestra ZT-F2, ya que esta presentó una porosidad mayor que en los otros materiales, por lo tanto, podría presentar cierta inestabilidad dadas las condiciones de reacción que se utilizaron y presentar fenómenos de sinterización.

Se esperaba que el material NiW/ZT-C presentara un valor distinto de actividad debido a la presencia de distintas fases segregadas de cristales las cuales se lograron observar en los análisis realizados para los soportes en TEM y UV-VIS DRS. Sin embargo, este material presentó valores similares durante la reacción que el material de referencia NiW/ZT. Se puede observar en los resultados de TEM la presencia de fases cristalinas mientras que en algunas zonas se muestra la presencia de laminillas dispersadas de baja longitud y apilamiento, mostrando una buena dispersión. Los análisis de UV-VIS DRS podrían mostrar en general la contribución de las especies tetraédricas ocasionadas por la segregación de fases cristalinas del  $ZrO_2$  como se mostró en el análisis por TEM de los soportes. Por tal motivo, podría no distinguirse la banda intermedia característica de los óxidos mixtos ni la presencia de especies octaédricas. También, la presencia



notoria de fases cristalinas de  $ZrO_2$  sugiere que las zonas donde se presenta la interacción entre ambos óxidos tiene un mayor contenido de Ti.

De acuerdo con el esquema de la reacción de HDS del 3MT (Figura 5.20) dos rutas pueden generarse: una desulfuración directa (DDS) hacia el 2-metil-1,3-butadieno y una hidrogenación (HID) hacia el 3-metil-2,3-dihidrotiofeno. Los porcentajes de productos relacionados con la DDS se calcularon y se obtuvo el mayor para la muestra NiW/T con un porcentaje de 96.2% y el menor para el catalizador NiW/ZT-F2 con 82.9%. Para las muestras que presentaron mayor actividad catalítica, las cuales son NiW/ZT-P y NiW/ZT-L se obtuvieron porcentajes de 89.6 y 85.7, respectivamente.



**Figura 5.20.** Mecanismo de reacción de HDS del 3MT.

En la Tabla 5.5 se muestran los porcentajes de productos calculados para los catalizadores a una temperatura de  $280^\circ C$  durante la reacción de HDS del 3MT. Como puede observarse la mayoría de los catalizadores presentaron similar porcentaje de producción de isopreno. El mayor valor (21.6 %) se obtuvo para los materiales NiW/Z y NiW/T, un valor próximo se presentó para el material S (21.3 %). El menor valor porcentaje se presentó para el material NiW/ZT-F1 con 18.9 %. El mayor porcentaje de 1ra hidrogenación se obtuvo para el material NiW/ZT-P, mientras que la menor cantidad de este tipo de productos se obtuvo para el catalizador NiW/ZT-F1. En el caso de los productos de una segunda hidrogenación el mayor valor se registró para el catalizador

NiW/ZT-F1 y el menor para el NiW /Z. Los materiales NiW/ZT-P y NiW/ZT-L que exhibieron el mayor valor de actividad catalítica presentan diferencias en la selectividad de los productos en la ruta de DDS. El material NiW/ZT-L tiene una mayor hidrogenación de olefinas mientras que el catalizador NiW/ZT-P presenta propiedades hidrogenantes menores ya que se obtuvo el mayor porcentaje de productos de primera hidrogenación.

**Tabla 5.5.** Rendimiento de la ruta de desulfuración directa a 280°C.

Catalizador NiW/	Selectividad a 280° C		
	% de Isopreno	% de productos de 1ra hidrogenación	% de productos de 2da hidrogenación
ZT	21.3	76.9	1.8
ZT-F1	18.9	67.6	13.5
ZT-C	19.7	78.2	2.2
ZT-P	19.3	78.4	2.3
ZT-L	19.4	71.6	9.0
ZT-F2	19.9	70.8	9.3
Z	21.6	77.6	0.8
T	21.6	77.3	1.1

## Conclusiones del capítulo

Los materiales NiW sintetizados usando como soportes los materiales modificados con surfactantes resultaron en general activos en la HDS de 3MT. Se puede apreciar que los materiales presentaron un alto grado de transformación de las especies óxidos en sulfuros, las micrografías mostraron homogeneidad en la síntesis especialmente en el material NiW/ZT-L.

La longitud promedio de las laminillas se centró en 2.7 nm mientras que el catalizador más activo tuvo una longitud de 2.7 nm y apilamiento promedio de 2.9. Cabe recordar que todos los materiales fueron sintetizados con la misma cantidad de W por nm<sup>2</sup> y se mantuvo la relación de Ni/(Ni+W) igual a 0.31 de manera constante. En cuanto a la actividad catalítica se demostró que los valores obtenidos eran comparables con los reportados en la literatura para este tipo de reacciones.

