



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**EFFECTO DEL ITRIO EN CATALIZADORES NiW/Al₂O₃ PARA REACCIONES DE
HIDRODESULFURACIÓN**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA

CARLOS EDUARDO SOTO ARTEAGA

TUTOR PRINCIPAL

DR. JORGE NOÉ DÍAZ DE LEÓN HERNÁNDEZ
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. SERGIO FUENTES MOYADO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA
DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE
FACULTAD DE QUÍMICA

ENSENADA, BAJA CALIFRONIA, JULIO, 2021



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.

A mi familia y viejos amigos

Agradecimientos

Agradezco al CONACYT por la beca otorgada (CVU 929101). Igualmente, a los proyectos SENER-CONACYT 117373, DGAPA-PAPIIT IA104120 y al programa PAEP por el apoyo económico.

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas involucradas para lograr realizar este trabajo. A los técnicos que me apoyaron en la caracterización de los materiales: Francisco Ruiz Medina, Dr. David Domínguez, Dr. Miguel Estrada, Dr. Rosario Yocupicio, Dra. Elena Smolentseva y M.C. Gildardo Torres. A los integrantes del grupo de Nanocatálisis del CNyN que me dieron la confianza y apoyo para trabajar en su laboratorio. A la Dra. Guadalupe Moreno, quien me motivó para ingresar al posgrado. Agradezco a los profesores por su tiempo y dedicación: Dra. Ma. de la Paz Cruz, Dr. Manuel Herrera, Dra. Guadalupe Moreno, Dr. Homero Galván, Dr. Hugo Borbón y Dra. Yasmin Esqueda, muchas gracias por el aprendizaje otorgado, el cual fue vital en mi formación académica y en la elaboración del trabajo de tesis.

A la Dra. Barbara García Pawelec, por el permiso para realizar la estancia de investigación en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid, le agradezco enormemente su apoyo, consejos y sugerencias. A la Dra. Noelia Mota, M.C. Elena Millán y Dr. Jorge Llorente, los cuales me ayudaron en la parte técnica durante la estancia.

A los miembros del comité tutor, Dr. Jorge Noé Díaz Hernández, Dr. Sergio Fuentes Moyado y Dra. Aida Gutiérrez Alejandre por su sugerencias y comentarios a lo largo del posgrado. Asimismo, a los miembros del jurado: Dra. Gabriela Díaz, Dra. Sandra Loera, Dra. Eunice Vargas y Dr. Trino Zepeda. A todos les agradezco su tiempo y disposición para revisar y completar este trabajo de tesis.

A la comunidad del CNyN y al posgrado del PCeIM a todo el personal académico y administrativo.

Al Dr. Jorge Noé Díaz Hernández, el cual estuvo al pendiente durante el tiempo que curse el posgrado y en la elaboración de mi trabajo de tesis. Es de gran admiración su labor académico y científico, gracias por transmitir y compartir su pasión por la ciencia e investigación. Por el tiempo para apoyarme, incluso en fines de semana para ir a trabajar al laboratorio, dar una clase o reunirnos. Gracias por la confianza en el manejo de los equipos del laboratorio, por el apoyo para participar en los distintos congresos y cursos de catálisis, le agradezco enormemente por todo.

Finalmente, a mi familia y amigos, por la constante motivación para seguir adelante y cumplir mis metas profesionales.

Índice

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Capítulo 1.- <i>Introducción</i> | 10 |
| Capítulo 2.- <i>Estado del arte</i> | 17 |
| 2.1. Fases activas tipo CoMoS..... | 20 |
| 2.2. Soportes | 25 |
| 2.3. Itrio como aditivo..... | 28 |
| 2.4. Conclusiones del análisis bibliográfico | 29 |
| 2.5. Hipótesis | 30 |
| 2.6. Objetivo general..... | 30 |
| 2.7. Objetivos particulares | 30 |
| 2.8. Referencias..... | 31 |
| Capítulo 3.- <i>Metodología</i> | 33 |
| 3.1. Preparación de los soportes Y(x)-Al ₂ O ₃ | 34 |
| 3.2. Preparación de los Catalizadores NiW/Y(x)-Al ₂ O ₃ | 34 |
| 3.3 Caracterización de los materiales Y(x)-Al ₂ O ₃ | 35 |
| 3.3.1 Potencial Z | 35 |
| 3.3.2. Fisorción de N ₂ | 36 |
| 3.3.3. Difracción de Rayos X (DRX)..... | 38 |
| 3.3.4. Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)..... | 40 |
| 3.3.6. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de Reflectancia difusa (DRIFTS) y adsorción de CO | 42 |
| 3.3.7. Cromatografía de gases..... | 43 |
| 3.3.8. Reacción catalítica de 2-propanol..... | 44 |
| 3.3.9 Evaluación catalítica en la hidrodesulfuración del 3-metil-tiofeno | 46 |
| 3.4. Referencias | 48 |
| Capítulo 4.- <i>Efecto del itrio en las propiedades generales de la γ-Al₂O₃</i> | 49 |
| 4.1. Análisis de Potencial Z..... | 50 |
| 4.2. Fisorción de N ₂ | 52 |
| 4.3. Difracción de rayos X..... | 56 |
| 4.4. UV-Vis por reflectancia difusa..... | 59 |
| 4.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de Reflectancia difusa (<i>DRIFTS</i>) | 65 |
| 4.6. Espectroscopía Raman..... | 69 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.7. Estudio de acidez por la reacción catalítica del 2-propanol | 74 |
| 4.8. Conclusiones..... | 81 |
| 4.9. Referencias | 82 |
| Capítulo 5.- <i>Efecto del itrio en catalizadores NiW/Al₂O₃</i> | 85 |
| 5.1. Difracción de Rayos X | 86 |
| 5.2. UV-Vis por reflectancia difusa..... | 87 |
| 5.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (<i>DRIFTS</i>) y adsorción de CO | 93 |
| 5.4. Hidrodesulfuración del 3-metil-tiofeno | 99 |
| 5.5. Conclusiones..... | 106 |
| 5.6. Referencias | 107 |
| Capítulo 6.- <i>Conclusiones y perspectivas</i> | 109 |
| Apéndice 1 | 110 |
| Apéndice 2 | 112 |

Índice de Figuras

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Capítulo 1 | 9 |
| Figura 1.1. Matriz energética mundial durante los últimos 25 años (British Petroleum, 2020) | 10 |
| Figura 1.2. Volumen de petróleo destinado al SNR y terminales de exportación en el 2017 (Secretaría de Energía, 2015) | 12 |
| Figura 1.3. Demanda de combustibles en el 2017 por tipo (A) y sector (B) de acuerdo a los datos del Sistema Nacional de Refinación (Secretaría de Energía, 2015) | 13 |
| Capítulo 2 | 17 |
| Figura 2.1. Reactividad de HDS de compuestos presentes en combustibles con base en su estructura molecular (Song, 2003) | 18 |
| Figura 2.2. Mecanismo de reacción de HDS de la molécula 3MT (Dos Santos <i>et al.</i> , 2009)..... | 19 |
| Figura 2.3. Estructura 3D del MoS ₂ (Radisavljevic <i>et al.</i> , 2011) | 20 |
| Figura 2.4. Morfología del MoS ₂ y configuración preferencial de los bordes con base en: a) condiciones de reacción de HDS y b) alta relación H ₂ S/S (Toulhoat & Raybaud, 2013)..... | 21 |
| Figura 2.5. Esquema <i>rim-edge</i> de catalizadores MoS ₂ (Díaz de León, 2010) | 22 |
| Figura 2.6. Actividades de HDS registradas para catalizadores basados en SMT soportados en γ -Al ₂ O ₃ (puntos azules, HDS de tiofeno) y carbón (puntos rojos, HDS de DBT). La actividad ha sido normalizada respecto a la del MoS ₂ (Toulhoat & Raybaud, 2013)..... | 23 |
| Figura 2.7. Estructuras formadas durante la sulfuración de catalizadores soportados sobre Al ₂ O ₃ (Topsøe & Clausen, 1984)..... | 24 |
| Figura 2.8. Estructura cristalina del γ -Al ₂ O ₃ (Liu <i>et al.</i> , 2014)..... | 26 |
| Figura 2.9. Actividad catalítica de catalizadores NiW en distintos soportes en la HDS del 3MT (Díaz de León <i>et al.</i> , 2017)..... | 27 |
| Figura 2.10. Estructura cristalina YAG (Li <i>et al.</i> , 2012) | 28 |
| Capítulo 3 | 33 |
| Figura 3.1. Esquema del modelo de doble capa eléctrica (Bolívar, 2020)..... | 37 |
| Figura 3.2. Clasificación de tipos de isotermas de fisisorción y ciclos de histéresis según la IUPAC (Thommes <i>et al.</i> , 2015)..... | 37 |
| Figura 3.3. Difracción de rayos X de acuerdo con la ley de Bragg (Beisser, 1995) | 38 |
| Figura 3.4. Dispersión de luz tipo Rayleigh y Raman sobre una molécula (Nanophoton, 2013) | 42 |
| Figura 3.5. Esquema general de un cromatógrafo de gases (Ávila, 2016)..... | 44 |
| Capítulo 4 | 49 |
| Figura 4.1. Curvas de potencial Z en función del pH para la obtención del PCC del Y ₂ O ₃ y Al ₂ O ₃ | 50 |
| Figura 4.2. Curvas de potencial Z en función del pH para la obtención del PCC de los materiales Y(x)-Al ₂ O ₃ | 51 |
| Figura 4.3. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para los soportes Y-Al ₂ O ₃ | 53 |
| Figura 4.4. Distribución de tamaño de poro obtenida por el método BJH a partir de la técnica de fisisorción de N ₂ | 55 |
| Figura 4.5. Indexación de planos correspondientes a las cartas cristalográficas 01-077-0403 y 01-086-1107 (líneas azules) para los difractogramas de las muestras γ -Al ₂ O ₃ (A) y Y ₂ O ₃ (B), respectivamente. | 56 |
| Figura 4.6. Difractogramas obtenidos por difracción de rayos de los soportes Y-Al ₂ O ₃ | 58 |
| Figura 4.7. Espectros de absorción calculados a partir de la función de Kubelka-Munk para la γ -Al ₂ O ₃ (A) y el Y ₂ O ₃ (B) | 59 |
| Figura 4.8. Gráfico de Tauc para el cálculo de energía de borde de la γ -Al ₂ O ₃ (A) y el Y ₂ O ₃ (B) | 60 |
| Figura 4.9. Gráfico de Tauc para el cálculo de energía de borde de la γ -Al ₂ O ₃ utilizando un ajuste exponencial | 61 |
| Figura 4.10. Espectros de absorción calculados a partir de la función de Kubelka-Munk para los materiales Y(x)-Al ₂ O ₃ 0.6%, 1.2%, 1.8% (A), 2.4%, 3.0% (B), 6.0%, 12% (C) | 62 |
| Figura 4.11. Gráfico de Tauc para el cálculo de energía de borde para los materiales Y(x)- Al ₂ O ₃ : 0.6%, 1.2% (A), 1.8%, 2.4% (B), 3.0% (C), 4.5%, 6.0% (D) y 12.0% Y (E)..... | 64 |
| Figura 4.12. Espectro DRIFT de los materiales Y-Al ₂ O ₃ a temperatura ambiente (A) y después del tratamiento térmico a 180 °C (B)..... | 65 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.13. Espectro <i>DRIFT</i> registrado a temperatura ambiente posterior al tratamiento de reducción a 400 °C bajo un flujo de H ₂ | 66 |
| Figura 4.14. Espectro <i>DRIFT</i> a temperatura ambiente dentro de la región de estiramiento del grupo OH después del tratamiento a 180 °C (A) y posterior a la reducción bajo un flujo de H ₂ (B). | 68 |
| Figura 4.15. Espectro Raman del precursor Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O. | 69 |
| Figura 4.16. Espectros Raman de las muestras de Y ₂ O ₃ y γ-Al ₂ O ₃ | 70 |
| Figura 4.17. Bandas D y G de carbón observadas en las muestras con distinto contenido de itrio. | 71 |
| Figura 4.19. Espectro Raman de las muestras con 3.0% Y y 12.0% Y. | 73 |
| Figura 4.21. Esquema de reacción catalítica del 2-propanol en función del tipo de acidez (Díaz de Leon <i>et al.</i> , 2020)..... | 75 |
| Figura 4.22. Conversión por descomposición térmica del 2-propanol a distintas temperaturas..... | 75 |
| Figura 4.23. Conversión registrada de los materiales Y-Al ₂ O ₃ a distintas temperaturas..... | 76 |
| Figura 4.24. Porcentajes de producción de propileno en la descomposición catalítica del 2-Propanol a distintas temperaturas. | 77 |
| Figura 4.25. Porcentajes de producción de Di-isopropil-eter en la descomposición catalítica del 2-Propanol a temperaturas menores de 225 °C..... | 78 |
| Figura 4.26. Porcentaje de acetona calculado durante la reacción de la descomposición catalítica del 2-Propanol a distintas temperaturas. | 79 |
| Capítulo 5 | 85 |
| Figura 5.1. Difractogramas de los catalizadores a) NiW/Al ₂ O ₃ , b) NiW/Y(0.6)-Al ₂ O ₃ , c) NiW/Y(1.2)-Al ₂ O ₃ , d) NiW/Y(1.8)-Al ₂ O ₃ , e) NiW/Y(2.4)-Al ₂ O ₃ , f) NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ , g) NiW/Y(4.5)-Al ₂ O ₃ , h) NiW/Y(6.0)-Al ₂ O ₃ e i) NiW/Y(12.0)-Al ₂ O ₃ | 86 |
| Figura 5.2. Espectros de absorción calculados a partir de la función de Kubelka-Munk para los catalizadores de referencia Ni/Al ₂ O ₃ y W/Al ₂ O ₃ | 87 |
| Figura 5.3. Gráfico de Tauc para el cálculo de energía de borde de los catalizadores Ni/Al ₂ O ₃ y W/Al ₂ O ₃ (A), acercamiento en la zona de especies octaédricas para el material Ni/Al ₂ O ₃ (B). | 88 |
| Figura 5.4. Espectros de absorción calculados a partir de la función de Kubelka-Munk para los catalizadores NiW/Al ₂ O ₃ (a), NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ (b) y NiW/Y(12.0)-Al ₂ O ₃ (c). | 89 |
| Figura 5.5. Acercamiento en la zona asignada a la transición O ²⁻ → W ⁶ para las muestras A) a) NiW/Al ₂ O ₃ , b) NiW/Y(0.6)-Al ₂ O ₃ , c) NiW/Y(1.2)-Al ₂ O ₃ , d) NiW/Y(1.8)-Al ₂ O ₃ , e) NiW/Y(2.4)-Al ₂ O ₃ y f) NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ , B) a) NiW/Al ₂ O ₃ , f) NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ , g) NiW/Y(4.5)-Al ₂ O ₃ , h) NiW/Y(6.0)-Al ₂ O ₃ e i) NiW/Y(12.0)-Al ₂ O ₃ | 90 |
| Figura 5.6. Acercamiento en la zona asignada a las especies Ni ²⁺ para las muestras a) NiW/Al ₂ O ₃ , b) NiW/Y(0.6)-Al ₂ O ₃ , c) NiW/Y(1.2)-Al ₂ O ₃ , d) NiW/Y(1.8)-Al ₂ O ₃ , e) NiW/Y(2.4)-Al ₂ O ₃ , f) NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ , g) NiW/Y(4.5)-Al ₂ O ₃ , h) NiW/Y(6.0)-Al ₂ O ₃ e i) NiW/Y(12.0)-Al ₂ O ₃ | 91 |
| Figura 5.7. Acercamiento en la zona asignada a las transiciones interbanda d-d de las muestras a) NiW/Al ₂ O ₃ , b) NiW/Y(0.6)-Al ₂ O ₃ , c) NiW/Y(1.2)-Al ₂ O ₃ , d) NiW/Y(1.8)-Al ₂ O ₃ , e) NiW/Y(2.4)-Al ₂ O ₃ , f) NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ , g) NiW/Y(4.5)-Al ₂ O ₃ , h) NiW/Y(6.0)-Al ₂ O ₃ e i) NiW/Y(12.0)-Al ₂ O ₃ | 92 |
| Figura 5.8. Espectro <i>DRIFT</i> de los catalizadores Ni/Al ₂ O ₃ y W/Al ₂ O ₃ registrados a temperatura ambiente..... | 93 |
| Figura 5.9. Espectros <i>DRIFT</i> de los catalizadores NiW/Al [A], NiW/Y(0.6)-Al ₂ O ₃ [B], NiW/Y(1.2)-Al ₂ O ₃ [C], NiW/Y(1.8)-Al ₂ O ₃ [D], NiW/Y(2.4)-Al ₂ O ₃ [E], NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ [F], NiW/Y(4.5)-Al ₂ O ₃ [G], NiW/Y(6.0)-Al ₂ O ₃ [H] y NiW/Y(12.0)-Al ₂ O ₃ [I] registrados a temperatura ambiente..... | 94 |
| Figura 5.10. Espectro <i>DRIFT</i> de los catalizadores Ni/Al ₂ O ₃ y W/Al ₂ O ₃ registrados a temperatura ambiente después del tratamiento de reducción bajo un flujo de H ₂ | 95 |
| Figura 5.11. Espectros <i>DRIFT</i> de los catalizadores NiW/Al [A], NiW/Y(0.6)-Al ₂ O ₃ [B], NiW/Y(1.2)-Al ₂ O ₃ [C], NiW/Y(1.8)-Al ₂ O ₃ [D], NiW/Y(2.4)-Al ₂ O ₃ [E], NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ [F], NiW/Y(4.5)-Al ₂ O ₃ [G], NiW/Y(6.0)-Al ₂ O ₃ [H] y NiW/Y(12.0)-Al ₂ O ₃ [I] después del tratamiento de reducción bajo un flujo de H ₂ | 96 |
| Figura 5.12. Espectros <i>DRIFT</i> de los catalizadores NiW/Al [A], NiW/Y(0.6)-Al ₂ O ₃ [B], NiW/Y(1.2)-Al ₂ O ₃ [C], NiW/Y(1.8)-Al ₂ O ₃ [D], NiW/Y(2.4)-Al ₂ O ₃ [E], NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ [F], NiW/Y(4.5)-Al ₂ O ₃ [G], NiW/Y(6.0)-Al ₂ O ₃ [H] y NiW/Y(12.0)-Al ₂ O ₃ [I] registrados a temperatura ambiente bajo un flujo de He después de realizar la adsorción de CO. | 97 |
| Figura 5.13. Deconvolución del espectro <i>DRIFT</i> de la muestra Ni/Al ₂ O ₃ en la región de 1970-2100 cm ⁻¹ | 99 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 5.14. Velocidad de reacción en el estado estacionario para los catalizadores Ni/Al ₂ O ₃ y W/Al ₂ O ₃ a distintas temperaturas. | 99 |
| Figura 5.15. ln(K) versus (1/T) para el cálculo de la energía de activación de los materiales Ni/Al y W/Al. | 101 |
| Figura 5.16. Velocidad de reacción en el estado estacionario a 280 °C en función del área superficial calculada por fisorción de N ₂ de los catalizadores a) NiW/Al ₂ O ₃ , b) NiW/Y(0.6)-Al ₂ O ₃ , c) NiW/Y(1.2)-Al ₂ O ₃ , d) NiW/Y(1.8)-Al ₂ O ₃ , e) NiW/Y(2.4)-Al ₂ O ₃ , f) NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ , g) NiW/Y(4.5)-Al ₂ O ₃ y h) NiW/Y(6.0)-Al ₂ O ₃ | 103 |
| Figura 5.17. Selectividad en función del porcentaje en peso de Y de los materiales a) NiW/Al ₂ O ₃ , b) NiW/Y(0.6)-Al ₂ O ₃ , c) NiW/Y(1.2)-Al ₂ O ₃ , d) NiW/Y(1.8)-Al ₂ O ₃ , e) NiW/Y(2.4)-Al ₂ O ₃ , f) NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ , g) NiW/Y(4.5)-Al ₂ O ₃ y h) NiW/Y(6.0)-Al ₂ O ₃ | 104 |
| Figura 5.18. Selectividad en función de la energía de activación de los catalizadores a) NiW/Al ₂ O ₃ , b) NiW/Y(0.6)-Al ₂ O ₃ , c) NiW/Y(1.2)-Al ₂ O ₃ , d) NiW/Y(1.8)-Al ₂ O ₃ , e) NiW/Y(2.4)-Al ₂ O ₃ , f) NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ , g) NiW/Y(4.5)-Al ₂ O ₃ y h) NiW/Y(6.0)-Al ₂ O ₃ | 105 |
| Apéndice | 110 |
| Figura A.1. Espectros Raman de los soportes utilizando un láser con longitud de onda de 638 nm. | 110 |
| Figura A.2. Espectros Raman de los soportes utilizando un laser con longitud de onda de 532 nm. | 111 |

Capítulo 1

Introducción

Desde inicios del siglo XX los avances científicos y tecnológicos han sido fundamentales para el desarrollo industrial. Hoy en día existen una gran variedad de procesos industriales que proveen los productos y energía indispensable para satisfacer las necesidades básicas en la sociedad. La mayor parte de la energía que se produce a nivel mundial se obtiene a través de los combustibles fósiles como el petróleo, carbón y gas natural (Fig. 1.1) (British Petroleum, 2020). El inconveniente de utilizarlos radica en el hecho de que son fuentes de energía no renovables, más aún, su transformación implica la producción de algunas sustancias nocivas para el medio ambiente y la salud (Union of Concerned Scientists, 2014; Chen *et al.*, 2007). A pesar de esto, no existen fuentes alternativas que puedan reemplazar a los combustibles fósiles para satisfacer la alta demanda energética a corto plazo. Por consiguiente, el reto actual de la sociedad es minimizar el impacto ambiental de los combustibles fósiles a través de la investigación y aplicación de tecnología que permita disminuir en lo posible las emisiones tóxicas por el uso de recursos no renovables.