## Bibliografía

- [1] Díaz de León, J. N., Picquart, M., Massin, L., Vrinat, M., & de los Reyes, J. A. (2012). Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363–364, 311–321. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.07.006>
- [2] Díaz de León, J. N. (2016). Binary  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as supports of NiW catalysts for hydrocarbon sulfur removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 524–533. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.028>
- [3] Díaz de León, J. N., Antunes-García J., Alonso-Nuñez, G., Zepeda, T. A., Galvan D.H., de los Reyes, J. A., Fuentes. (2018). Support effects of NiW hydrodesulfurization catalysts from experiments and DFT calculations. *Applied Catalysis B. Environ. 2018 aceptado* <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.059>
- [4] Díaz de León, J. N., Picquart, M., Villarroel, M., Vrinat, M., Gil Lambias, F.J., Murrieta, F., de los Reyes, J. A. (2010). Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization WS<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*

# Conclusiones Generales

La evidencia mostrada por la caracterización estructural mostró diferencias significativas entre los óxidos puros y los óxidos mixtos. Los resultados de XRD mostraron que los materiales de óxidos mixtos no tienen los picos relacionados con el  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$  en ninguna de sus fases conocidas. Por el contrario, los materiales más bien resultaron amorfos. La técnica de espectroscopía Raman permitió corroborar lo anterior ya que al distinguir los modos vibracionales de los óxidos individuales, estos no se observaron en los espectros de los materiales de binarios. Mediante la espectroscopía de reflectancia difusa UV-VIS se logró observar una banda intermedia entre las bandas de los óxidos individuales, las cuales concuerdan con la literatura debido a la formación de un óxido mixto.

El análisis BET permitió obtener los valores de propiedades texturales de los materiales, los cuales presentaron características adecuadas para ser utilizados como catalizadores de HDS. En comparación con los óxidos individuales, para los óxidos mixtos se registró un aumento notable en las propiedades texturales de manera general lo cual coincide con lo reportado por la literatura (área superficial, volumen y diámetro de poro).

Los resultados del análisis químico obtenido por ICP-OES permitieron corroborar que los óxidos mixtos  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  preparados mediante el método sol-gel se prepararon con una relación equimolar. Los resultados de fisisorción de  $\text{N}_2$  indicaron que los materiales en los cuales se adicionó un surfactante durante la síntesis resultaron con una modificación clara en estructura porosa. Una evidencia de esto, fue la presencia de distintos tipos de isothermas y distribuciones de tamaños de poro.

Las micrografías obtenidas por TEM de los soportes mostraron la ausencia de una estructura ordenada del tipo MCM o SBA que es normalmente producida con el uso de surfactantes. Asimismo, a diferencia de lo reportado con respecto a materiales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , en estos materiales binarios de  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  no se observó la formación de nanoestructuras del tipo de varillas o bastones obtenidas usando el mismo método de síntesis por sol-gel suave asistido por surfactantes. Sin embargo, la mayor homogeneidad mostrada en las muestras fue detectada en aquellas en las que se utilizaron surfactantes de tipo tribloque.

La excepción fueron las muestras ZT y ZT-C que presentaron algunas zonas con planos cristalinos observados en las micrografías de TEM. Estas pudieron ser asociados a fases segregadas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  a través del análisis de sus distancias interplanares. Cabe mencionar que las zonas normalmente detectadas se encuentran entre los 2 y 4 nanómetros cuadrados de área lo cual soporta lo encontrado en los análisis de XRD (espectros amorfos).

En cuanto a los catalizadores NiW sintetizados por el método de llenado de poro, el análisis químico obtenido por ICP-OES mostró que se mantuvo constante la relación atómica propuesta para la impregnación de los metales.

El efecto del soporte mixto, así como la modificación aportada por la presencia de un surfactante durante la síntesis se vio reflejada en las propiedades electrónicas de los materiales. Los resultados de UV-VIS DRS de los catalizadores en su estado óxido permitieron observar la presencia de especies octaédricas de  $\text{WO}_x$  así como de  $\text{NiO}_x$  que son las que normalmente se desean en los catalizadores ya que estas han sido relacionadas con la fase activa no estequiométrica NiWS. Asimismo, se obtuvieron las energías de borde correspondientes a las especies de  $\text{WO}_x$  y a su vez con esto se obtuvo una idea clara de la dispersión en cada catalizador. Al calcular la cantidad de próximos vecinos de W se observó que los sistemas catalíticos tienen una combinación de especies tungstato superficiales poliméricas, monoméricas y de media talla cercanas a la reportada para la  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . En la espectroscopía Raman se lograron observar los modos vibracionales relacionados con las estructuras formadas del W en los materiales. No obstante, el análisis de los modos vibracionales específicos del sistema  $\text{NiWO}_x$  se encuentra fuera del alcance de esta tesis de licenciatura.

La microcopia electrónica de transmisión de los catalizadores en estado sulfuro permitió realizar un análisis estadístico con respecto a la longitud y apilamiento de las laminillas. La diferencia en los tamaños y apilamiento es consecuencia de las distintas estructuras que se presentaron para los materiales de óxidos mixtos. El material NiW/Z obtuvo el mayor valor de longitud de laminillas con 3.6 nm, mientras que el menor tamaño de laminillas lo presentó el catalizador NiW/ZT con 1.7 nm. En relación al apilamiento, el valor máximo se registró para el material NiW/ZT-C (3.5) y el menor para los materiales NiW/T y NiW/ZT-L con un apilamiento promedio de laminillas de 2.2.

Además, se pudo observar que los procesos térmicos de sulfuración resultaron en la observación de algunas fases segregadas correspondientes con la  $TiO_2$  y la  $ZrO_2$ . Con base en lo anterior, se propuso que los soportes ZT-F1 y ZT-F2 resultaron inestables térmicamente. Mientras que los materiales NiW/Z, NiW/ZT-P y NiW/ZT-L resultaron con la mayor homogeneidad de la serie de catalizadores. Cabe mencionar que estos últimos materiales resultaron con el mejor comportamiento catalítico. Sin embargo, de entre ellos sobresale el comportamiento catalítico del sistema NiW/ZT-P que presentó las propiedades hidrogenantes más adecuadas de toda la serie.

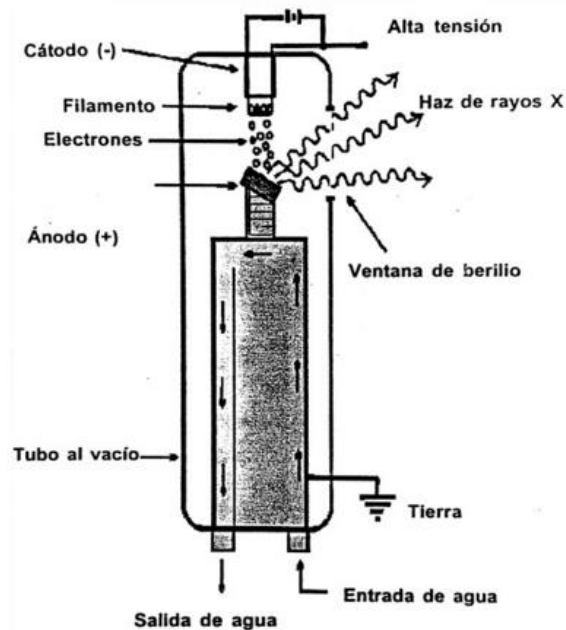
# Anexo 1 – Técnicas de caracterización.

## ICP-OES

La espectroscopia de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo, conocida como *ICP-OES* (por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis elemental. Esta sirve para determinar y cuantificar los elementos que se encuentra en una muestra de una manera sencilla y rápida. La técnica consiste en pasar la muestra a través de un plasma donde los átomos y iones de la muestra son excitados generando radiación electromagnética. Las radiaciones emitidas son procesadas por un sistema óptico el cual identifica a cada elemento en relación con su longitud de onda, así mismo, un detector mide la intensidad de las señales para calcular su concentración [1].

## XRD

Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitud de onda desde 0.01 nm a 10 nm. El dispositivo donde se generan los rayos X es un tubo de vidrio al vacío el cual contiene un electrodo positivo (ánodo) y un electrodo negativo (cátodo) donde se encuentra un filamento de tungsteno. El proceso consiste en la aceleración de electrones generados al aplicar un voltaje entre 30,000 y 40,000 voltios, los cuales viajan por el filamento de tungsteno y chocan contra un material metálico (generalmente cobre). Los electrones que chocan contra el material metálico convierten su energía en fotones de rayos X, los cuales salen por una ventana de berilio. En la Figura A1.1 se muestra un tubo de rayos X. En un difractómetro de rayos X se hace incidir un haz de rayos X sobre una muestra, la cual está colocada sobre una superficie plana. El patrón de difracción es generado al variar el ángulo de incidencia de los rayos, mientras que un detector es colocado de manera que registre la intensidad de los rayos que son difractados en un mismo ángulo [2,3].



**Figura A1.1.** Tubo de rayos X utilizado para análisis de películas delgadas [2].

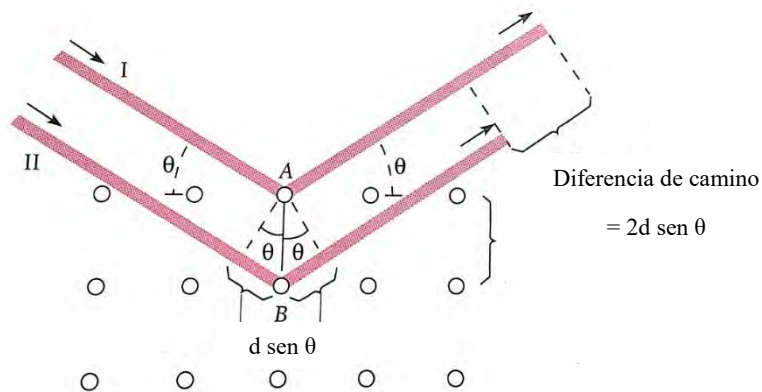
Un haz monocromático de rayos X que se incide en un cristal será difractado en todas direcciones dentro de él. Debido a el arreglo ordenado de los átomos en un cristal, las ondas difractadas interfieren constructivamente o destructivamente en ciertas direcciones. El arreglo en un cristal puede pensarse como una familia de planos paralelos los cuales están separados por una distancia interatómica característica  $d$ , estos planos se conocen como planos de Bragg. En la Figura A1.2 un haz que contiene rayos X de longitud de onda  $\lambda$  incide sobre la familia de planos de Bragg en un ángulo  $\theta$ , donde  $d$  es la distancia interplanar. Las ondas interfieren constructivamente sólo cuando los rayos difractados son paralelos (I y II) y sus caminos difieren en  $n\lambda$ . La primera condición para que suceda una interferencia constructiva es que el ángulo de incidencia sea igual al ángulo de difracción. La segunda condición es que

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad \text{para } n=1,2,3\dots$$

ya que el rayo II viaja una distancia  $2d \sin \theta$  más lejos que el rayo I. El entero  $n$  es el orden del rayo difractado. Mediante esta expresión se puede relacionar la longitud de onda de los rayos X y



la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es destructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad [13].