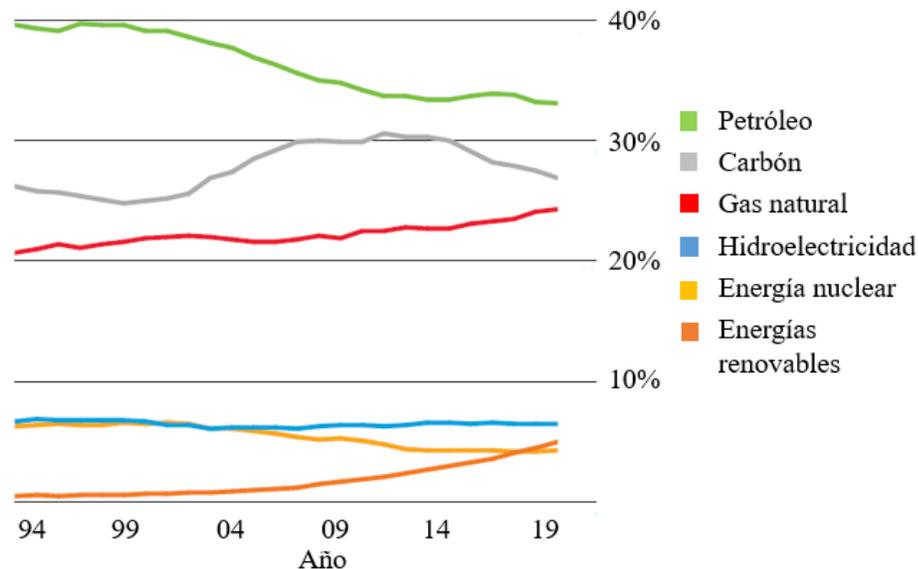


Figura 1.1. Matriz energética mundial durante los últimos 25 años (British Petroleum, 2020) .

El petróleo, o también conocido como crudo, es la fuente de energía más utilizada en el planeta suministrando aproximadamente el 85% de energía en el mundo. En la industria petrolera se conoce como refinación al conjunto de procesos químicos y físicos a los cuales se somete el petróleo para generar productos de interés comercial, estos productos son conocidos como petrolíferos, por ejemplo: lubricantes, asfaltos, ceras, petroquímicos y combustibles tales como: gasolina, combustóleo, diésel y turbosina. El petróleo consiste en una mezcla de hidrocarburos, con cantidades pequeñas de azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O) en forma de una gran variedad de compuestos orgánicos (Satterfield, 1996).

En México, se ha clasificado al petróleo crudo en cinco grupos: Maya, Istmo, Olmeca, Altamira y Talam (Tabla 1.1). Esta clasificación depende en gran medida del porcentaje de azufre, además de características como la viscosidad y densidad. En la industria petrolera se utiliza una medida indirecta de la densidad de un petróleo, la cual se conoce como densidad API (*American Petroleum Institute*, por sus siglas en inglés) y es expresada en grados ($^{\circ}$ API). Con base en la cantidad de $^{\circ}$ API, el petróleo se clasifica como (Secretaría de Energía, 2015):

- Petróleo Pesado: menor o igual a 27° API,
- Petróleo Ligero: valores entre 27° y 38° API
- Petróleo Superligero: mayor a 38° API

Tabla 1.1. Porcentaje en peso de azufre y $^{\circ}$ API para los distintos tipos de petróleo producidos en México (P.M.I. Comercio Internacional, 2016).

| Tipo de petróleo | Porcentaje de azufre (% peso) | $^{\circ}$API |
|-------------------------|------------------------------------------|---------------------------------|
| Altamira - Pesado | 5.5 - 6.0 | 15.0-16.5 |
| Talam - Pesado | 4.50 - 4.76 | 15.8 – 16.0 |
| Maya - Pesado | 3.4 | 21.4-22.3 |
| Istmo - Ligero | 1.8 | 33.0-34.0 |
| Olmeca – Súper ligero | 0.77 | 39.3 |

En 2017 la producción en México de petróleo fue de 1,948 miles de barriles diarios (mbd), de los cuales el 39.7% se destinó a refinerías nacionales mientras que el 60.3% restante se envió a terminales de exportación. De acuerdo con los datos presentados por el Sistema Nacional de Refinación (SNR) del volumen total destinado a refinerías, 456.0 mbd corresponden a petróleo crudo ligero y 311 mbd de petróleo pesado (Fig. 1.2). Los procesos utilizados en una refinería dependerán del tipo de petróleo crudo a procesar y de los productos deseados a obtener; suele ser más complejo el proceso de refinación de un petróleo pesado comparado con uno ligero. 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 de compuestos orgánicos con azufre o nitrógeno tendrán y las moléculas serán más complejas (Satterfield, 1996). En México el mayor volumen de crudo de tipo pesado se destina a refinerías que cuenten con proceso de conversión profunda para obtener la mayor cantidad de destilados ligeros e intermedios. Algunas de las técnicas utilizadas en las refinerías mexicanas son: destilación atmosférica, desintegración catalítica, reducción de viscosidad, reformación catalítica, alquilación, isomerización, hidrotratamiento y coquización (Secretaría de Energía, 2015).

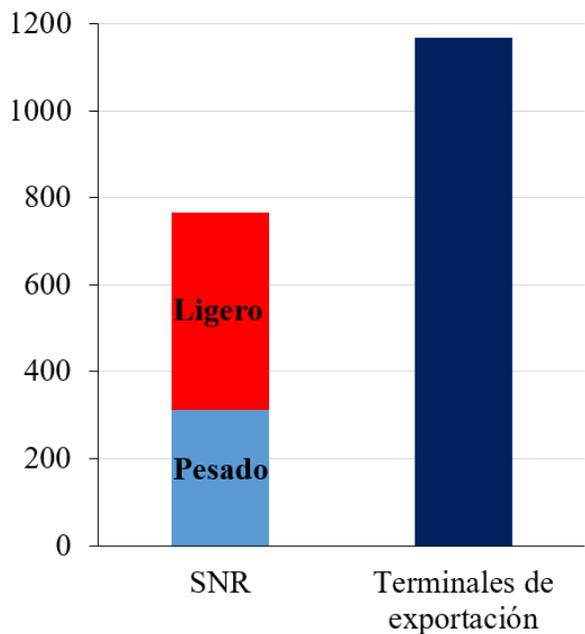


Figura 1.2. Volumen de petróleo destinado al SNR y terminales de exportación en el 2017 (Secretaría de Energía, 2015) .

En el 2017 la demanda total de combustible registrada por la Secretaría de Energía (SENER) fue de 1547 miles de barriles diarios, que mayoritariamente son combustibles

automotrices (gasolina y diésel) (Fig. 1.3 A). El 79% de esos combustibles es distribuido al sector transporte, el restante al sector petrolero, eléctrico e industrial (Fig. 1.3 B). Dentro del sector transporte existe una clasificación de acuerdo con el tipo de consumo: autotransporte, aéreo, marítimo y ferroviario. Además, del volumen total destinado al sector transporte, el mayor porcentaje (91.2%) es destinado para abastecer la gran demanda de gasolina de los automóviles; el parque vehicular registrado en el 2017 fue de 34,770 miles de autos.

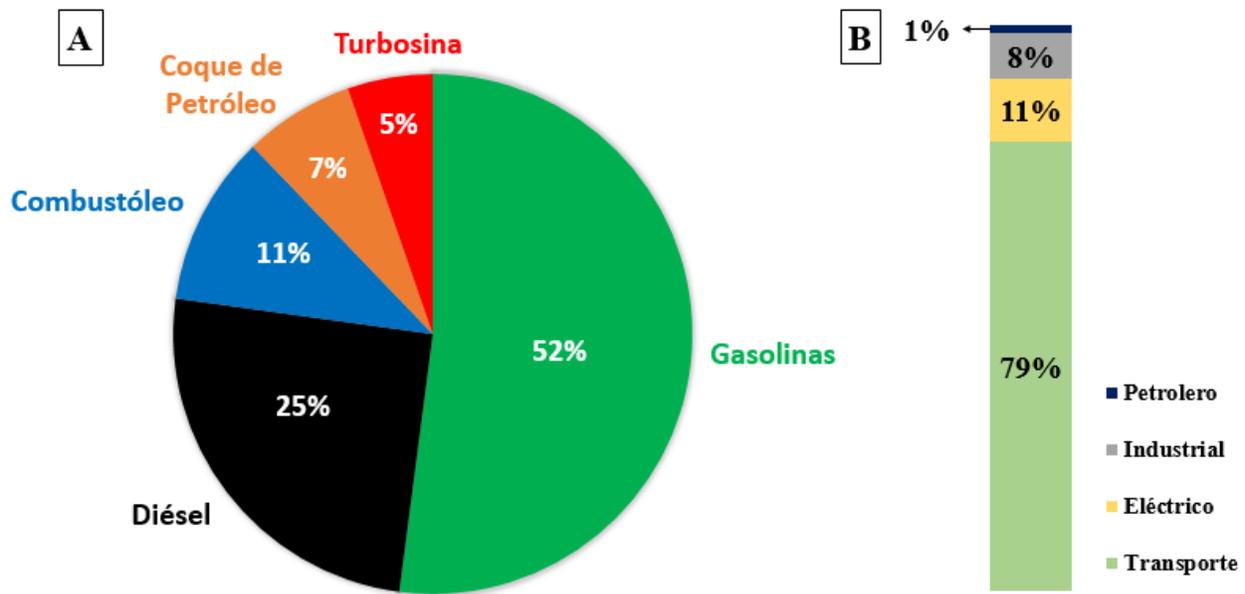


Figura 1.3. Demanda de combustibles en el 2017 por tipo (A) y sector (B) de acuerdo a los datos del Sistema Nacional de Refinación (Secretaría de Energía, 2018) .

Como se mencionó anteriormente, la producción y consumo de combustibles, son causantes de la emisión de los principales contaminantes de la atmósfera: óxidos de nitrógeno (NOx), carbono (COx) y azufre (SOx) así como partículas suspendidas mejor conocidas como smog. Durante el refinamiento se utilizan diversas técnicas para remover impurezas del petróleo como el S y N, ya que afectan directamente la calidad de los combustibles y el medio ambiente. El hidrotratamiento (HDT) es un proceso aplicado en la industria petrolera con el objetivo de reducir el contenido de azufre, oxígeno, nitrógeno y compuestos aromáticos. En general, el HDT consiste en remover las impurezas presentes en los hidrocarburos haciéndolos reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador a alta temperatura (320-380 °C) y presión desde 50 a 100 bar sin cambiar su peso molecular promedio. 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) (Satterfield, 1996).

La norma oficial mexicana establecida por la Comisión Reguladora de Energía (**NOM-EM-016-CRE-2016**) especifica la calidad de los petrolíferos con el objetivo de disminuir las emisiones tóxicas causadas por el uso de combustibles. 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 (Comisión Reguladora de Energía, 2016). Sin embargo, en México la producción de combustibles de Ultra Bajo Azufre (UBA) sigue siendo un reto; hasta el momento no se ha dado cumplimiento a la norma por lo que la CRE estableció ampliar el plazo hasta el 2024. De acuerdo con el Programa Sectorial 2020-2024 de SENER, se planea impulsar los proyectos relacionados a la reducción de azufre para producir diésel de UBA e implementar tecnología en las refinerías existentes para aprovechar el rendimiento de combustóleo. Debido a esto, una de las estrategias impulsadas es el estudio y desarrollo de nuevos catalizadores que favorezcan la eliminación de azufre (Secretaría de Energía, 2020).

La catálisis es el proceso en el cual una reacción química es modificada por la presencia de un catalizador; el efecto representa un aumento en la velocidad y/o cambios en la selectividad. Una característica peculiar de los catalizadores es que estos no se transforman durante una reacción química. La catálisis suele clasificarse en: homogénea y heterogénea, la primera involucra que el catalizador y las especies reactantes interactúen en el mismo estado de la materia, mientras que en la catálisis heterogénea el catalizador y las especies involucradas en la reacción se encuentran en distintas fases; los procesos catalíticos en la industria petrolera suelen involucrar que los reactivos se encuentren en fase líquida y gaseosa mientras que el catalizador es un sólido (Laidler, 1996).

Los catalizadores heterogéneos generalmente consisten en tres componentes: la fase activa, el soporte y un promotor/aditivo. La fase activa provee los sitios catalíticos en los cuales se llevará a cabo la reacción; algunas de las funciones principales del soporte es proveer un alta área

superficial y estabilidad para dispersar la fase activa; mientras que los promotores y aditivos suelen emplearse para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador al modificar las características de los componentes anteriores (Rothenberg, 2008). Por ejemplo, los catalizadores más utilizados en procesos de HDS emplean como soporte al óxido de aluminio en su fase metaestable de transición gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). La fase activa de estos catalizadores tiene como base sulfuros de metales de transición (Mo y W) promovidos por Ni y Co (Fuentes & Díaz, 1997). 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 (Wang & Wu, 1992). Además, un gran número de estudios han mostrado que la interacción del soporte con la fase activa tiene un efecto en la actividad catalítica (Díaz de León *et al.*, 2017).

Existen diversas líneas de investigación para el desarrollo de nuevos catalizadores con fases activas más selectivas y de nuevos soportes que permitan modular las propiedades requeridas para disminuir las concentraciones de azufre, por ejemplo, el uso de aditivos como el P, B, F, Mg, Ga entre otros, con el objetivo de mejorar las propiedades del catalizador (J. Díaz de León *et al.*, 2019). En este trabajo se estudiará el efecto del itrio como aditivo en el sistema NiW soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; la actividad catalítica se estudiará a partir de la reacción de HDS del compuesto 3-metil tiofeno (3MT), molécula presente en cortes ligeros. Asimismo, se realizará una caracterización sistemática para obtener sus propiedades generales por diversas técnicas.

Referencias

- British Petroleum (2020). *Statistical Review of World Energy*. Recuperado a partir de <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>
- Chen, T.-M., Gokhale, J., Shofer, S., & Kushner, 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>
- Comisión reguladora de energía (2016). Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016. Recuperado a partir de https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5450011&fecha=29/08/2016
- 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>
- Díaz de León, J.N., Ramesh Kumar, C., Antúnez-García, J., & Fuentes-Moyado, S. (2019). Recent Insights in Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts for the Production of Ultra Low Sulfur Diesel: A Short Review. *Catalysts*, 9(1), 87. <https://doi.org/10.3390/catal9010087>
- Fuentes, S., & Díaz, G. (1997). *Catalizadores: ¿La piedra filosofal del siglo XX?* Secretaría de Educación Pública: Fondo de Cultura Económica.
- Laidler, K. J. (1996). A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68(1), 149–192. <https://doi.org/10.1351/pac199668010149>
- Petróleos Mexicanos. (2019). Petróleo. Recuperado a partir de <https://www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo.aspx>
- Rothenberg, G. (2008). *Catalysis: Concepts and green applications*. WILEY-VCH.
- Satterfield, C. N. (1996). *Heterogeneous catalysis in industrial practice* (2. ed.). Malabar, Fla: Krieger.
- Secretaría de Energía. (2018). Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2018 -2032. Recuperado a https://base.energia.gob.mx/Prospectivas18-32/PPP_2018_2032_F.pdf
- Secretaría de Energía (2020). Programa Sectorial de Energía 2020-2024. Recuperado a partir de <https://www.gob.mx/sener/articulos/entra-en-vigor-el-programa-sectorial-de-energia-2020-2024>
- Union of Concerned Scientists. (2018). Cars, Trucks, and Air Pollution. Recuperado a partir de <https://www.ucsusa.org/clean-vehicles/vehicles-air-pollution-and-human-health/cars-trucks-air-pollution#.Wv4PNEgvxEb>
- Wang, I., & Wu, J.-C. (1992, julio 14). US5130285A. United States. Recuperado a partir de <https://patents.google.com/patent/US5130285/en>

Capítulo 2

Estado del arte

La gran mayoría de los compuestos en los combustibles derivados del petróleo es removida en los procesos de hidrodesulfuración. Sin embargo, es bien sabido que los compuestos azufrados presentes en un determinado corte dependen de la temperatura máxima a la que se obtuvo, por lo que en la gasolina habrá compuestos ligeros del tipo mercaptanos y tiofénicos mientras que en los cortes intermedios habrá muchos aromáticos del tipo benzotiofeno y dibenzotiofenos alquilados.

En la Figura 2.1 se muestran distintos compuestos de azufre presentes en los cortes ligeros e intermedios. Además, la reactividad en hidrodesulfuración (HDS) de estas moléculas depende en gran medida de su estructura química. Diversos estudios han demostrado que los compuestos tiofénicos son mucho más reactivos que los benzotiofénicos, es decir su facilidad para perder el azufre disminuye conforme aumenta su peso molecular y su estructura química se complica. El orden decreciente de reactividad aceptado es típicamente: tiofeno > benzotiofeno > dibenzotiofeno > alquil-dibenzotiofenos. En el estudio de catalizadores de HDS se utilizan como moléculas modelo aquellas con mayor dificultad de remover el azufre. Por ejemplo, en gasolinas un gran número de publicaciones ha usado el tiofeno, el 3MT y el benzotiofeno (BT), mientras que en el diésel se utiliza al dibenzotiofeno, el 4 metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DBT) (Song, 2003).