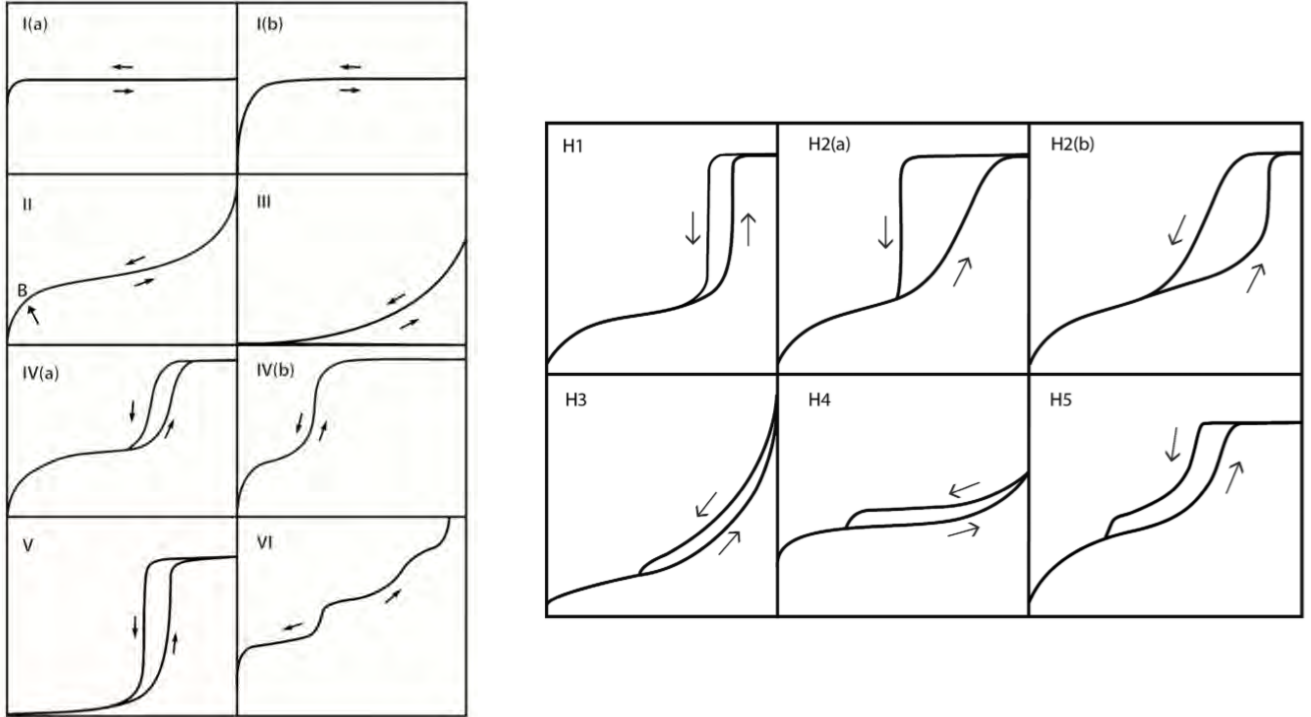
**Figura A1.2.** Difracción de rayos X por ley de Bragg [3].

### Fisorción de $N_2$

El fenómeno de adsorción consiste en la adhesión de átomos y moléculas de un gas o líquido sobre una superficie. El proceso de adsorción requiere de dos componentes, el adsorbente y el adsorbato. El adsorbente es la sustancia que se encuentra en la superficie y el adsorbato la sustancia que se adhiere a esta. La atracción entre el adsorbente y adsorbato puede ser originada por fuerzas de Van der Waals o enlaces químicos, estos dos tipos pueden clasificarse como fisorción y quimisorción, respectivamente [4-6].

Se conoce como fisorción al fenómeno de adsorción de un fluido sobre una superficie en el cual las fuerzas que interactúan entre los átomos de las sustancias no involucran transferencia o compartimiento de electrones. La fisorción de  $N_2$  es una técnica que consiste en la adsorción y desorción de  $N_2$  en un sólido, donde el cambio del volumen adsorbido con respecto a la presión relativa del gas proporciona un ciclo que se conoce como isoterma de adsorción-desorción. Mediante esta técnica los materiales pueden caracterizarse utilizando distintos métodos para calcular su área superficial, volumen y tamaño de poro. Este fenómeno no afecta las características electrónicas y geométricas de la superficie [4-6].

Una isoterma de adsorción permite conocer la relación entre la cantidad de gas adsorbido y la presión a una temperatura constante. En la Figura A1.3 se muestran los tipos de isotermas de fisisorción según la clasificación de la IUPAC y la clasificación de sus ciclos de histéresis.



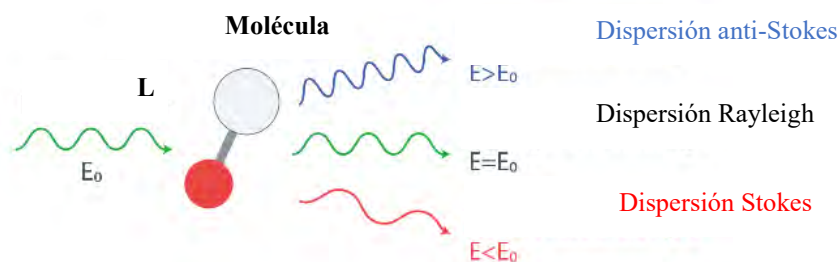
**Figura A1.3.** Clasificación de tipos de isotermas de fisisorción y ciclos de histéresis según la IUPAC[3].

## Espectroscopia Raman

La técnica de espectroscopia Raman se utiliza para obtener información acerca del modo vibracional y estructura cristalina de un material. Esta técnica consiste en irradiar un haz de luz monocromático (e.g. un láser) a una muestra y detectar la cantidad que es reflejada. Al graficar la intensidad y frecuencia de luz reflejada es posible determinar distintas sustancias y su estructura cristalina [7,8].

El principio general de la espectroscopia Raman se basa en el fenómeno de dispersión. La dispersión de luz a través de la materia ocurre de forma elástica o inelástica. Cuando no ocurre cambio en la energía, la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la fuente y a esto se conoce como dispersión elástica o dispersión Rayleigh. La dispersión inelástica o dispersión Raman implica un cambio de energía, ambos fenómenos se ilustran en la Figura A1.4. Existen dos tipos

de dispersión Raman conocidos como Stokes y anti-Stokes. Cuando la luz dispersada tiene mayor energía que la incidente, se conoce como anti-Stokes y en el caso de que la energía sea menor la dispersión se llama Stokes [7,8].



**Figura A1.4.** Dispersión de luz tipo Rayleigh y Raman sobre una molécula [8].

El cambio de energía Stokes está relacionado con los niveles vibracionales en el estado electrónico basal de una molécula, por lo tanto, en un espectro Raman se pueden identificar distintos grupos funcionales asociándolos con las distintas frecuencias correspondientes a sus modos vibracionales. En espectrofotómetros Raman se utiliza una laser como fuente de luz y se irradia sobre una muestra, el espectro Raman es generado a partir de la cantidad de luz dispersada inelásticamente y esta es detectada por una cámara CCD [7,8].

### **Espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)**

La interacción de luz dentro del espectro UV (200-400 nm) y visible (400-700 nm) con distintas moléculas puede generar transiciones electrónicas. En un espectrómetro UV-vis se puede observar aquellas transiciones que ocurren dentro del espectro UV y el de luz visible en base a la absorción de luz, que también puede describirse en términos de transmitancia y reflectancia. Para observar el fenómeno de reflectancia de una muestra sólida en un espectrómetro UV-vis se suele equipar una esfera de integración [9].

La reflectancia es definida como el radio entre la radiación incidente y la reflejada. Cuando un haz de luz es reflejado debido a su interacción con la superficie de un sólido, esta puede ocurrir de forma especular o difusa. La reflectancia especular es aquella en la que el haz incidente es reflejado simétricamente con respecto a la fuente, mientras que en la reflectancia difusa la luz es reflejada en distintas direcciones. Cuando una muestra se expone a una radiación electromagnética con energía que pueda ocasionar una transición electrónica, se producirá una absorción de energía para que un electrón pueda ser promovido a un orbital con un nivel de energía

mayor. La absorción de energía provocara un cambio en la transmitancia o reflectancia. En un espectrómetro UV-vis se utiliza una esfera de integración donde el haz especular sale por la esfera sin ser detectado y únicamente la reflectancia difusa es calculada [9].

Es posible conocer las bandas características de absorción de un material al calcular el espectro de absorción mediante el espectro de reflectancia difusa utilizando la fórmula de *Kubelka-Munk*. Con la siguiente expresión se puede describir el espectro de absorción considerando superficies que no son homogéneas (e.g. polvos), donde  $R_{\infty}$  es la reflectancia difusa,  $K$  es el coeficiente de absorción y  $S$  el coeficiente de dispersión:

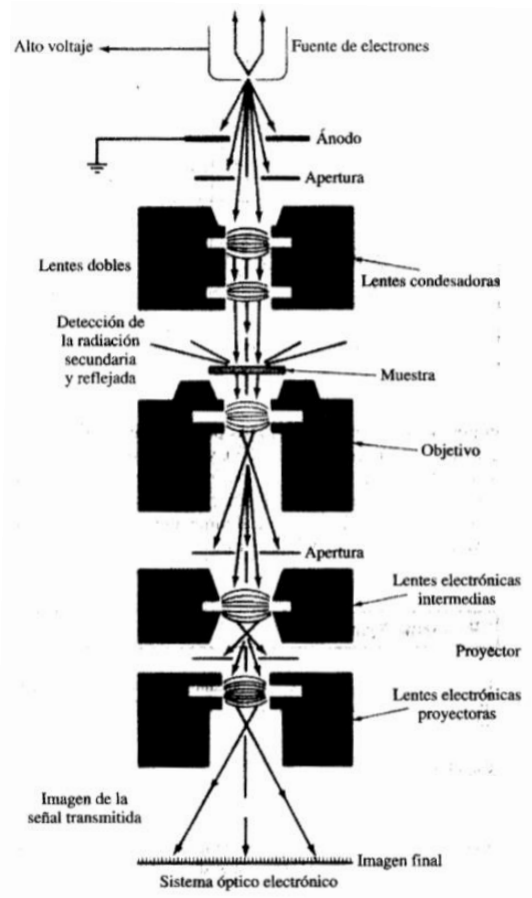
$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty})$$