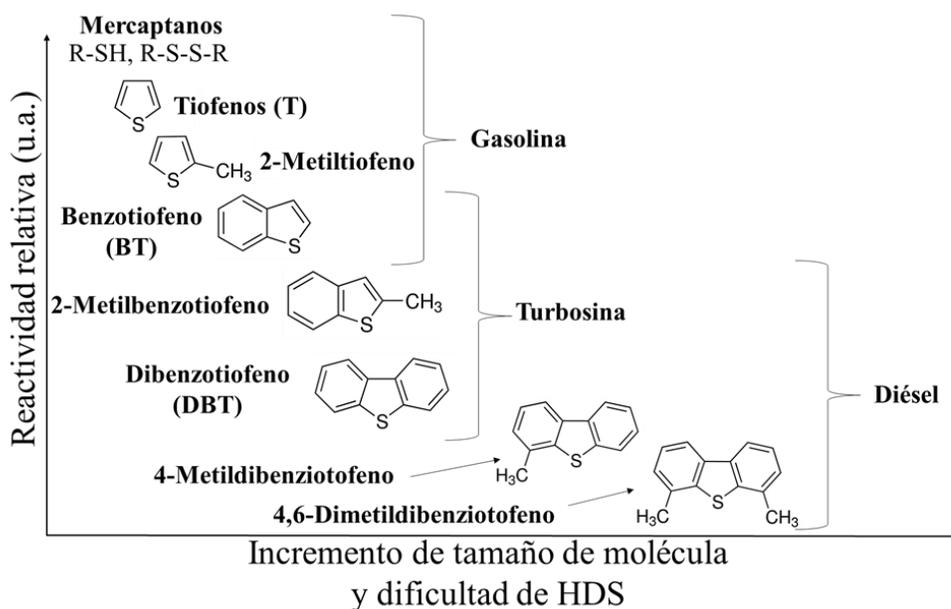


Figura 2.1. Reactividad de HDS de compuestos presentes en combustibles con base en su estructura molecular (Song, 2003).

Dependiendo del tipo de corte a tratar se utilizan tanto catalizadores, como condiciones de reacción (presión y temperatura) diferentes. En la Figura 2.2 se muestra el mecanismo de reacción de HDS del 3MT; después de la primera hidrogenación del 3MT se produce 3-metildihidrotiofeno (3MDHT), si el catalizador promueve el rompimiento del enlace C-S se le conoce como la ruta de desulfuración directa (DSD). La ruta de hidrogenación (HID) consiste en la hidrogenación del 3MDHT para la producción del 3-metiltetrahidrotiofeno (3MTHT). Los catalizadores utilizados para la HDS del 3MT requieren que sus propiedades hidrogenantes sean suaves en contraste con los catalizadores utilizados para la HDS del 4,6 DMDBT. Lo anterior se debe a que se trata de minimizar la hidrogenación de las olefinas producidas durante la DSD, para así mantener un alto número de octano en el producto final (Dos Santos *et al.*, 2009).

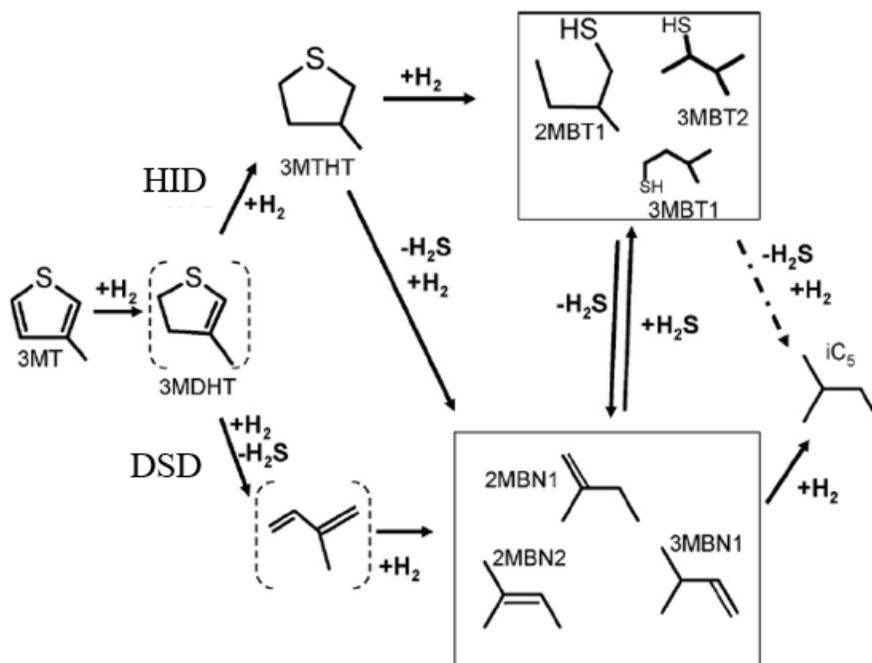


Figura 2.2. Mecanismo de reacción de HDS de la molécula 3MT (Dos Santos *et al.*, 2009).

La mayoría de los estudios de HDS se basa en la modificación de los componentes principales de un catalizador heterogéneo para mejorar y modular sus propiedades catalíticas. No obstante, esto dependerá del tipo de corte, cantidad de compuestos azufrados y condiciones de reacción como la presión y la temperatura. Con esto se busca cumplir con las especificaciones ambientales sobre el contenido de impurezas permitidos en el producto final. Algunas estrategias son: la 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.

2.1. Fases activas tipo CoMoS

Estudios clásicos muestran que la fase activa de los catalizadores de HDT se compone de laminillas de MoS₂. El arreglo cristalino del MoS₂ consiste en planos paralelos de azufre que crean un empaquetamiento de los átomos de Mo. Los cristales de MoS₂ forman capas de S-Mo-S que se encuentran apiladas verticalmente y unidas por interacciones de tipo van der Waals (ver Fig. 2.3). Se conocen cuatro politipos de estas fases MoS₂: 1T, 1H, 2H y 3R; entre ellas la estructura 1H presenta la mayor estabilidad (He & Que, 2016). Estudios muestran que generalmente el politipo que presenta el MoS₂ como catalizador de HDS es el 2H, donde los átomos de Mo presentan una coordinación trigonal prismática. Sin embargo, dependiendo de la interacción con el soporte así como de la temperatura de sulfuración suele presentarse una distorsión en la estructura de las nanolaminillas (van Haandel *et al.*, 2020).

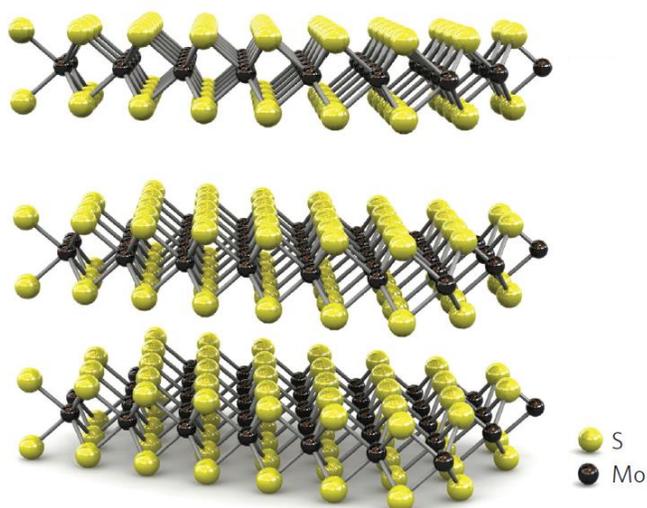


Figura 2.3. Estructura 3D del MoS₂ (Radisavljevic *et al.*, 2011).

El modelo geométrico propuesto por Kastelan en los años 80 del siglo pasado muestra que los sitios activos del MoS₂ se encuentran en los bordes de las laminillas. Las configuraciones energéticamente estables de los bordes del MoS₂ exhiben el plano(10 $\bar{1}$ 0) el cual delimita los sitios de borde de Mo (SB-Mo) y el ($\bar{1}$ 010) para los sitios de S (SB-S). Se ha mostrado que la morfología del MoS₂ está influenciada por las condiciones de reacción; la morfología del MoS₂ es trigonal con preferencia a una mayor proporción de SB-S a una mayor relación H₂S/H₂ (Fig. 2.4 B); mientras que bajo las condiciones utilizadas en HDS se presenta una morfología hexagonal con

preferencia a ambos sitios de borde (Fig. 2.4 A). Se ha mostrado que los sitios coordinativamente insaturados (*CUS*, por sus siglas en inglés) de Mo y especies de S en los extremos de las laminillas del MoS₂ participan en el proceso de HDS. Los orbitales-d ocupados del Mo son responsables del carácter metálico del material mientras que los estados desocupados permiten la adsorción de átomos de azufre (Toulhoat & Raybaud, 2013).

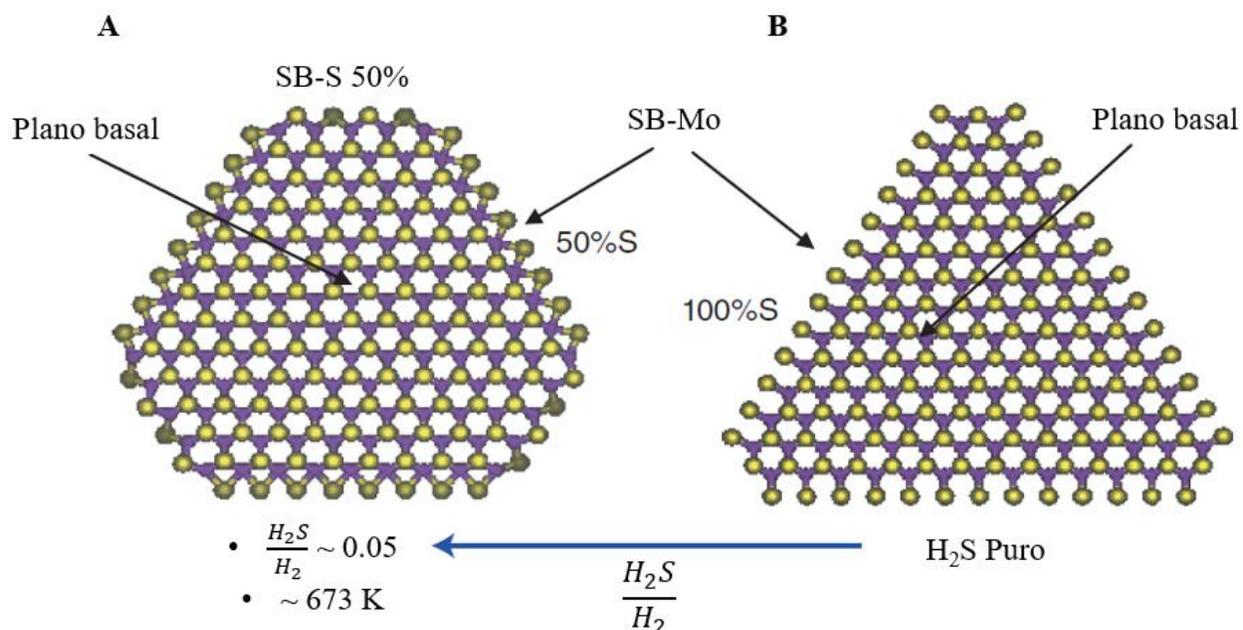


Figura 2.4. Morfología del MoS₂ y configuración preferencial de los bordes con base en: a) condiciones de reacción de HDS y b) alta relación $\frac{H_2S}{H_2}$ (Toulhoat & Raybaud, 2013).

Por otra parte, el modelo arista/borde (*rim-edge*) descrito por Daage y Chianelli relaciona la morfología de las partículas de MoS₂ con cambios en la actividad y selectividad durante el proceso de HDS (Figura 2.5). Se consideran como aristas a las orillas del plano superior e inferior del apilamiento, de acuerdo con este modelo los sitios del plano basal son catalíticamente inactivos. En las orillas y bordes se encuentran los sitios que son responsables de llevar a cabo las reacciones de HID y HDS; a los sitios ubicados en las aristas del plano superior e inferior se les atribuye la capacidad de HID mientras que los sitios en los planos de borde son responsables de llevar a cabo la reacción de HDS hacia la ruta de DDS (Daage & Chianelli, 1994).

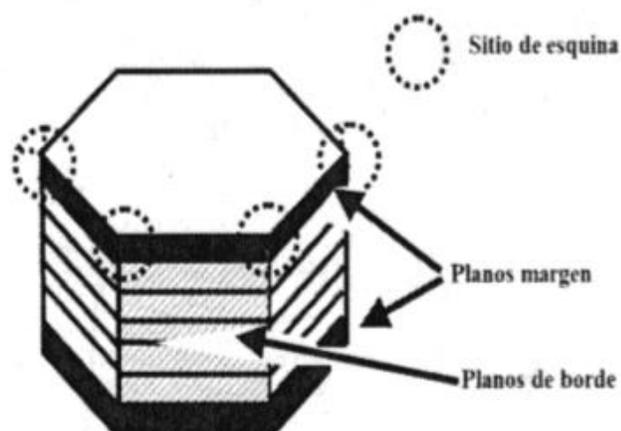


Figura 2.5. Esquema *rim-edge* de catalizadores MoS₂ (Díaz de León, 2010).

En estudios de Topsoe *et al.* se atribuye la mayor actividad de HDS a estructuras llamadas CoMoS, las cuales consisten en átomos de cobalto o níquel situados en los extremos de las estructuras de MoS₂. Un parámetro para describir la actividad de los sulfuros de metales de transición (SMT) es la energía del enlace metal-azufre (M-S) en los extremos de las estructuras cristalinas del MoS₂ o WS₂; al adicionar un promotor, los electrones del metal (Ni o Co) llenan los orbitales desocupados de los *CUS* de Mo, disminuyendo el carácter ácido de tipo Lewis del sitio. La energía de enlace M-S de sistemas basados en SMT sigue el siguiente patrón:



De acuerdo con el principio de Sabatier se busca que la interacción entre las especies reactantes y el catalizador sólido no sea demasiado fuerte ni débil. Esta tendencia se ha observado en los catalizadores de SMT en relación con la energía de enlace M-S. En la Figura 2.6 se comparan distintos sistemas de SMT en la reacción de HDS de la molécula de tiofeno y DBT utilizando la energía de enlace M-S como parámetro. Por lo anterior, la alta actividad de los sistemas CoMoS y NiWS se ha explicado al presentar una energía intermedia del enlace M-S (Toulhoat & Raybaud, 2013).

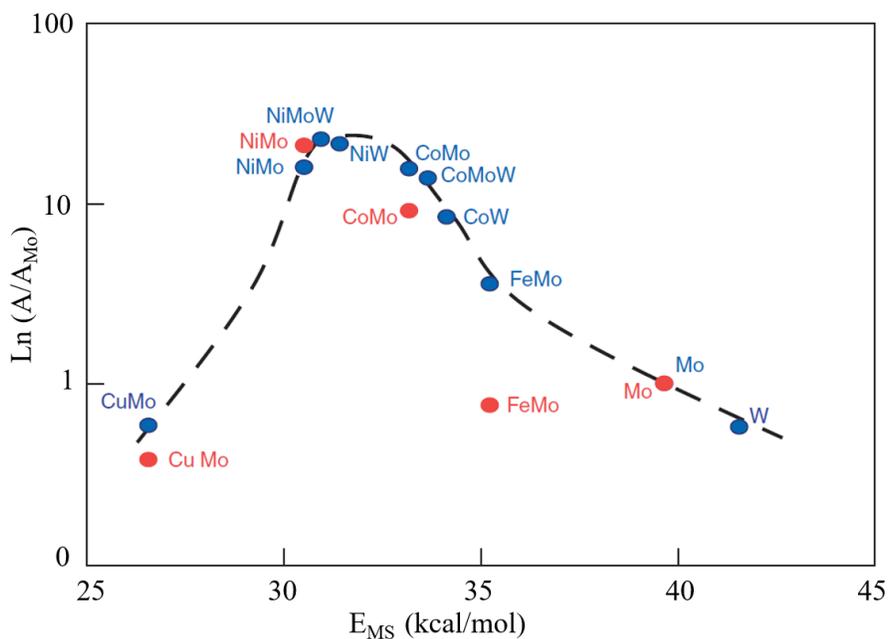


Figura 2.6. Actividades de HDS registradas para catalizadores basados en SMT soportados en γ -Al₂O₃ (puntos azules, HDS de tiofeno) y carbón (puntos rojos, HDS de DBT). La actividad ha sido normalizada con respecto a la del MoS₂ (Toulhoat & Raybaud, 2013).

Los resultados de Topsøe *et al.* muestran que al utilizar un soporte como el γ -Al₂O₃ se genera una mejor dispersión de las estructuras CoMoS en comparación con los catalizadores másicos (Topsøe *et al.*, 1984). En la Figura 2.7 se muestra un esquema de un catalizador tipo CoMoS soportado sobre Al₂O₃, un análisis similar puede realizarse con los sistemas NiWS y NiMoS. Además de la formación de especies tipo CoMoS se producen algunas especies no deseadas durante la sulfuración de los óxidos precursores en presencia de H₂S e hidrógeno a alta temperatura (300-400 °C): molibdatos o tungstatos, sulfuros de W o Mo (MoS₂, WS₂), sulfuros del átomo promotor (Co₉S₈, Ni₃S₂) además de diversas especies de óxidos con fuerte interacción con el soporte. Las fases segregadas MoS₂ y Co₉S₈ normalmente presentan muy baja actividad catalítica (Toulhoat & Raybaud, 2013). Algunos aspectos que influyen en la formación de las estructuras CoMoS así como su morfología son: las condiciones de preparación, la temperatura de calcinación, el contenido de los componentes activos, la relación de composición óptima y las propiedades de los soportes (Breyse *et al.*, 1991; Wang & Wu, 1992).

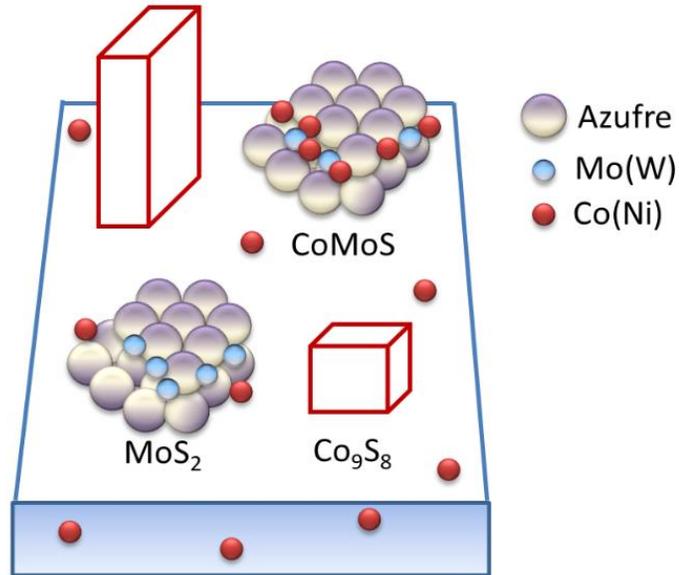


Figura 2.7. Estructuras formadas durante la sulfuración de catalizadores soportados sobre Al_2O_3 (Topsøe & Clausen, 1984).

Con base en el modelo CoMoS, se reportan la presencia de 2 distintas fases CoMoS en catalizadores soportados en Al_2O_3 en función de la temperatura de sulfuración (Topsøe *et al.*, 1986):

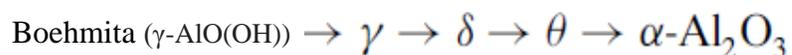
- Tipo I: Sulfuración incompleta y fuerte interacción con el soporte. Se presentan enlaces Mo-O-Al.
- Tipo II: Interacción débil con el soporte.

Existen diversos estudios donde se muestra que el efecto del soporte en las características de la fase activa, por ejemplo, se conoce que las laminillas de MoS_2 soportadas sobre Al_2O_3 presentan una mayor proporción de planos borde (1010) que catalizadores Mo/ TiO_2 . Así mismo, Pratt *et al.* muestran la existencia de un efecto geométrico al analizar la morfología del MoS_2 por microscopía de alta resolución y encuentran que se presenta un apilamiento de 1 hasta 6 laminillas de MoS_2 en la superficie de Al_2O_3 o SiO_2 , mientras que en el TiO_2 se encuentran estructuras del Tipo I (Breyse *et al.*, 1991).

2.2. Soportes

La función principal de un soporte es la dispersión de la fase activa sobre su superficie además de que brinda al sistema catalítico resistencia mecánica y térmica evitando la desactivación a partir de condiciones de reacción severas (alta temperatura y/o presión). Los soportes utilizados comúnmente en reacciones de HDS son sólidos porosos que presentan una alta área superficial (Fuentes & Díaz, 1997). Distintos materiales han sido estudiados como soportes en reacciones de HDT, 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 Al_2O_3 , esto se atribuye a diversos fenómenos como: la morfología de la fase sulfurada, los tipos de enlaces químicos con los soportes, la presencia de distintas propiedades ácidas, etc. No obstante, la mayoría de estos estudios presentan la actividad en función de una variable distinta a la masa o volumen de catalizador (Breysse *et al.*, 1991). La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sigue siendo uno de los soportes más utilizados en la industria petrolera ya que cuenta con las características mencionadas anteriormente, además de que tiene un bajo costo.

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una de las fases estables que se presenta durante la transición de la boehmita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) a la fase termodinámicamente estable corindón, se presenta aproximadamente en el intervalo de temperaturas de 350 °C a 1000 °C (Paglia *et al.*, 2006):



La estructura cristalina de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se describe como una espinela defectuosa, se conoce así debido a que presenta una pequeña distorsión tetragonal de la red cúbica; los átomos se encuentran desplazados de las posiciones ideales de una espinela y existen vacancias catiónicas en la red (Rudolph, 2019). En la Figura 2.8 se presenta un esquema de la estructura cristalina de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La estructura esta descrita por el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ la cual consiste en 32 iones de oxígeno con un arreglo cúbico centrado en las caras. A causa de la relación catiónica 2:3 del Al_2O_3 se producen vacancias en una relación de 8/3 átomos de aluminio por celda unidad creando una distorsión tetragonal de la red (Liu *et al.*, 2014). Al respecto conviene decir que no se ha demostrado si las vacancias son generadas totalmente en los sitios tetraédricos u octaédricos, o en una relación específica. Distintos modelos explican que este tipo de materiales suelen crear defectos planares

los cuales provocan la formación de vacancias preferentemente en las familias de planos {001}, {011} y {111}.

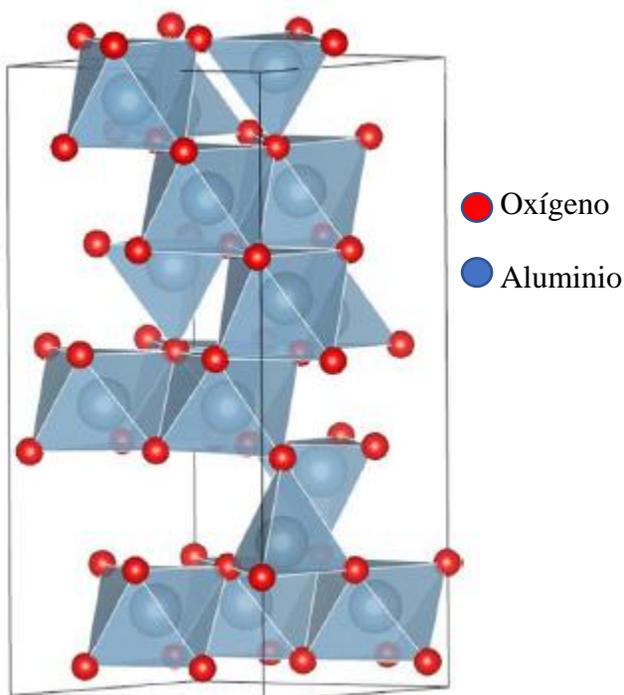


Figura 2.8. Estructura cristalina de la γ -Al₂O₃ (Liu et al, 2014).

Anteriormente se creía que la γ -Al₂O₃ era un componente inerte al proceso catalítico y que su única función era proporcionar una superficie para depositar la fase activa (Breysse *et al.*, 1991). Sin embargo, un gran número de estudios recientes muestran que tiene influencia en la reactividad y selectividad durante la reacción dependiendo de su estructura y acidez (Prieto et al, 2015; Díaz de León, 2020). Se han reportado incluso efectos electrónicos y morfológicos en la fase activa provocados por el soporte. Estudios realizados por nuestro grupo de investigación muestran el efecto de distintos soportes en catalizadores NiW (Díaz de León *et al.*, 2017). En la Figura 2.9 se presenta la actividad catalítica registrada para la HDS del 3MT. A pesar de que los materiales de óxidos mixtos alúmina-titania y zirconia-titania presentan una mayor actividad que la γ -Al₂O₃, el aumento registrado es mínimo, aproximadamente de un 5% con respecto a la γ -Al₂O₃. Otro estudio de Díaz de León *et al.* muestra que las propiedades de la γ -Al₂O₃ son modificadas al incorporar átomos de galio en la estructura. Los resultados muestran una mejora en la actividad catalítica de HDS del 3MT lo cual se atribuye a la presencia de espinelas superficiales de GaAl₂O₄ (Díaz de León et al., 2012). En estudios de Gutiérrez-Alejandre *et al.* se analiza el efecto del Ti como aditivo

en catalizadores NiW donde encuentran la formación de distintas especies superficiales de Ti las cuales resultan en un cambio de las propiedades electrónicas de la γ -Al₂O₃, creando un carácter semiconductor del material, esto dependiendo del método de preparación. Además, por espectroscopía infrarroja muestran que al incorporar Ti en γ -Al₂O₃ disminuye el contenido de especies tetraédricas de W. De lo anterior resulta una mejor reducibilidad de la fase activa al incorporar titanio en el soporte (Gutiérrez-Alejandre *et al.*, 2005). En este sentido se han realizado estudios similares para alterar las propiedades catalíticas de la γ -Al₂O₃ al incorporar otros elementos. En el estudio de Prieto y colaboradores se realizó la deposición de monocapas de distintos óxidos MO_x (M= Sm, Y, Ta, Ti, W, Sm) sobre γ -Al₂O₃ por el método de impregnación, donde encuentran un efecto intrínseco del soporte sobre la fase activa, el cual es atribuido al cambio en las propiedades ácido-base (Prieto *et al.*, 2015).

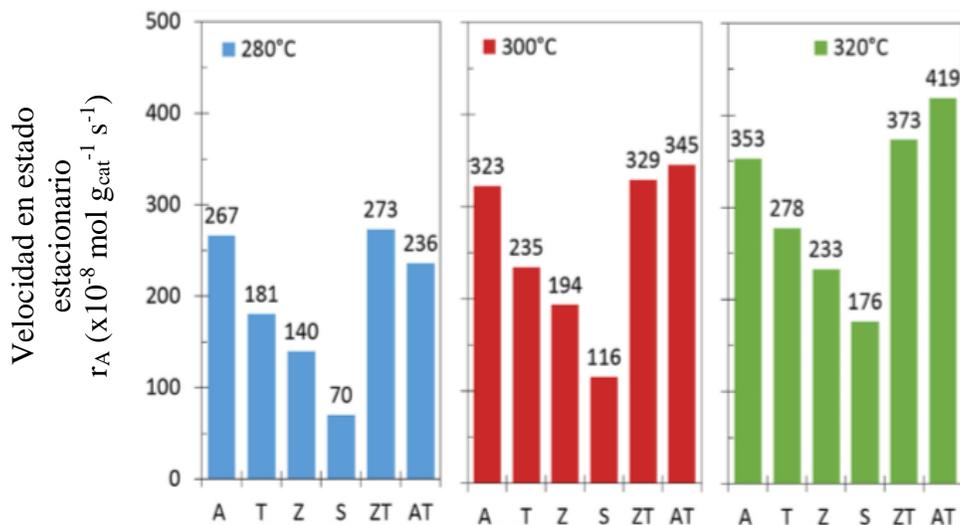


Figura 2.9. Actividad catalítica de catalizadores NiW en distintos soportes en la HDS del 3MT (Díaz de León *et al.*, 2017).

2.3. Itrio como aditivo

Los metales de tierras raras suelen ser empleados como promotores en catalizadores, alterando las propiedades electrónicas y estructurales para promover una mejor actividad, selectividad y estabilidad térmica en diversos sistemas catalíticos (Long *et al.*, 2016). Los materiales basados en $Y_2O_3-Al_2O_3$ por lo general son estudiados en láseres dado sus excelentes propiedades ópticas. Las estructuras que suelen formar este tipo de materiales se conocen como: monoclinica itrio-aluminio (YAM, $Y_4Al_2O_9$), granate itrio-aluminio (YAG, $Y_3Al_5O_{12}$) y perovskita itrio-aluminio (YAP, $YAlO_3$) (Li *et al.*, 2012). En la Figura 2.10 se presenta la estructura cristalina del YAG. También los materiales itrio-aluminio se han estudiado para su uso como soporte o catalizadores.

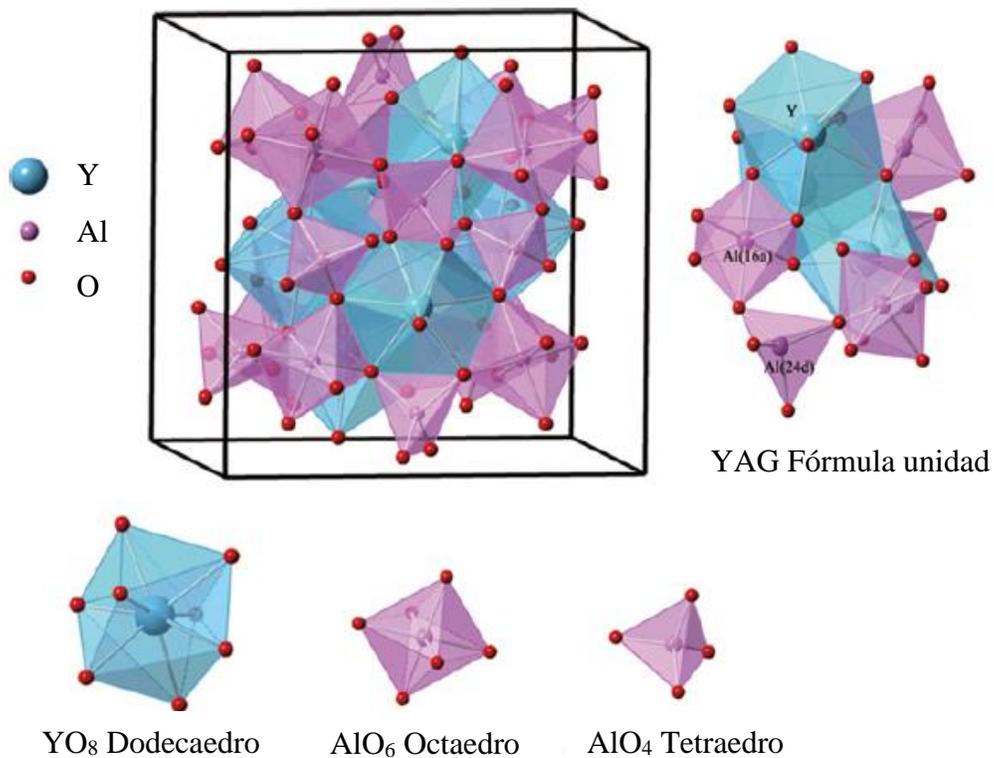


Figura 2.10. Estructura cristalina YAG (Li *et al.*, 2012).

Estudios de Long muestran que al dopar la $\gamma-Al_2O_3$ con itrio se incrementa la estabilidad y la dispersión de especies de Pt para su uso en procesos de deshidrogenación, así mismo mencionan que impide la formación de coque durante la reacción (Long *et al.*, 2016). En algunos estudios se

explica la mejora de las propiedades catalíticas durante la reformación de metano a una promoción en la movilidad del oxígeno y por lo tanto la reducibilidad del catalizador, así mismo evita el sinterizado de la fase activa y el depósito de carbono (Ramírez-Hernández *et al.*, 2016). En el trabajo de Mansouri *et. al.* se introduce itrio en catalizadores $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ para su uso en reacciones de HDS a condiciones de baja presión, los resultados muestran que la presencia del itrio en el material inhibe reacciones de hidrocraqueo, aumenta la selectividad a la ruta de DDS, y además evita el sinterizado de las nanopartículas de Pt mejorando la estabilidad térmica de los materiales (Mansouri *et al.*, 2017).

2.4. Conclusiones del análisis bibliográfico

- Los catalizadores de HDS se componen de laminillas apiladas de MoS_2 o WS_2 , el uso de promotores como el Níquel o Cobalto permite obtener estructuras del tipo CoMoS, las cuales presentan una alta actividad de HDS.
- Es deseable una baja selectividad hacía la ruta de HID en catalizadores utilizados en la HDS de cortes ligeros, esto para evitar la hidrogenación de productos de alto valor agregado.
- Además de proporcionar estabilidad térmica y sitios para dispersar la fase activa, un soporte influye en la actividad de catalizadores de HDS dependiendo del tipo de interacción con la fase activa.
- Debido a sus propiedades texturales, mecánicas y electrónicas, el Al_2O_3 en su fase de transición metaestable gamma es utilizado como soporte en catalizadores de HDS.
- El uso de aditivos permite modular las propiedades superficiales de los soportes y por lo tanto modificar la interacción con las especies CoMoS.
- Los trabajos reportados que utilizan itrio como aditivo muestran un efecto favorable en las propiedades de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Como se puede apreciar en lo descrito en este capítulo no se ha reportado en la literatura un estudio sistemático de los efectos producidos por la adición de itrio en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ usada para preparar catalizadores NiW. Con base en las conclusiones anteriores postulamos la siguiente hipótesis.

2.5. Hipótesis

Es posible modular las propiedades de la γ -Al₂O₃ en función del contenido metálico de itrio presente en su estructura. Los cambios en las propiedades electrónicas y morfológicas al utilizar itrio como aditivo serán favorables para ser utilizados como soportes en catalizadores de hidrodesulfuración.

2.6. Objetivo general

Estudiar el efecto del itrio en las propiedades generales de los materiales mediante distintas técnicas de caracterización y analizar así su efecto en la actividad catalítica en una reacción modelo de hidrodesulfuración.

2.7. Objetivos particulares

- Sintetizar los soportes Y-Al₂O₃ con distintos porcentajes en peso de itrio (0, 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3.0, 4.5, 6.0 y 12)%, por el método de impregnación por humedad incipiente.
- Utilizar los soportes para preparar catalizadores NiW (2.8 átomos de W·nm⁻² y relación atómica: Ni/(Ni+W) = 0.41.
- Realizar un estudio de acidez de los soportes en la reacción catalítica de la molécula de 2-propanol.
- Realizar análisis cinético de actividad catalítica y selectividad en la reacción de HDS del 3MT.
- Explicar los cambios de actividad catalítica con base en los resultados de caracterización de los soportes Y-Al₂O₃.

2.8. Referencias

- Breysse, 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)
- Daage, M., & Chianelli, R. R. (1994). Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” Model. *Journal of Catalysis*, 149(2), 414–427. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1308>
- Díaz de León, J. N. (2010). *Efecto del soporte Ga-Al₂O₃ en catalizadores WS₂ y NiWS para hidrodesulfuración*. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana.
- Díaz de León, J. N., Castañeda-García, A. L., Soto-Arteaga, C. E., Torres-Otañez, G., Esqueda-Barrón, Y., Guzmán-Cruz, M. A., Alonso-Núñez, G., & Fuentes-Moyado, S. (2020). Selective removal of sulfur from 3-methyl thiophene under mild conditions over NiW/Al₂O₃-TiO₂ modified by surfactants. *Catalysis Today*, S0920586120304582. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.072>
- 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/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363–364, 311–321. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.07.006>
- 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>
- Dos Santos, N., Dulot, H., Marchal, N., & Vrinat, M. (2009). New insight on competitive reactions during deep HDS of FCC gasoline. *Applied Catalysis A: General*, 352(1–2), 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.035>
- Fuentes, S., Díaz, G. (2016). Catalizadores ¿la piedra filosofal del siglo XX? Fondo de Cultura Económica.
- Gutiérrez-Alejandro, A., Ramírez, J., Val, I. J., Peñuelas-Galaz, M., Sánchez-Neri, P., & Torres-Mancera, P. (2005). Activity of NiW catalysts supported on TiO₂-Al₂O₃ mixed oxides. *Catalysis Today*, 107–108, 879–884. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.103>
- He, Z., & Que, W. (2016). Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties,
- Li, Z., Liu, B., Wang, J., Sun, L., Wang, J., & Zhou, Y. (2012). Mechanism of Intrinsic Point Defects and Oxygen Diffusion in Yttrium Aluminum Garnet: First-Principles Investigation. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(11), 3628–3633. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05440.x>
- Liu, Y., Cheng, B., Wang, K.-K., Ling, G.-P., Cai, J., Song, C.-L., & Han, G.-R. (2014). Study of Raman spectra for γ -Al₂O₃ models by using first-principles method. *Solid State Communications*, 178, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2013.09.030>
- Long, L.-L., Lang, W.-Z., Yan, X., Xia, K., & Guo, Y.-J. (2016). Yttrium-modified alumina as support for trimetallic PtSnIn catalysts with improved catalytic performance in propane dehydrogenation. *Fuel Processing Technology*, 146, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.012>
- Mansouri, A., & Semagina, N. (2017). Enhancement of palladium-catalyzed direct desulfurization by yttrium addition. *Applied Catalysis A: General*, 543, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.016>
- Paglia, G., Božin, E. S., & Billinge, S. J. L. (2006). Fine-Scale Nanostructure in γ -Al₂O₃. *Chemistry of Materials*, 18(14), 3242–3248. <https://doi.org/10.1021/cm060277j>