[10]

## TEM

(TEM, por sus siglas en inglés)

En un microscopio electrónico de transmisión se utiliza un haz de electrones como fuente de luz ya que la longitud de onda de estas partículas a distintas energías es similar a las dimensiones atómicas. El haz de electrones atraviesa un espécimen y mediante un mecanismo de lentes es posible obtener una imagen o un patrón de difracción de la muestra. En la Figura A1.5 se muestra un esquema general del TEM [11,12].

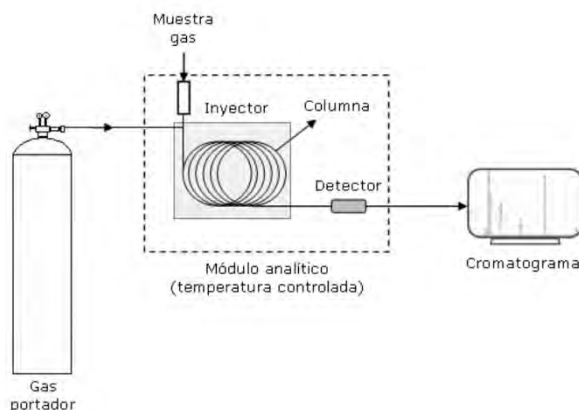


**Figura A1.5.** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión [13].

El sistema eléctrico-óptico del TEM consiste de un cañón de electrones y una serie de lentes magnéticas. El cañón de electrones produce un haz de electrones ya sea por emisión de campo, Schottky o térmica, los cuales son acelerados por un campo eléctrico. Posteriormente el haz de electrones es focalizado por lentes condensadoras, atraviesa la muestra y finalmente se produce una imagen magnificada o un patrón de difracción a partir de un sistema óptico. Una de las técnicas de caracterización más importantes en el TEM es la obtención de patrones de difracción de electrones (DPs), ya que estos permiten obtener información cristalográfica de los materiales. Mediante los patrones de difracción es posible saber si un espécimen es cristalino o amorfo, sus características cristalográficas, morfología y distribución de tamaño de grano, orientación cristalográfica, etc [11,12].

## Cromatografía de gases

La cromatografía de gases (CG) permite la identificación y cuantificación de los componentes presentes en una mezcla. El mecanismo general de este equipo involucra 4 componentes que se ilustran en la Figura A1.6: gas portador, inyector, columna y detector. En esta técnica se encuentra una fase móvil y una estacionaria. La fase móvil se compone por un gas portador, generalmente un gas inerte como helio, argón o nitrógeno, y la fase estacionaria consiste en una columna capilar o empacada. La separación de componentes en una mezcla se lleva a cabo mediante la interacción de una muestra en estado gaseoso con la fase estacionaria. La muestra en estado gaseoso se introduce a través de un inyector, donde el gas portador servirá como un acarreador para trasladar la muestra en la columna. La identificación de un componente se realiza mediante el tiempo de retención de un componente en una mezcla al pasar por una columna. Los detectores principales en cromatografía de gases son el detector de conductividad térmica (TCD) y el detector de ionización de llama (FID). El FID es un detector de alta sensibilidad para moléculas orgánicas por lo cual su uso es adecuado para el análisis de hidrocarburos [14-17].

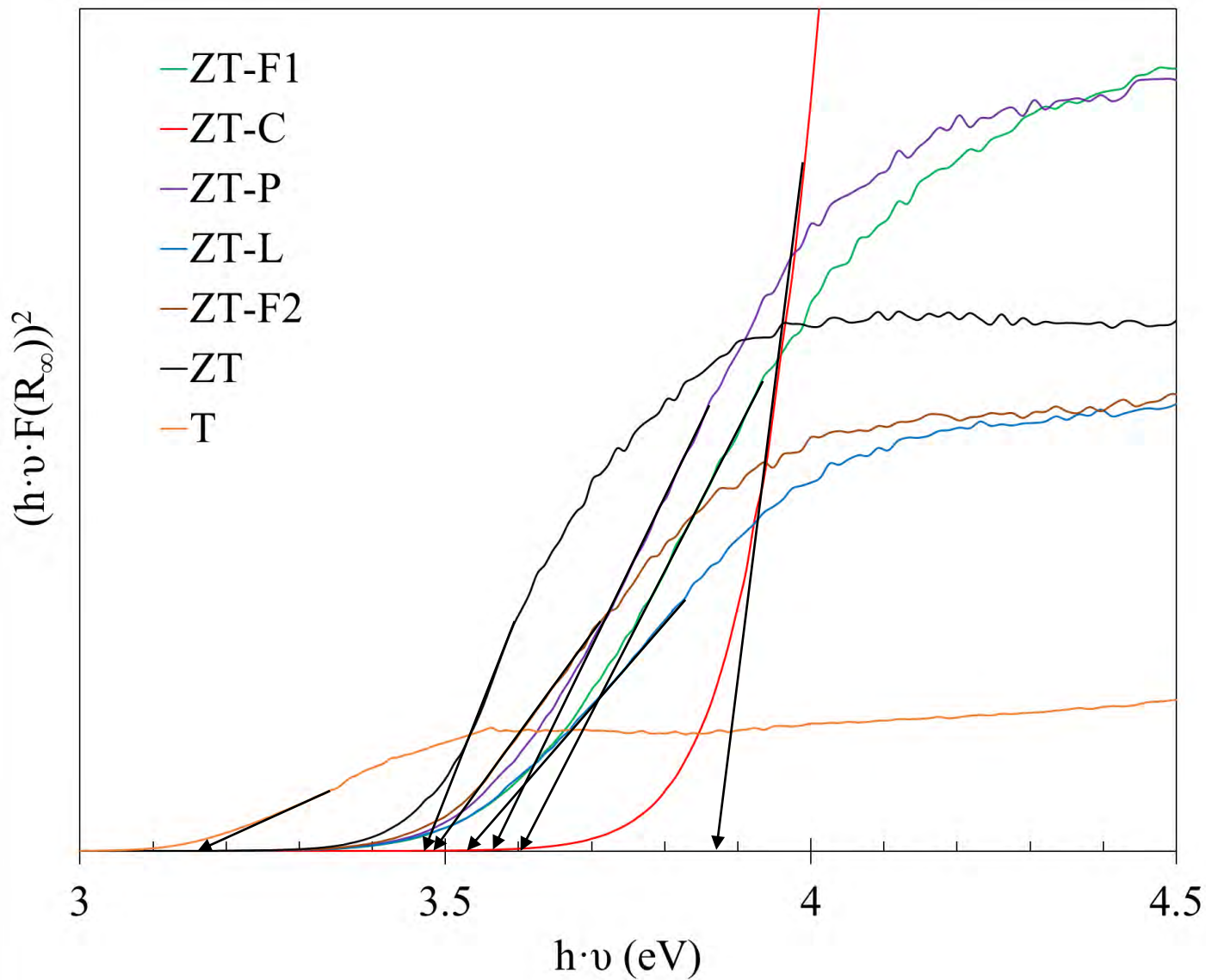


**Figura A1.6.** Esquema general de un cromatógrafo de gases [14].

## Bibliografía

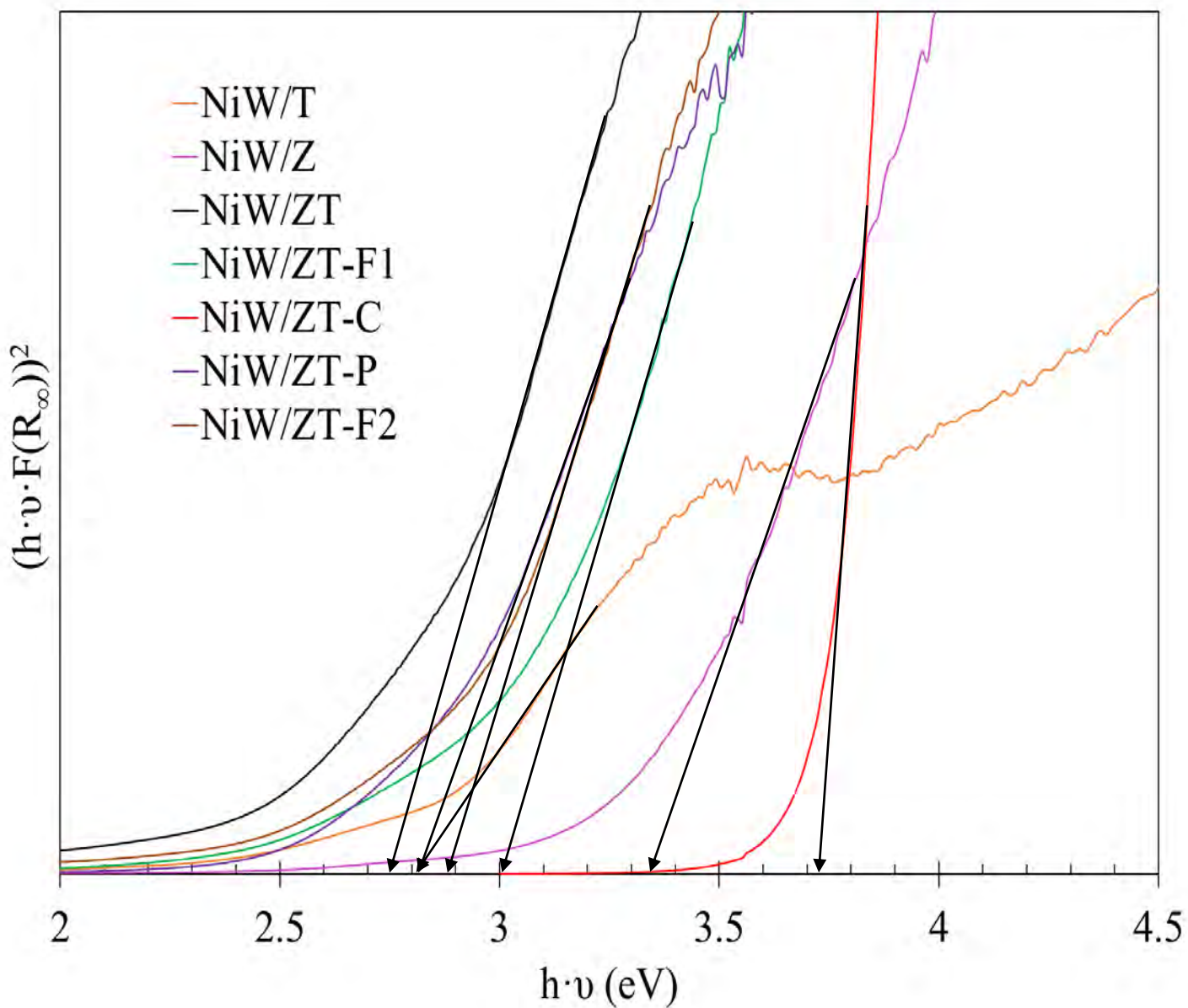
- [1] Nölte, J. (2003). *ICP emission spectrometry: a practical guide*. Weinheim: Wiley-VCH pp. 1-4.
- [2] Aparicio Ceja, Eloísa. Ávalos Borja, Miguel. (2001) *¿Qué son y para qué sirven los rayos X?* Divulgare, Año 9, N<sup>o</sup> 36.
- [3] Beiser, A. (1995). *Concepts of modern physics* (5th ed). New York: McGraw-Hill. pp. 69-72.
- [4] Che, M., & Védrine, J. C. (Eds.). (2012). *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts: from structure to surface reactivity*. Weinheim: Wiley-VCH. pp. 853
- [5] Thomas, J. M., & Thomas, W. J. (2015). *Principles and practice of heterogeneous catalysis* (2., rev. ed). Weinheim: Wiley-VCH. pp. 257
- [6] Thommes Matthias, Kaneko Katsumi, Neimark Alexander V., Olivier James P., Rodriguez-Reinoso Francisco, Rouquerol Jean, & Sing Kenneth S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [7] InPhotonics: What is Raman spectroscopy? (s/f). Recuperado el 6 de abril de 2018, a partir de <http://www.inphotonics.com/raman.htm>
- [8] What is Raman Spectroscopy? | Nanophoton. (s/f). Recuperado el 6 de abril de 2018, a partir de <https://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html>
- [9] UV-Visible Spectroscopy. (s/f). Recuperado el 6 de abril de 2018, a partir de <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm#uv1>
- [10] Ulery, A. L., & Drees, L. R. (Eds.). (2012). *Methods of soil analysis. Pt. 5: Mineralogical methods* (Repr). Madison, Wis: SSSA, Soil Science Soc. of America. Recuperado a partir de <https://pdfs.semanticscholar.org/7aef/ca85839ef34e145a7a503b4113b55b00abe2.pdf>