- Prieto, G., De Mello, M. I. S., Concepción, P., Murciano, R., Pergher, S. B. C., & Martínez, (2015). Cobalt-Catalyzed Fischer–Tropsch Synthesis: Chemical Nature of the Oxide Support as a Performance Descriptor. *ACS Catalysis*, 5(6), 3323–3335. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00057>
- Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V., & Kis, A. (2011). Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*, 6(3), 147–150. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>
- Ramírez-Hernández, G. Y., Viveros-García, T., Fuentes-Ramírez, R., & Galindo-Esquível, I. R. (2016). Promoting behavior of yttrium over nickel supported on alumina-yttria catalysts in the ethanol steam reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(22), 9332–9343. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.080>
- Rudolph, M., Motylenko, M., & Rafaja, D. (2019). Structure model of γ -Al₂O₃ based on planar defects. *IUCrJ*, 6(1), 116–127. <https://doi.org/10.1107/S2052252518015786>
- Sim, S., Keller, K.A. & Mah, T. Phase formation in yttrium aluminum garnet powders synthesized by chemical methods. *Journal of Materials Science* 35, 713–717 (2000). <https://doi.org/10.1023/A:1004709401795>
- Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, 86(1–4), 211–263. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00412-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00412-7)
- Song, H., Xu, X., Song, H., Jiang, N., & Zhang, F. (2014). Synthesis of a yttrium-modified bulk Ni₂P catalyst with high hydrodesulfurization activity. *Catalysis Communications*, S1566736714004294. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.10.010>
- synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction. *Applied Materials Today*, 3, 23–56. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.02.001>
- Topsøe, H., & Clausen, B. S. (1984). Importance of Co-Mo-S Type Structures in Hydrodesulfurization. *Catalysis Reviews*, 26(3–4), 395–420. <https://doi.org/10.1080/01614948408064719>
- Topsøe, H., & Clausen, B. S. (1986). Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis*, 25(1–2), 273–293. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81246-4](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81246-4)
- Topsøe, H., Candia, R., Topsøe, N.Y., Clausen, B. S., & Topsøe, H. (1984). On The State of the Co-MO-S Model. *Bulletin Des Sociétés Chimiques Belges*, 93(8–9), 783–806. <https://doi.org/10.1002/bscb.19840930820>
- Toulhoat, H., & Raybaud, P. (2013). Catalysis by transition metal sulphides: From molecular theory to industrial application. (Toulhoat & Raybaud, 2013)
- van Haandel, L., Smolentsev, G., van Bokhoven, J. A., Hensen, E. J. M., & Weber, T. (2020). Evidence of Octahedral Co–Mo–S Sites in Hydrodesulfurization Catalysts as Determined by Resonant Inelastic X-ray Scattering and X-ray Absorption Spectroscopy. *ACS Catalysis*, 10978–10988. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03062>
- Wang, I., & Wu, J.-C. (1992, julio 14). US5130285A. United States. Recuperado a partir de <https://patents.google.com/patent/US5130285/en>

Capítulo 3

Metodología

3.1. Preparación de los soportes $Y(x)-Al_2O_3$

Distintos porcentajes de itrio (0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3.0, 4.5, 6.0 y 12)% fueron incorporados en $\gamma-Al_2O_3$ comercial (Saint-Gobain) previamente tamizada (80-120 μm) utilizando el método de impregnación por humedad incipiente. Los soportes fueron identificados como $Y(x)-Al_2O_3$, donde x corresponde al porcentaje en peso de itrio. Como precursor de itrio se utilizó el reactivo $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99%).

Se calculó la cantidad de precursor correspondiente al peso x necesario para preparar los distintos materiales $Y(x)-Al_2O_3$. La cantidad de precursor fue disuelta en H_2O y se dejó en agitación por 15 min a 300 rpm. Se secaron 2 g de $\gamma-Al_2O_3$ comercial a 120 °C durante 4 horas para eliminar el exceso de humedad. Se añadió la disolución y se mezcló con el polvo cuidadosamente. Los polvos se dejaron en reposo durante 24 h a temperatura ambiente. Los materiales fueron calcinados a 550 °C por 4 h utilizando una rampa de 1°C min⁻¹. Así mismo, se prepararon 2 g de óxido de itrio como material de referencia utilizando el mismo precursor y condiciones de calcinación, este fue identificado como Y_2O_3 .

3.2. Preparación de los Catalizadores $NiW/Y(x)-Al_2O_3$

Se realizó una impregnación simultánea de los metales Ni y W por el método de llenado de poro. Se calculó la concentración de metatungstato de amonio (MTA= $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$, Aldrich, 99%) para obtener 2.8 átomos de W nm⁻², considerando los resultados de propiedades texturales obtenidas por fisisorción de N_2 . En el caso del Ni se consideró una relación atómica nominal de $Ni/(Ni+W) = 0.41$, utilizando nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot x \cdot 6H_2O$, Aldrich, ACS) como precursor. Se utilizó como agente quelante el ácido cítrico, este fue disuelto en agua y posteriormente se le agregó MTA. Después se disolvió el $Ni(NO_3)_2$ y se agregó a un crisol con 2 g del soporte $Y(x)-Al_2O_3$. Los polvos se dejaron en reposo durante 24 h y posteriormente se calcinaron a 450 °C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 1°C min⁻¹. Los catalizadores se identificaron como $NiW/Y(x)-Al_2O_3$, donde x corresponde al porcentaje en peso de itrio. Así mismo, se prepararon dos catalizadores a base de Ni y W soportados en Al_2O_3 , estos fueron identificados como W/Al_2O_3 y Ni/Al_2O_3 , respectivamente. La activación de los catalizadores se realizó previo a la reacción como se describe en la sección de evaluación catalítica.

3.3 Caracterización de los materiales $Y(x)-Al_2O_3$

Se utilizaron distintas técnicas para analizar los soportes y catalizadores. La técnica de dispersión dinámica de luz y la fisisorción de N_2 únicamente se utilizaron para analizar los materiales $Y(x)-Al_2O_3$, al igual que la reacción catalítica del 2-propanol. Los soportes no fueron evaluados en la HDS del 3MT, la evaluación sólo contempló los materiales $NiW/Y(x)-Al_2O_3$.

3.3.1 Potencial Z

En la Figura 3.1 se presenta el esquema el modelo de doble capa eléctrica donde se visualiza el ambiente de una partícula suspendida en un líquido; se conoce como capa de Stern a la región del líquido en el cual se concentran los iones superficiales mientras que la región exterior se conoce como capa difusa, la frontera entre estas regiones es conocida como plano de corte y la diferencia de potencial en esta región se conoce como Potencial Z (PZ).

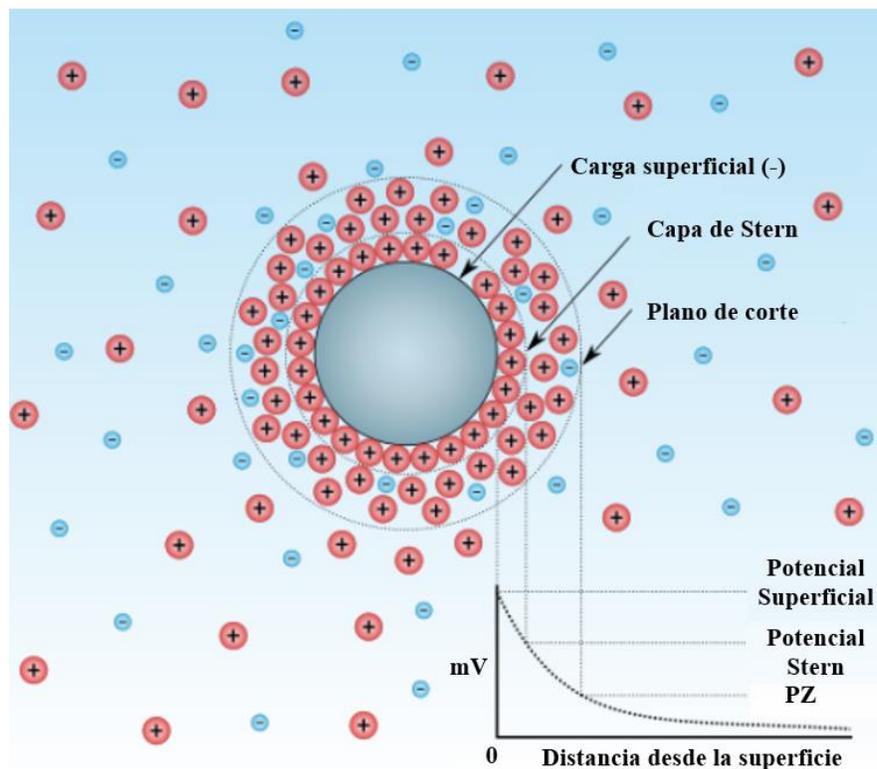


Figura 3.1. Esquema del modelo de doble capa eléctrica (Bolívar, 2020).

En un experimento de movilidad electroforética se puede calcular el PZ ya que este es proporcional a la velocidad de las partículas dispersas en un fluido. En este experimento se coloca el líquido en una celda con dos electrodos a los cuales es aplicado un potencial, la velocidad de las partículas es medida por la técnica de velocimetría por láser Doppler. Esta técnica consiste en superponer la señal de un láser de referencia y la señal obtenida del mismo laser incidido sobre la celda a un cierto ángulo. La fluctuación de estas señales es proporcional a la velocidad de las partículas, y por lo tanto al potencial Z. El cálculo de punto isoeléctrico o punto de carga cero (PCC) se define como el pH para el cual el valor del potencial Z es 0 (Malvern, 2013).

El cálculo de punto de carga cero (PCC) de los soportes se realizó utilizando el equipo de dispersión dinámica de luz Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical). Se dispersaron 5 mg de material en 20 ml de NaCl 0.1 M. La titulación se realizó utilizando disoluciones de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M. Se realizó la medición de potencial Z a diversos valores de pH. El PCC de los materiales se determina en la intersección con la abscisa de la curva obtenida con los puntos de potencial Z vs pH.

3.3.2. Fisisorción de N_2

El fenómeno de adsorción consiste en la adhesión de átomos y moléculas de un gas o líquido (adsorbato) sobre una superficie (adsorbente). Se conoce como fisisorción a la interacción del adsorbato y el adsorbente donde no ocurre una transferencia o compartimiento de electrones (Che & Védrine, 2012). La fisisorción de N_2 tiene como fundamento la obtención de la isoterma de adsorción y desorción de N_2 ; se registra la cantidad de gas adsorbido por gramo del sólido de muestra en función del cambio de la presión relativa (P/P_0), donde P representa la presión de equilibrio y P_0 la presión de saturación del N_2 a su temperatura de ebullición (-196°C). La técnica de fisisorción de N_2 es utilizada para obtener las isotermas de adsorción de un material sólido y así determinar su área superficial, volumen y distribución de tamaño de poro (Thomas & Thomas, 2015).

Según la IUPAC se clasifica la estructura porosa dependiendo del diámetro; (i) microporos (tamaño < 2 nm), (ii) mesoporos, (2-50 nm), y (ii) macroporos (> 50 nm). En la Figura 3.2 se muestran los tipos de isotermas de fisisorción y ciclos de histéresis según la clasificación de la

IUPAC. Los ciclos de histéresis están relacionados al fenómeno de condensación capilar; proveen información de la estructura porosa y del mecanismo de adsorción del adsorbato (Thommes *et al.*, 2015).

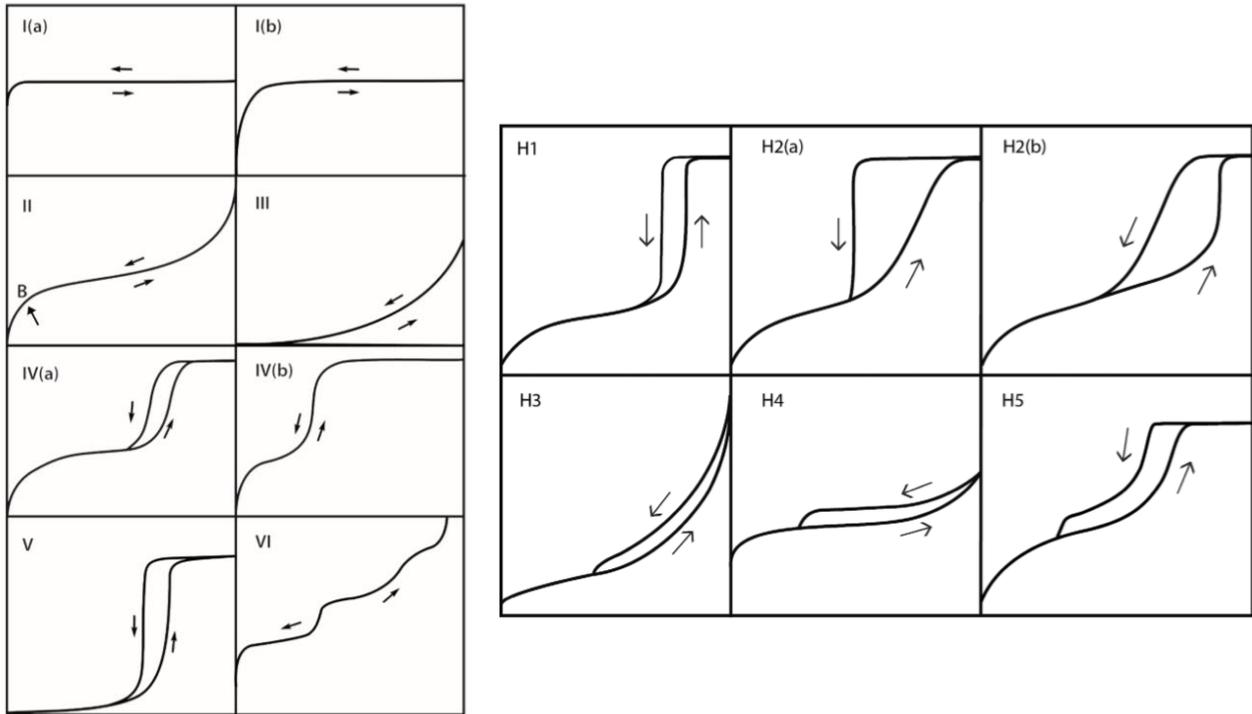


Figura 3.2. Clasificación de tipos de isothermas de fisisorción y ciclos de histéresis según la IUPAC (Thommes *et al.*, 2015).

Para la determinación de las isothermas de adsorción de N_2 se utilizó el equipo TriStar II 3020 (Micrometrics). Previamente a la fisisorción de N_2 , las muestras fueron sometidas a un tratamiento de desgasificación en vacío a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 h para eliminar contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en los poros de los catalizadores. Posteriormente se sometieron a presiones crecientes de N_2 hasta alcanzar la saturación. De los datos tomados a presiones relativas inferiores a $P/P_0 = 0.3$ se obtuvo la superficie específica aplicando la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (método BET). Para realizar el cálculo de tamaño de poro se utilizó el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.3.3. Difracción de Rayos X (DRX)

En un cristal se presenta un arreglo ordenado de átomos donde su posición puede visualizarse geoméricamente como una familia de planos con un espaciamiento sistemático, los cuales se conocen como planos de Bragg. La distancia entre los planos se conoce como distancia interplanar d . La difracción de rayos X tiene su fundamento en la interferencia destructiva y constructiva de las ondas difractadas en ciertas direcciones en un material de acuerdo con la ley de Bragg (Ecuación 3.1). En la Figura 3.3 se muestran dos rayos X (I y II) de longitud de onda λ incidiendo sobre la familia de planos de Bragg en un ángulo θ . 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

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

Ecuación 3.1

ya que el rayo II viaja una distancia $2d \sin \theta$ más lejos que el rayo I. El entero n corresponde al orden del rayo difractado. Mediante esta expresión se puede relacionar λ y d con el ángulo de incidencia del haz difractado (θ). Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es destructiva (Beisser, 1995).

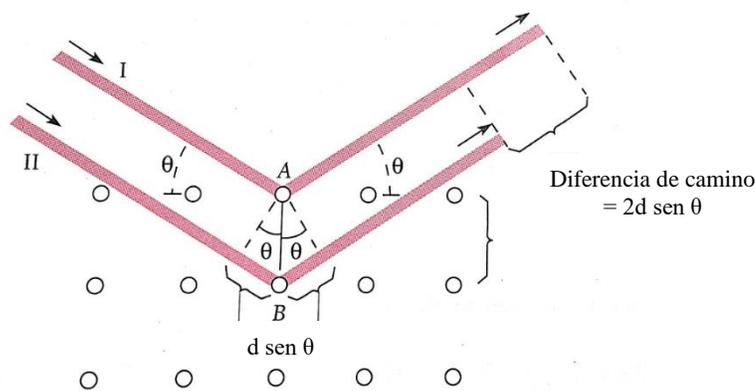


Figura 3.3. Difracción de rayos X de acuerdo con la ley de Bragg (Beisser, 1995).

Los rayos X en un equipo de difracción son generados al aplicar una diferencia de potencial sobre un filamento de tungsteno, los electrones emitidos chocan con una placa metálica generando

fotones con una longitud de onda desde 0.01 nm a 10 nm. El patrón de difracción es generado al variar el ángulo de incidencia de los rayos X, mientras que un detector es colocado de manera que registre la intensidad de los rayos que son difractados en un mismo ángulo (Aparicio & Avalos, 2001). La aplicación fundamental de la técnica de DRX es identificar el ordenamiento estructural de las muestras cristalinas, la identificación cualitativa de la composición química y la determinación del tamaño de los cristales en el material cristalino. Debido a que un compuesto produce un patrón de difracción característico, un material puede identificarse al comparar su difractograma con los recopilados por el centro internacional de datos de difracción (ICCD, por sus siglas en inglés) (ICDD – *International Centre for Diffraction Data*, s/f).

Se identificó la estructura cristalina de los materiales Y(x)-Al₂O₃ y NiW/Y(x)-Al₂O₃ utilizando el difractómetro AERIS (Malvern Panalytical) con radiación de CuK α ($\lambda = 0.15406$ nm). Los parámetros de medición fueron: velocidad de barrido de 0.02° cada 0.5 s en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 10° y 80°.

La Ecuación 3.2 (Hammond, 2009, p. 382) se utilizó para calcular la distancia interplanar asumiendo un sistema cúbico en el caso de los materiales Y(x)-Al₂O₃

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Ecuación 3.2

mientras que el tamaño de cristal (L) se calculó a partir de la fórmula de Scherrer (Ecuación 3.3) (Cullity & Stock, 2001, pp. 96–102)

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta)}$$

Ecuación 3.3

donde θ =ángulo de Bragg, K es el factor de forma con valor de 0.89, B es la anchura a media altura considerando la resolución del instrumento igual a 0.033°.

3.3.4. Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

La espectroscopía UV-Vis tiene como objeto de estudio las transiciones electrónicas generadas por la interacción de la materia con radiación electromagnética en la región ultravioleta y visible. La región ultravioleta (UV) comprende longitudes de onda entre 10 a 380 nm, mientras que el intervalo de longitudes de onda del espectro visible es de 380-750 nm (Picollo *et al.*, 2019).

La reflectancia se define como la razón 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. Para analizar polvos en un espectrómetro *UV-Vis* se utiliza una esfera de integración, en este sistema óptico el haz especular sale por la esfera sin ser detectado y únicamente la reflectancia difusa es calculada (Torrent & Barrón, 2015).

Los espectros UV-Vis se obtuvieron utilizando el equipo Cary 5000 UV-Vis *NIR* (Agilent Technologies) equipado con un accesorio de reflectancia difusa (DRA-1800). El intervalo de longitud de onda en el estudio fue de 190 nm – 800 nm, con un ancho de banda espectral igual a 2. Los valores obtenidos se utilizaron para calcular el espectro de absorción mediante la Ecuación 3.4, la cual es conocida como función de Kubelka-Munk (Kubelka, 1933).