- [11] Williams, Dvid B., Carter, C Barry (2009) *Transmission Electron Microscopy: A textbook for Materials Science*. Springer; 2nd ed. Estados Unidos. e-ISBN 978-0-387-76501-3 pp- 34-36, 197-200.
- [12] Egerton, R. F. (2016). *Physical principles of electron microscopy an introduction to TEM, SEM, and AEM*. Cham: Springer pp. 56-87
- [13] Universidad de Málaga. (2004, 2005). Ampliación de Química Inorgánica. Parte II: Técnicas estructurales, 5<sup>o</sup> curso. Recuperado a partir de [http://webdeptos.uma.es/qicm/doc\\_docencia/tema14\\_me.pdf](http://webdeptos.uma.es/qicm/doc_docencia/tema14_me.pdf)
- [14] Ávila, S. (s/f). Cromatografía de gases. Recuperado el 9 de abril de 2018, a partir de <http://www.e-medida.es/documentos/Numero-10/cromatografia-de-gases>
- [15] University of California. (2016). Gas Chromatography Theory. Recuperado el 9 de abril de 2018, a partir de <http://www.chem.ucla.edu/~bacher/General/30BL/gc/theory.html>
- [16] Sheffield Hallam University. (s/f). Gas Chromatography. Recuperado el 9 de abril de 2018, a partir de <https://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschr.htm>
- [17] Petroblogger. (s/f). Cromatografía de Hidrocarburos. Recuperado el 9 de abril de 2018, a partir de <http://www.ingenieriadepetroleo.com/cromatografia-de-hidrocarburos/>

## Anexo 2 – Gráficos de Tauc



**Figura A1.1.** Gráfico de Tauc para el cálculo de energía de borde para los soportes de óxidos mixtos y óxido individual T.





**Figura A2.2.** Gráfico de Tauc para el cálculo de energía de borde para los catalizadores NiW/ZT, NiW/ZT-F1, NiW/ZT-C y NiW/ZT-P, NiW/ZT-F1, NiW/T y NiW/Z.