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

Ecuación 3.4

Donde K y S representan los coeficientes de absorción y reflexión, respectivamente.

Asimismo, se calcularon los valores de energía de borde utilizando el método de Tauc (Tauc *et al.*, 1966); se graficaron los valores de la Ecuación 3.5 en función de la energía, la intersección con la abscisa determina la energía de borde.

$$(F(R) \cdot hv)^{\frac{1}{n}} = B(hv - E_g)$$

Ecuación 3.5

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, B es una constante y E_g es la energía de borde. En el factor exponencial, n es el tipo de transición electrónica, un valor igual a 2 o $\frac{1}{2}$ representa una transición indirecta o directa, respectivamente. En una transición directa el valor del vector k en la zona de Brillouin es el mismo en el mayor estado de energía de la banda de valencia y en el mínimo estado de energía de la banda de conducción; en una transición indirecta el valor de los vectores k difiere.

3.3.5. Espectroscopía Raman

Mediante la técnica de espectroscopía Raman es posible obtener información química y estructural de compuestos orgánicos e inorgánicos al identificar los modos vibracionales presentes en los materiales. Esto se hace al incidir un haz monocromático (e.g. un láser) con longitudes de onda dentro del espectro visible o infrarrojo sobre una muestra, detectando la cantidad de luz dispersada inelásticamente mediante una cámara CCD (InPhotonics, s/f).

El principio general de la espectroscopía 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. Mientras que, en la dispersión inelástica, o también conocida como dispersión Raman se presenta un cambio de energía, ambos fenómenos se ilustran en la Figura 3.4. Se conoce como dispersión anti-Stokes cuando los fotones dispersados presentan mayor energía que la radiación incidente y dispersión Stokes cuando la energía es menor. La dispersión Stokes Raman está relacionada con los niveles vibracionales presentes en el estado fundamental 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 (Nanophoton, 2013).

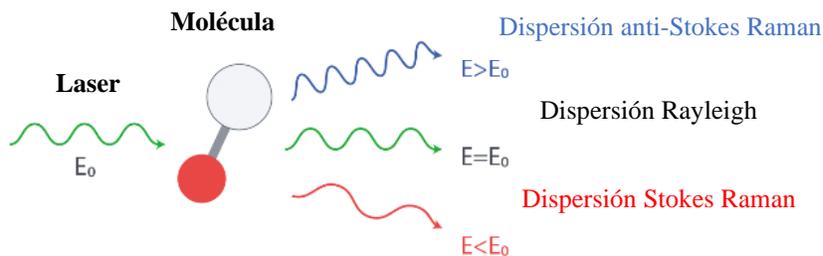


Figura 3.4. Dispersión de luz tipo Rayleigh y Raman sobre una molécula (Nanophoton, 2013).

Se obtuvo un espectro del precursor de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ utilizando el espectrómetro Horiba, Scientific X'plora ONE con el objetivo de identificar las especies presentes en la disolución de impregnación. Asimismo, se obtuvo un espectro de la disolución de impregnación de los catalizadores a base de MTA y nitrato de níquel. La longitud de onda del láser fue de 532 nm, y los parámetros de medición fueron: un tiempo de exposición de 10 s, 1 adquisición y resolución espectral de 2 cm^{-1} . El intervalo de medición utilizado fue de 200 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} . Los soportes no presentaron señales dentro de esta zona y los espectros obtenidos se muestran en el Apéndice 1. Los espectros Raman de los soportes se obtuvieron utilizando el espectrómetro Renishaw in Via Microscope equipado con un sistema óptico Leica y un detector CCD. Para las mediciones de los soportes y catalizadores se utilizó como fuente de excitación un láser con longitud de onda de 785 nm. Los parámetros utilizados fueron: un tiempo de exposición de 10 s, 20 adquisiciones y resolución espectral de 1 cm^{-1} . La calibración de ambos equipos se realizó con base en la posición del pico de silicio en 520.6 cm^{-1} .

3.3.6. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de Reflectancia difusa (DRIFTS) y adsorción de CO

Los movimientos de vibración en una molécula tienen un nivel de energía discreto, la cual puede considerarse como empaquetada en la parte superior de cada nivel electrónico. Un material al absorber energía a partir de la interacción con ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre $40\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ (radiación infrarroja) puede presentar una transición en los niveles de energía de vibración. En una medición por espectroscopía infrarroja (*IR*) se pueden identificar distintas moléculas al asociarlas con sus frecuencias característica de absorción. Esta absorción de radiación

corresponde a la transición de los niveles de energía de vibración. El estudio de adsorción de moléculas como CO y NO por IR permite obtener información acerca de la composición y estructura superficial de una muestra; por ejemplo, es posible determinar las propiedades ácido-base de un material. (*Chemistry Library*, 2013; Thomas & Thomas, 2015).

Se utilizó un espectrómetro de transformada de Fourier FTIR-6300 (JASCO) equipado con una celda de reflectancia difusa HVC-DRP-5 (HARRICK) y un detector termoeléctrico *MCT*. Los espectros se tomaron en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Los materiales se mezclaron con bromuro de potasio (KBr) con relación $\frac{1}{20}$. El procedimiento para la medición constó de distintas etapas, primero se tomó un espectro de la muestra bajo un flujo de He, se realizó un tratamiento térmico hasta 180 °C y posteriormente se registró la segunda medición. Para la reducción de la muestra se colocó un flujo normal de 40 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2/He con relación $\frac{75}{25}$, la muestra se calentó hasta los 400 °C con una rampa de 5 °C $\cdot \text{min}^{-1}$ durante 30 minutos, al enfriar se realizó la tercera medición. La adsorción de CO se realizó a temperatura ambiente al colocar un flujo de 40 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de una mezcla CO/Ar al 10% durante 10 minutos. Después se colocó un flujo de He a 40 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y posteriormente se tomó la última medición. Los espectros de los soportes y catalizadores fueron procesados y graficados para su comparación.

3.3.7. 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 3.5: 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 mientras que la fase estacionaria consiste en una columna de tipo 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 (Ávila, 2016). 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 (Sheffield Halam University).

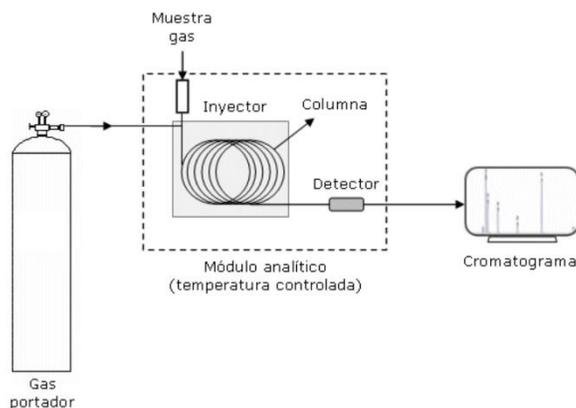


Figura 3.5. Esquema general de un cromatógrafo de gases (Ávila, 2016).

3.3.8. Reacción catalítica de 2-propanol

Por medio de la reacción catalítica del 2-propanol puede obtenerse información con respecto a las propiedades acido-base de un material ya que los distintos productos de reacción (propileno, acetona y di isopropil eter) dependerán de la naturaleza del sitio activo del material.

En el sistema de reacción utilizado en este trabajo se tiene acoplado un cromatógrafo de gases para el análisis de los compuestos presentes utilizando un cromatógrafo modelo 7890A A (Agilent Technologies) con un detector de ionización de flama (FID) equipado con una columna capilar HP-5.

Los soportes Y(x)-Al₂O₃ fueron evaluados en la reacción catalítica del 2-propanol utilizando un reactor diferencial de flujo continuo con cama empacada. Se colocaron 50 mg de muestra dentro del lecho catalítico. Un flujo de 100 cm³/min de N₂ fue enviado al saturador, el cual mantiene una temperatura de 20 °C del reactivo 2-propanol. La corriente saturada de 2POH se

envió al sistema de reacción; la reacción se llevó a cabo bajo un flujo de la mezcla saturada de 100 cm³/min a temperaturas desde 100-275 °C, los productos fueron analizados mediante cromatografía de gases. En la Tabla 3.1 se muestran los tiempos de retención para reactivos y productos durante la reacción.

Tabla 3.1 Tiempos de retención cromatográfica e identificación para reactivos y productos.

| Productos y reactivos | Tiempo de retención (min) |
|-------------------------|---------------------------|
| Propileno | 4.515 |
| Acetona | 7.260 |
| 2-propanol | 7.858 |
| Diisopropil éter (DIPE) | 13.675 |

El cálculo de velocidad de reacción se obtuvo a partir de la Ecuación 3.6,

$$-r_a = \frac{F_{2POH} \cdot \bar{x}}{m_c}$$

Ecuación 3.6

donde \bar{x} representa la media aritmética de conversión registrada a cierta temperatura, F_{2POH} es el flujo molar y m_c la masa del catalizador. En el Apéndice 2 se muestra el cálculo de flujo molar del 2-propanol. La conversión se obtuvo utilizando la Ecuación 3.7

$$\bar{x} = \frac{\sum A_P}{\sum A_P + A_{2POH}}$$

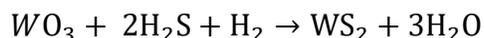
Ecuación 3.7

donde $\sum A_P$ representa la suma del área de los cromatogramas de los productos: propileno, acetona y DIPE, mientras que A_{2POH} es el área cromatográfica del 2POH.

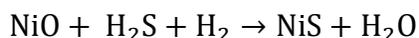
3.3.9 Evaluación catalítica en la hidrosulfuración del 3-metil-tiofeno

La evaluación catalítica se realizó en un reactor de flujo continuo para la HDS del 3-metil-tiofeno (C_5H_6S , 98%, Aldrich) operando a presión atmosférica. Dentro del lecho catalítico se colocaron 50 mg de catalizador en estado óxido para su posterior sulfuración. La sulfuración se realizó *in-situ* empleando un flujo de $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de la mezcla de 15% H_2S/H_2 y una rampa de temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar la temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ donde permaneció 4 horas. Después, se enfrió el horno y se hizo circular un flujo de N_2 para evitar la oxidación del catalizador sulfurado.

El proceso de sulfuración del catalizador da lugar a la formación de especies activas que son los sulfuros metálicos. Esto se logra mediante el cambio del estado de oxidación de W^{VI} a W^{IV} , de acuerdo con la reacción siguiente:



Mientras que para la activación del níquel utilizado como promotor en estado NiO , es sulfurado de acuerdo con la siguiente reacción:



Posterior a la activación del catalizador, se hizo pasar un flujo de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de una mezcla de H_2 y 3MT. La temperatura del 3MT en el saturador se mantuvo a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Los productos de reacción se tomaron a 5 distintas temperaturas ($280, 290, 300$ y $320 \text{ }^\circ\text{C}$). Los tiempos de retención para reactivos y productos se encuentran en la Tabla 3.2.

La obtención de conversión y velocidad de reacción se llevó a cabo por un análisis similar al realizado en la reacción catalítica del 2POH; sustituyendo en la ecuación 3.6 y 3.7 el área obtenida por la integración del cromatograma y calculando el flujo molar del 3MT (F_{3MT}) a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. En el apéndice 2 se muestra el cálculo de flujo molar para el 3MT.

Tabla 3.2. Tiempos de retención cromatográfica e identificación para reactivos y productos e registrados en la HDS del 3MT.

| Productos y reactivos | Identificación | Tiempo de retención (min) |
|------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| 3-metil-tiofeno | 3MT | 18.891 |
| 3-metiltetrahidro-tiofeno | 3MTHT | 18.715 |
| 2-metiltetrahidro-tiofeno | 2MTHT | 18.67 |
| 2-metil-hidrotiofeno | 2MHT | 15.872 |
| Isopreno | ISP | 9.091 |
| 2-metil 2-buteno | 2M2B | 10.699 |
| 2-metil 1-buteno | 2M1B | 7.91 |
| 3-metil 1-buteno | 3M1B | 7.083 |
| 2-metil butano | 2MB | 5.112 |

3.4. Referencias

- Aparicio, E., & Ávalos, M. (2001) *¿Qué son y para qué sirven los rayos X?* Divulgare, Año 9, N^o 36.
- Ávila, S. (s/f). Cromatografía de gases. Recuperado a partir de <https://www.e-medida.es/numero-10/cromatografia-de-gases-aplicada-a-la-industria-del-gas-natural/>
- Beiser, A. (1995). *Concepts of modern physics* (5th ed). New York: McGraw-Hill. pp. 69-72.
- Bolívar, G. (2020, junio 19). Potencial z: Valores, grados de coagulación, determinación, usos. *Lifeder*. <https://www.lifeder.com/potencial-z/>
- Che, M., & Védrine, J. C. (Eds.). (2012). *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts: from structure to surface reactivity*. Weinheim: Wiley-VCH. pp. 855
- Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray diffraction* (3. ed., internat. ed). Pearson/Prentice Hall.
- Hammond, C. (2009). *The basics of crystallography and diffraction* (3rd ed). Oxford University Press
- ICDD – International Centre for Diffraction Data. (s/f). Recuperado de <https://www.icdd.com>
- Infrared Spectroscopy. (2013). Chemistry LibreTexts. Recuperado a partir de [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy)
- InPhotonics: What is Raman spectroscopy? (s/f). Recuperado a partir de <http://www.inphotonics.com/raman.htm>
- Kubelka, P.; Munk, F. A Contribution to the Optics of Pigments. *Z. Technol. Phys.* 1931, 12, 593–599
- Malvern. (2013). *Zetasizer Nano Series — User Manual*. <https://www.malvernpanalytical.com/es/learn/knowledge-center/user-manuals/MAN0485EN>
- Picollo, M., Aceto, M., & Vitorino, T. (2019). UV-Vis spectroscopy. *Physical Sciences Reviews*, 4(4). <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>
- Sheffield Hallam University. (s/f). Gas Chromatography. Recuperado a partir de <https://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschr.htm>
- Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2), 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
- Thomas, J. M., & Thomas, W. J. (2015). *Principles and practice of heterogeneous catalysis* (2., rev. ed). Weinheim: Wiley-VCH. pp. 257
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. 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), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Torrent, J., & Barrón, V. (2015). Diffuse Reflectance Spectroscopy. En A. L. Ulery & L. Richard Drees (Eds.), *SSSA Book Series* (pp. 367–385). American Society of Agronomy and Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c13>
- What is Raman Spectroscopy? | Nanophoton. (2013). Recuperado a partir de <https://www.nanophoton.net/lecture-room/raman-spectroscopy/lesson-1-1>

Capítulo 4

Efecto del itrio en las propiedades generales de la γ -Al₂O₃

En este capítulo se presenta la caracterización relacionada con los soportes modificados con diferentes porcentajes de itrio, después de su impregnación y posterior calcinación. Debemos recordar que la γ - Al_2O_3 fue tamizada entre 80 y 120 mallas. Este tamaño de partículas nos permite descartar efectos de granulometría en las diferentes técnicas de caracterización.

4.1. Análisis de Potencial Z

De acuerdo a lo mencionado en la sección 3.3.5 de la metodología con la técnica de análisis electroforético se puede obtener el valor del potencial como función del pH del medio. Es decir, el proceso es similar a una titulación en la que se van agregando poco a poco cantidades de solución básica para incrementar los valores del pH. A valores de pH bajos (acidez) las cargas positivas sobre la superficie son mayoritarias por lo que el potencial es altamente positivo. Conforme se aumenta el pH las cargas se van equilibrando hasta que el potencial se vuelve negativo. El punto en donde el potencial es cero se conoce como el punto de carga cero (PCC) y se obtiene típicamente en donde la curva corta al eje x. En la Fig. 4.1 se presentan los resultados de esta titulación para los óxidos de referencia.

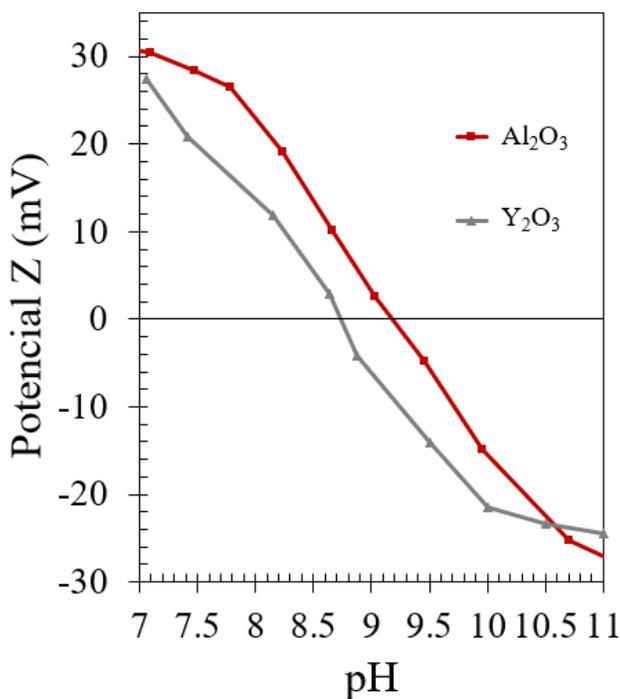


Figura 4.1. Curvas de potencial Z en función del pH para la obtención del PCC del Y_2O_3 y la γ - Al_2O_3 .

Se obtuvo el PCC a un pH de 8.75 y de 9.18 para el Y_2O_3 y la $\gamma-Al_2O_3$, respectivamente. Estos valores concuerdan con lo reportado en la literatura donde el Y_2O_3 presenta un menor PCC que la $\gamma-Al_2O_3$; en el caso del Y_2O_3 se han reportado PCC desde 7.5 a 8.5 mientras que para la $\gamma-Al_2O_3$ de 8.6 hasta 9.5 (Kosmulski, 2016).

Para los soportes $Y(x)-Al_2O_3$ se observa en la Fig 4.2 un ligero aumento con respecto a la $\gamma-Al_2O_3$ en el valor del PIE desde la muestra con contenido de itrio en peso de 0.6% hasta 2.4% (Fig. 4.2-A), este último presentando el mayor valor de PCC entre todos los materiales. Es claro también que la tendencia es disminuir el PCC conforme aumenta el porcentaje de itrio como se muestra en la (Fig. 4.2-B). El aumento en el PCC podría estar relacionado con una mayor presencia de especies superficiales con carácter básico.

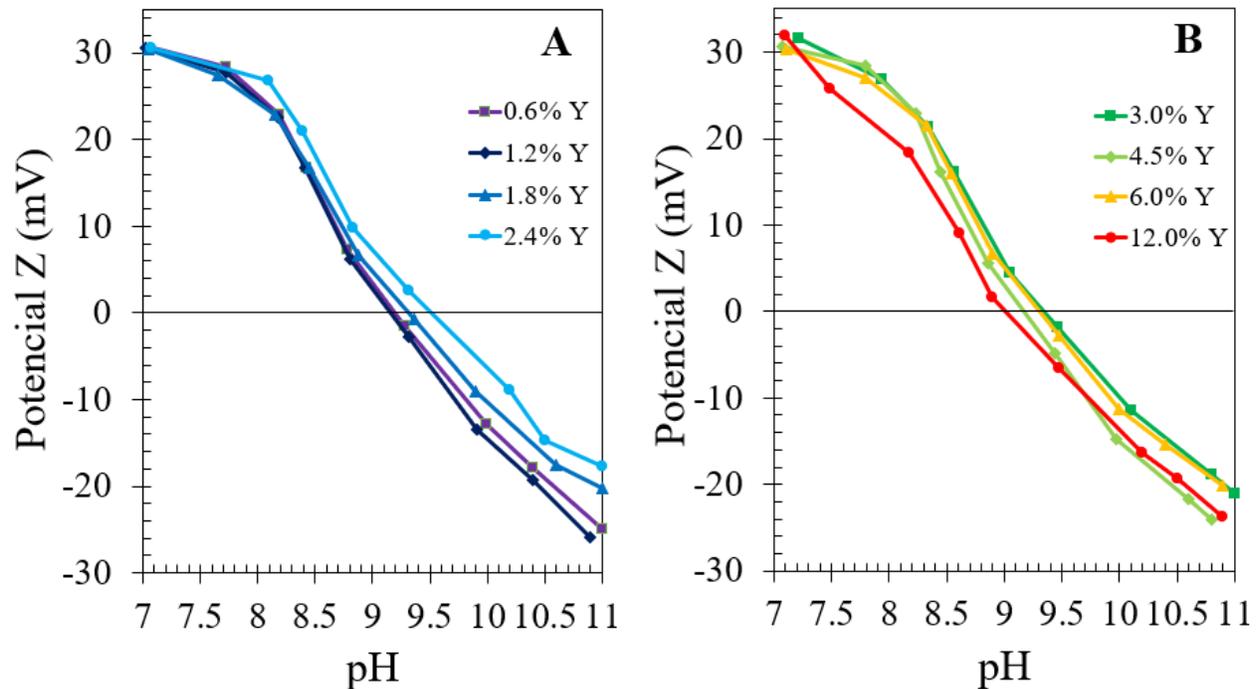


Figura 4.2. Curvas de potencial Z en función del pH para la obtención del PCC de los materiales $Y(x)-Al_2O_3$.

Los valores de PCC de los óxidos individuales y los materiales $Y(x)-Al_2O_3$ se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 4.1. Valores obtenidos de PCC de los materiales Y(x)-Al₂O₃ mediante el análisis de potencial Z.

| Muestra | PCC |
|------------------------------------------|------|
| γ -Al ₂ O ₃ | 9.15 |
| 0.6 | 9.17 |
| 1.2 | 9.21 |
| 1.8 | 9.35 |
| 2.4 | 9.58 |
| 3.0 | 9.41 |
| 4.5 | 9.23 |
| 6.0 | 9.34 |
| 12.0 | 9.08 |
| Y ₂ O ₃ | 8.72 |

Los valores de PCC obtenidos indican que se debiera utilizar una disolución con pH ácido para la impregnación de las especies hidroxil metálicas de Ni y W. Con esto se espera promover la adsorción del anión paratungstato B originado a partir de la disociación de la sal precurosa del W (MTA).

4.2. Fisisorción de N₂

Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas por la técnica de fisisorción de N₂ se muestran en la Figura 4.3. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC las isothermas son de tipo IV(a), la cual es característica de materiales mesoporosos (Thommes *et al.*, 2015). Particularmente, el tipo de isoterma IV(a) presenta un ciclo de histéresis debido a la condensación dentro de los poros de la muestra. El camino de desorción muestra que el ciclo de histéresis es de tipo H2(b) el cual indica que existe una distribución amplia de tamaño de los poros (Silvestre-Albero *et al.*, 2012).

La incorporación del itrio sobre la γ -Al₂O₃ mostró un efecto directo sobre sus propiedades texturales. Los resultados de área superficial, volumen y diámetro de poro se presentan en la Tabla 4.2. Así mismo, se muestra la relación en porcentaje de área de las muestras con respecto a la muestra de γ -Al₂O₃.

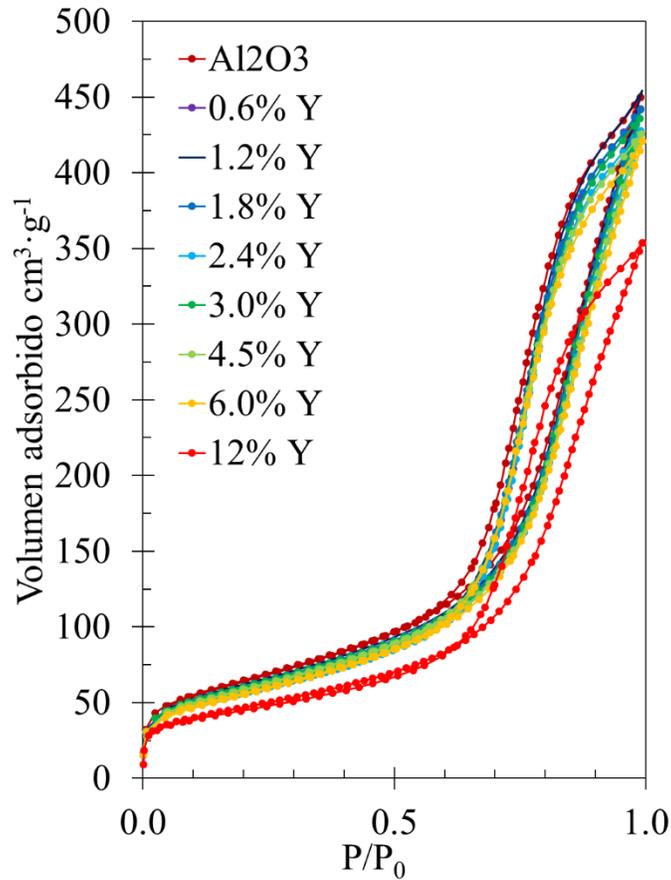


Figura 4.3. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los soportes Y-Al₂O₃.

Tabla 4.2. Resultados de área superficial, volumen y diámetro de poro promedio; y perdida de área superficial con respecto a la γ -Al₂O₃ de los materiales Y(x)-Al₂O₃.

| Muestra | Área superficial (m ² g ⁻¹) | Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹) | Diámetro de poro (Å) | Perdida de área superficial (%) |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| γ -Al ₂ O ₃ | 231 | 0.70 | 86 | - |
| 0.6% Y | 212 | 0.69 | 90 | 8 |
| 1.2% Y | 221 | 0.71 | 90 | 4 |
| 1.8% Y | 217 | 0.69 | 89 | 6 |
| 2.4% Y | 209 | 0.66 | 89 | 9 |
| 3.0% Y | 219 | 0.68 | 89 | 7 |
| 4.5% Y | 211 | 0.66 | 88 | 9 |
| 6.0% Y | 202 | 0.65 | 88 | 13 |
| 12.0% Y | 166 | 0.55 | 89 | 28 |

Los valores de área superficial muestran una disminución con respecto a la muestra de la γ -Al₂O₃. Las muestras con contenido metálico desde 0.6 a 4.5% en peso de itrio presentan un

promedio aritmético de pérdida de aproximadamente 7% del área superficial, mientras que la muestra 6.0 %Y y 12.0 %Y muestran una disminución del 13% y 28%, respectivamente. La disminución menor al 10% del área superficial con respecto a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ indicaría que las especies de itrio se encuentran dispersas en la superficie externa de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin bloquear los poros. Además, esta disminución de área superficial en las muestras con menor contenido metálico puede explicarse debido al tratamiento térmico realizado durante la metodología de impregnación. Las muestras con 6.0 y 12.0 % en peso de itrio exhibieron la mayor pérdida de área superficial. En el trabajo de Romero Toledo y colaboradores al incorporar Mg en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ observan una disminución en los valores BET de área superficial y volumen de poro, además de una disminución del diámetro de poro de 10 ángstroms y muestran que los cambios se deben a un cambio en el tamaño de partícula y cristalinidad del material, lo anterior podría explicar los cambios observados para el material 12.0% Y, probablemente por una modificación en la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al impregnar contenidos altos de itrio. Cambios similares se han observado al incorporar Galio en la superficie (Díaz de León, 2010).

En la Figura 4.4 se presenta la distribución de poro obtenida por el método BJH. Se puede observar que el diámetro de poro para las muestras se encuentra en el intervalo de los materiales mesoporosos (20-500 Å). La distribución de tamaño de poro permanece centrada aproximadamente en 90 Å para todas las muestras. El hecho de que la distribución de poro permanezca centrada en el mismo valor es evidencia de que la estructura porosa no se modifica al incorporar el itrio ya que en ese caso se observaría un corrimiento en la distribución de tamaños de poro o se presentaría un cambio en el ciclo de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción (Khattak *et al.*, 2000). Con base en los resultados y lo reportado en la literatura podríamos considerar una buena dispersión del metal en la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a excepción de la muestra 12.0% Y donde se presenta una pérdida de área del 28% con respecto a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual podría deberse a la modificación de la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o un bloqueo de poros.

En general, las propiedades texturales de los materiales son adecuadas para utilizarlas como soporte de la fase activa NiW para la reacción de hidroesulfuración del 3MT debido a que presentan valores de área superficial y volumen de poro similares a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, además que se presenta una distribución de tamaño de poro unimodal en todos los materiales.

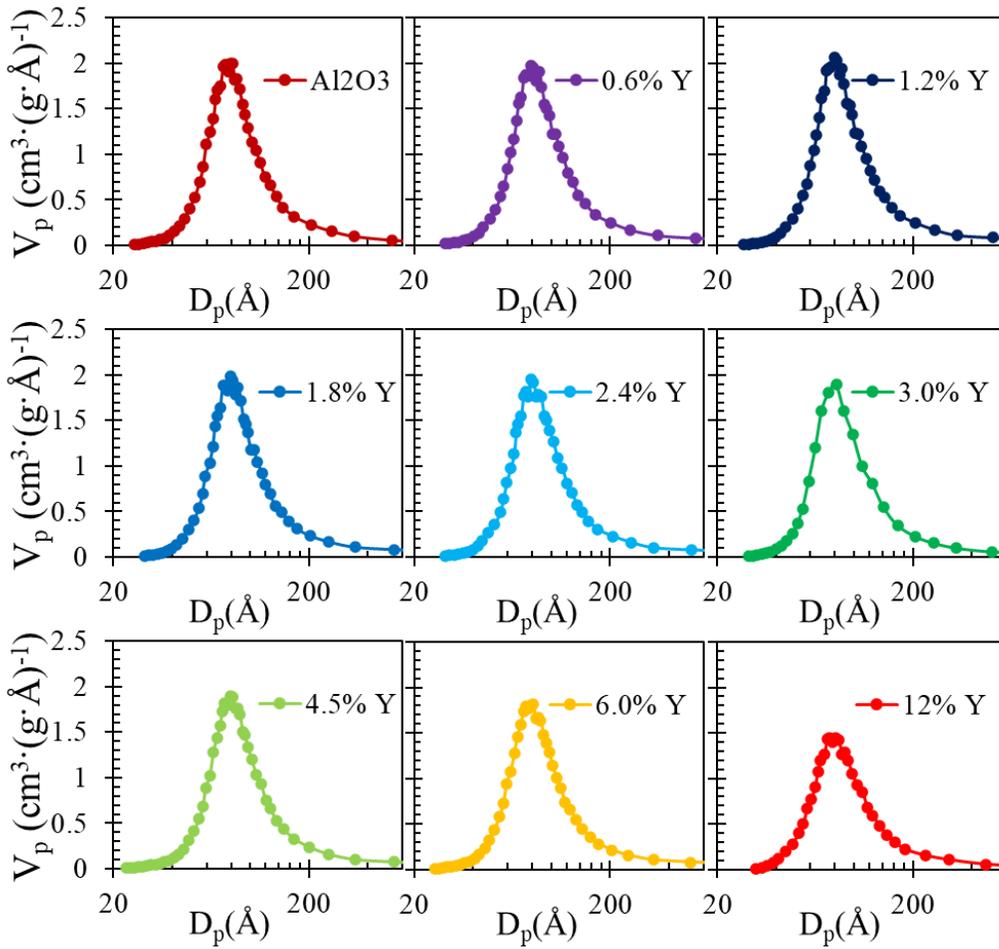


Figura 4.4. Distribución de tamaño de poro obtenida por el método BJH a partir de la técnica de fisisorción de N_2 .

4.3. Difracción de rayos X

En la Figura 4.5 se muestran los difractogramas registrados para las muestras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Y_2O_3 . Como se puede apreciar se indexaron las familias de planos (111), (220), (311), (222), (400), (333) y (440) de la muestra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo con la carta cristalográfica 01-077-0403. Las reflexiones de los planos corresponden a la fase metaestable gamma con grupo espacial Fd3m. En la muestra de Y_2O_3 , de acuerdo con la carta 01-086-1107, se presenta un grupo espacial Ia3; los planos indexados fueron: (211), (222), (400), (333), (134), (440) y (622). Típicamente la presencia de picos de difracción amplios indican una baja cristalinidad como en el caso de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, esto se debe a la alta área superficial y porosidad característica del material (Paglia *et al.*, 2003). En comparación con la muestra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el Y_2O_3 presenta picos angostos señalando una alta cristalinidad. El difractograma obtenido para la muestra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exhibe la estructura de una espinela defectuosa, en la cual los cationes de Al^{3+} se alojan en sitios octaédricos y tetraédricos.

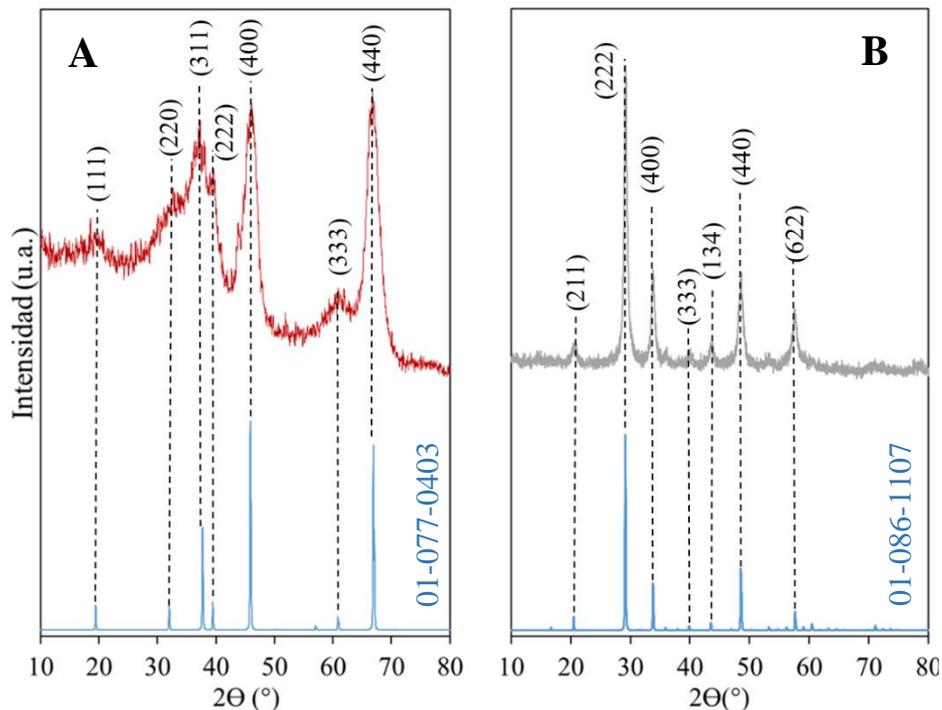


Figura 4.5. Indexación de planos a partir de las cartas cristalográficas 01-077-0403 y 01-086-1107 (líneas azules) en los difractogramas de las muestra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A) y Y_2O_3 (B), respectivamente.

Aunque se ha mostrado que las posiciones de los átomos de aluminio y las vacancias generan una distorsión tetragonal de la red, el cálculo del parámetro de red se realizó considerando un sistema cúbico (Ecuación 3.1). Los tamaños de cristal obtenidos por la fórmula de Scherrer (Ecuación 3.2), así como los parámetros de red de los materiales Y-Al₂O₃ y óxidos individuales se presentan en la Tabla 4.3. Los parámetros de red que se calcularon para los materiales γ -Al₂O₃ y Y₂O₃ fueron similares a los reportados en las cartas cristalográficas, 7.9 Å y 10.6 Å, respectivamente. La disminución en el tamaño de cristal está relacionada con la expansión de la red de la γ -Al₂O₃ debido a la presencia del itrio como impureza. En el trabajo de Toledo *et al.* se muestra que la presencia de impurezas como el Mg en γ -Al₂O₃ ocasiona de la misma forma la disminución del tamaño de cristal al introducir defectos en la estructura (Romero Toledo *et al.*, 2018).

Tabla 4.3. Tamaños de cristal (L) y parámetros de red (a) de los soportes Y-Al₂O₃ y los óxidos individuales.

| Muestra | L(Å) | a(Å) |
|------------------------------------------|-------------|-------------|
| Y ₂ O ₃ | 97.2 | 10.59 |
| γ -Al ₂ O ₃ | 36.5 | 7.93 |
| 0.6 Y | 38.1 | 7.92 |
| 1.2 Y | 37.6 | 7.95 |
| 1.8 Y | 38.0 | 7.95 |
| 2.4 Y | 34.2 | 7.97 |
| 3.0 Y | 34.1 | 7.96 |
| 4.5 Y | 34.7 | 7.97 |
| 6.0 Y | 35.2 | 7.98 |
| 12.0 Y | 33.9 | 8.03 |

En la Figura 4.6 se observan los difractogramas de las muestras con distinto porcentaje de itrio. No se presentaron los picos correspondientes al Y₂O₃, esto podría indicar que el itrio se encuentra disperso sobre la red de alúmina, probablemente ocupando los sitios vacantes o en sitios intersticiales de la celda unitaria. Los resultados muestran que al incrementar el contenido metálico de itrio se presenta un aumento en el ancho de los picos de difracción de la γ -Al₂O₃ y un corrimiento hacía menor ángulo de los picos relacionados a la familia de planos (400) y (311), lo cual está relacionado al aumento de la distancia interplanar y por lo tanto del parámetro de red como se observa en los valores de la Tabla 4.3. En los picos correspondientes a los planos (111) y (220) se observa un incremento de intensidad en las muestras con contenido metálicos de 3% en adelante, esto podría deberse a una mayor exposición de planos con esa orientación. Los resultados

de Toledo et. al muestran el mismo aumento de intensidad de los picos de los planos (111) y (220) debido a la presencia de magnesio en la red de alúmina, sin embargo, no detectan un corrimiento evidente de los picos característicos, esto puede explicarse debido a que el radio iónico del itrio es mayor que el del magnesio (Romero Toledo *et al.*, 2018). Conforme a los estudios teóricos de Krokidis *et al.* y Rudolph *et al.* , muestran que las reflexiones de algunas familias de plano como los (111) y (220) están vinculadas a la relación entre los sitios tetraédricos y octaédricos ocupados por el aluminio en la celda (Krokidis *et al.*, 2001 y Rudolph *et al.*, 2019). Comparando los espectros teóricos con los reportados en este trabajo podríamos proponer que existe una preferencia de los átomos de itrio a ocupar los sitios octaédricos.

Los resultados de DRX dan evidencia de la presencia de itrio en la red debido a la expansión de la celda y la deformación de la estructura de la γ -Al₂O₃. A contenidos de itrio mayores al 3% se observa un ensanchamiento y cambio de intensidad de la familia de planos (111), (220), (311) y (400).

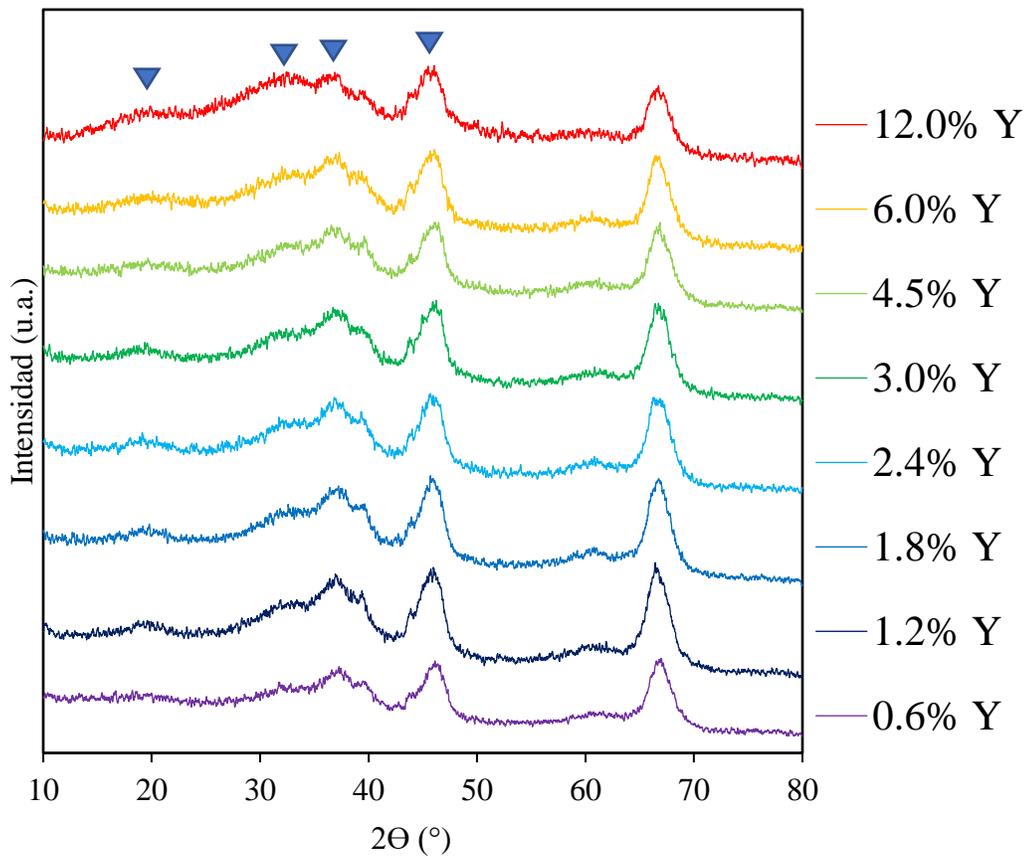


Figura 4.6. Difractogramas obtenidos por difracción de rayos de los soportes Y-Al₂O₃.

4.4. UV-Vis por reflectancia difusa

En la Figura 4.7 se presentan los espectros de UV-Vis DRS con la función de Kubelka-Munk (Ecuación 3.4) graficada en función de la longitud de onda (λ) para los óxidos de referencia γ - Al_2O_3 y Y_2O_3 . A primera vista los dos espectros parecen tener el mismo perfil, aunque es claro que el espectro de la γ - Al_2O_3 es al menos 6 veces menos intenso que el del Y_2O_3 . En ambos espectros se pudo observar la presencia de bandas solo en la región de transferencia de carga que normalmente se encuentra por debajo de los 500 nm en ambos materiales. En el caso de la muestra γ - Al_2O_3 la banda más intensa observada aparenta estar centrada alrededor de los 203 nm, misma que se ha asignado a la γ - Al_2O_3 en varios trabajos (Weckhuysen *et al.*, 1997 y Ayari *et al.*, 2009). Sin embargo, los valores reportados de energía de borde muestran que la banda de absorción principal de la γ - Al_2O_3 se encuentra a longitudes de onda menores a 190 nm (French, 1990). También se observan bandas de baja intensidad centradas en 254 nm y 287 nm, las cuales podrían ser asignadas a defectos en la estructura (Gutiérrez-Alejandre *et al.*, 1998). En el caso del Y_2O_3 se presenta una banda centrada aproximadamente en 207 nm, la cual concuerda a lo reportado en la literatura (Pang *et al.*, 2003).

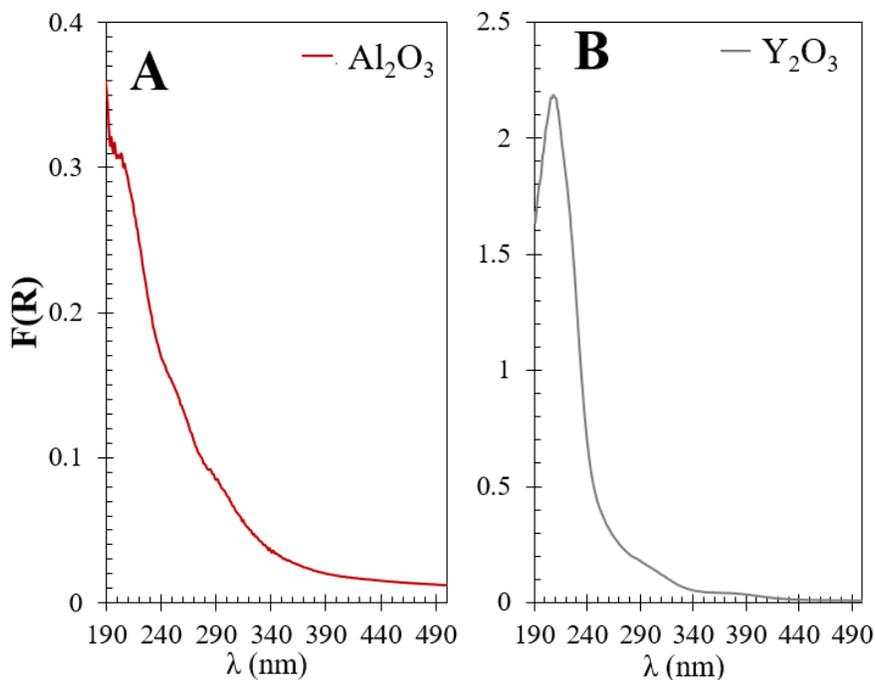


Figura 4.7. Espectros de absorción calculados a partir de la función de Kubelka-Munk para el Al_2O_3 (A) y el Y_2O_3 (B).

Los valores de $F(R)$ se utilizaron para determinar la energía de borde de los materiales utilizando la ecuación de Tauc (Ecuación 3.5), los gráficos se presentan en la Figura 4.8. Los valores de energía de borde de la γ - Al_2O_3 y Y_2O_3 son de 6.01 eV y 5.18 eV, respectivamente. La energía de borde de los materiales está relacionada a la transferencia de carga que sucede entre los cationes y el oxígeno, lo cual es evidencia de la basicidad tipo Lewis del O^{2-} . Se conoce que el Y_2O_3 es un óxido con propiedades básicas mientras que la γ - Al_2O_3 presenta una naturaleza anfótera. La diferencia de la energía de borde en estos materiales concuerda con lo reportado en la literatura donde el Y_2O_3 presenta valores de basicidad óptica mayores que la γ - Al_2O_3 y por lo tanto una mayor polarizabilidad del O^{2-} (Duffy, 1986).

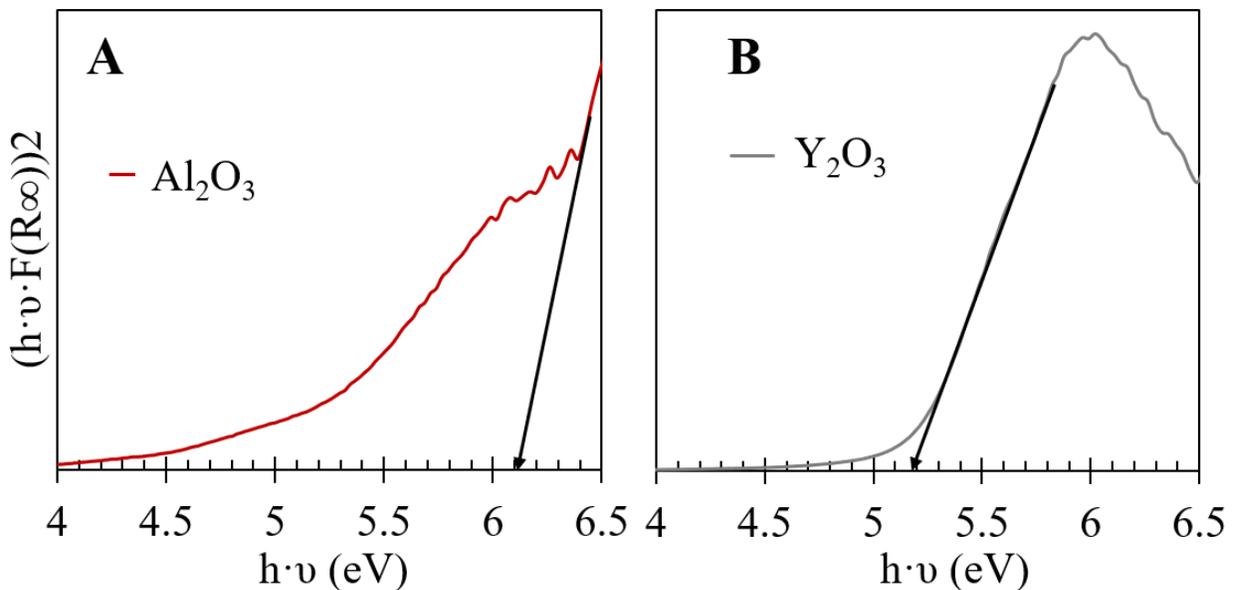


Figura 4.8. Gráfico de Tauc para el cálculo de energía de borde de la γ - Al_2O_3 (A) y el Y_2O_3 (B).

Se puede observar en la Figura 4.8 (A) que se presenta una variación en el ancho de la cola de Urbach, lo cual es característico de materiales con defectos en su estructura (Hassanien & Akl, 2015). El valor calculado de energía de borde podría ser mayor ya que la banda de absorción se encuentra a una longitud de onda menor a 190 nm, la cual es el límite de energía del espectrofotómetro utilizado en el estudio. Para obtener un valor aproximado de la energía de borde se realizó un ajuste por mínimos cuadrados y se extrapolaron los datos de la función obtenida (Ecuación 4.1) a un valor de energía de 7.16 eV (173 nm), la cual corresponde a la longitud de onda donde se presenta la banda de absorción del material (French, 1990).

$$Z = 3.14 \times 10^{-5} \times e^{1.96365 \cdot (h \cdot \nu)}$$

Ecuación 4.1

En la Figura 4.9 se presenta la curva obtenida por el ajuste de los datos, el valor de energía de borde óptico siguiendo el método de Tauc es de 6.56 eV.

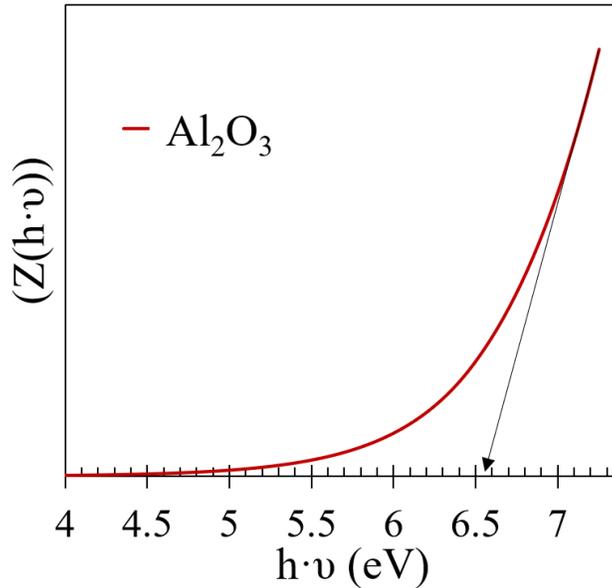


Figura 4.9. Gráfico de Tauc para el cálculo de energía de borde de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando un ajuste exponencial.

En la Figura 4.10 se presentan los espectros de absorción para las muestras con distintos porcentajes metálicos de itrio. La posición de las bandas de absorción de todas las muestras se encuentra en la Tabla 4.4, se incluye también la energía de borde de los materiales calculados a partir de los gráficos de Tauc mostrados en la Figura 4.11.

Se sabe que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contiene cationes coordinativamente insaturados en la superficie y presenta vacancias en la red subsuperficial. La interacción entre los cationes de Y^{3+} con las vacancias, los oxígenos superficiales y los átomos de Al coordinativamente insaturados podrían generar distintas especies sobre la superficie. Por ejemplo, Weckhuysen *et al.* observan que al realizar la impregnación de cationes a bajo contenido metálico de Cr, estos migran hacia la estructura de bulto o sustituyen cationes octaédricos de Al^{3+} (Weckhuysen *et al.*, 1997). Fu y colaboradores han estudiado a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada con metales de transición y observan diferentes

cambios en las propiedades del material, particularmente en el caso de las propiedades ópticas atribuyen la presencia de bandas de absorción en la región de transferencia de carga a la interacción de los metales de transición y los defectos intrínsecos del material, ya sean vacancias o átomos intersticiales de aluminio (Fu *et al.*, 2017). Asimismo, Díaz de León *et al.* encontraron que, al poner Galio sobre la superficie, este se aloja en los sitios deficientes de catión aluminio, formando espinelas subsuperficiales de aluminatos de galio debido a la gran afinidad de este elemento por los sitios tetraédricos de la alúmina (Díaz de León, 2010).

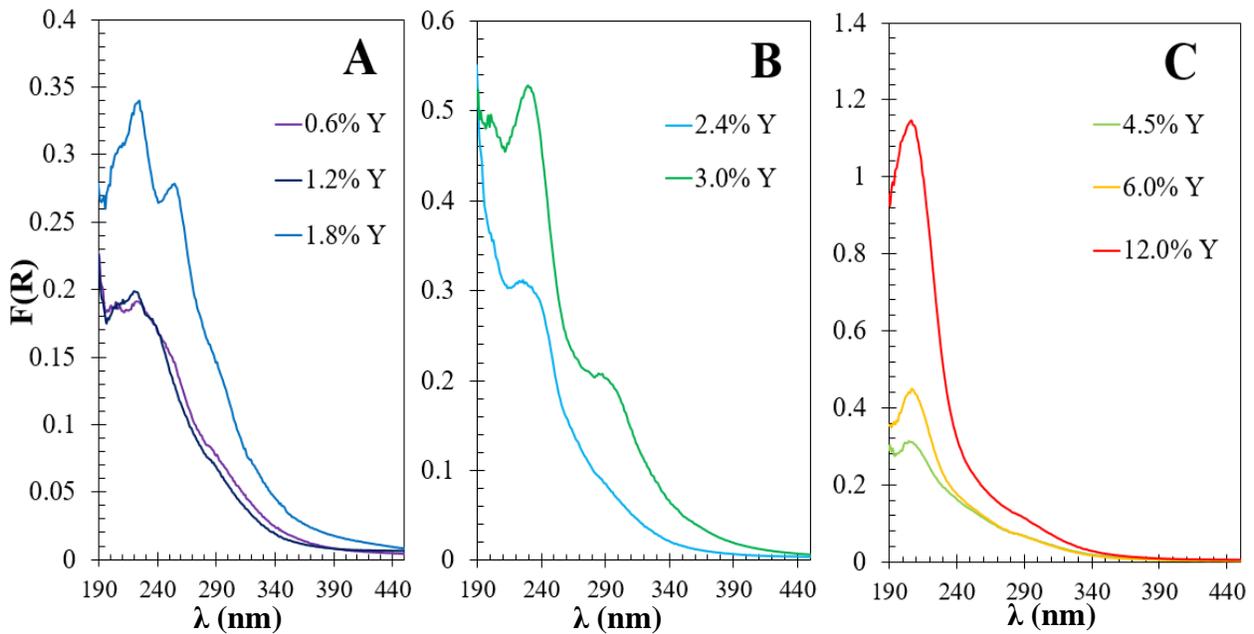


Figura 4.10 Espectros de absorción calculados a partir de la función de Kubelka-Munk para los materiales: Y(x)-Al₂O₃ 0.6%, 1.2%, 1.8% (A), 2.4%, 3.0% (B), 6.0%, 12% (C).

Las bandas de absorción mostradas en la Figura 4.10-A de los materiales con 0.6, 1.2 y 1.8% Y se encuentran aproximadamente en la misma posición, pero presentan una diferencia en la intensidad, así mismo las bandas comienzan a definirse gradualmente al incrementar el contenido de itrio. Esto sucede también con las muestras 4.5, 6.0 y 12% Y donde se presenta una banda centrada aproximadamente en 206 nm (Figura 4.10-C).

A contenidos de itrio bajos se distinguen dos bandas de absorción, una centrada en 223 nm y la otra en 254 nm, además de pequeños hombros alrededor de 287 nm. La banda en 223 nm podría ser atribuida a especies de itrio en sitios tetraédricos en la γ -Al₂O₃, mientras que la banda en 254 nm es atribuida a defectos intrínsecos de la γ -Al₂O₃ como se mencionó anteriormente. El

incremento de intensidad de esta banda se explicaría por un exceso de carga positiva creando defectos en la estructura. Los espectros de las muestras 2.4% Y y 3.0% Y (Figura 4-B) muestran un cambio en las bandas de absorción en comparación con los otros grupos de muestras, la banda centrada en 254 nm, atribuida a defectos intrínsecos del material, comienza a disminuir de intensidad en la muestra 2.4% Y (Figura 4.10-A) mientras que en el espectro de absorción de la muestra 3.0% Y no se manifiesta su contribución. En el caso de la muestra 2.4% Y se presentan dos bandas centradas en 203 y 228 nm, la primera se observa también en la muestra γ -Al₂O₃ en tanto que la última exhibe un borde de absorción en 246 nm. En el espectro de la muestra 3.0% Y se distinguen dos bandas en posiciones similares, centradas en 206 nm y 235 nm, la última con un borde de absorción aproximadamente en 243 nm. Conjuntamente, la muestra 3.0% Y presentó una banda centrada en 291 nm con un borde de absorción en 302 nm, la cual no se registró en las demás muestras, esta banda ha sido asignada a defectos puntuales en estructuras de ortoaluminatos YAlO₃ (Suganya *et al.*, 2020). La banda centrada en 207 nm observada en las muestras con contenido de itrio en peso desde 4.5% en adelante (Figura 4.10-C) puede asociarse a la banda de absorción del Y₂O₃ (Fig. 4.8-B).

Los resultados sugieren la existencia de distintas especies de itrio dependiendo del porcentaje impregnado. Con base en estos resultados podemos proponer que el itrio tiende a crear distintas especies al interactuar con la γ -Al₂O₃ antes de formar una monocapa con especies tipo O=Y-O-Y=O.

Tabla 4.4. Bandas de absorción y energías de borde calculados por el método de Tauc.

| Muestra | Bandas de absorción (nm) | Energía de borde (eV) |
|------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| γ -Al ₂ O ₃ | 203, 254, 287 | 6.56 |
| Y ₂ O ₃ | 207, 293 | 5.18 |
| 0.6 | 205, 224, 247, 286 | 4.34 |
| 1.2 | 205, 221, 237, 254, 286 | 4.43 |
| 1.8 | 205, 223, 254, 280 | 4.38 |
| 2.4 | 203, 228 | 4.70 |
| 3 | 202, 230, 291 | 3.81, 4.78 |
| 4.5 | 206, 286 | 4.98 |
| 6 | 208, 287 | 5.30 |
| 12 | 208, 288 | 5.34 |

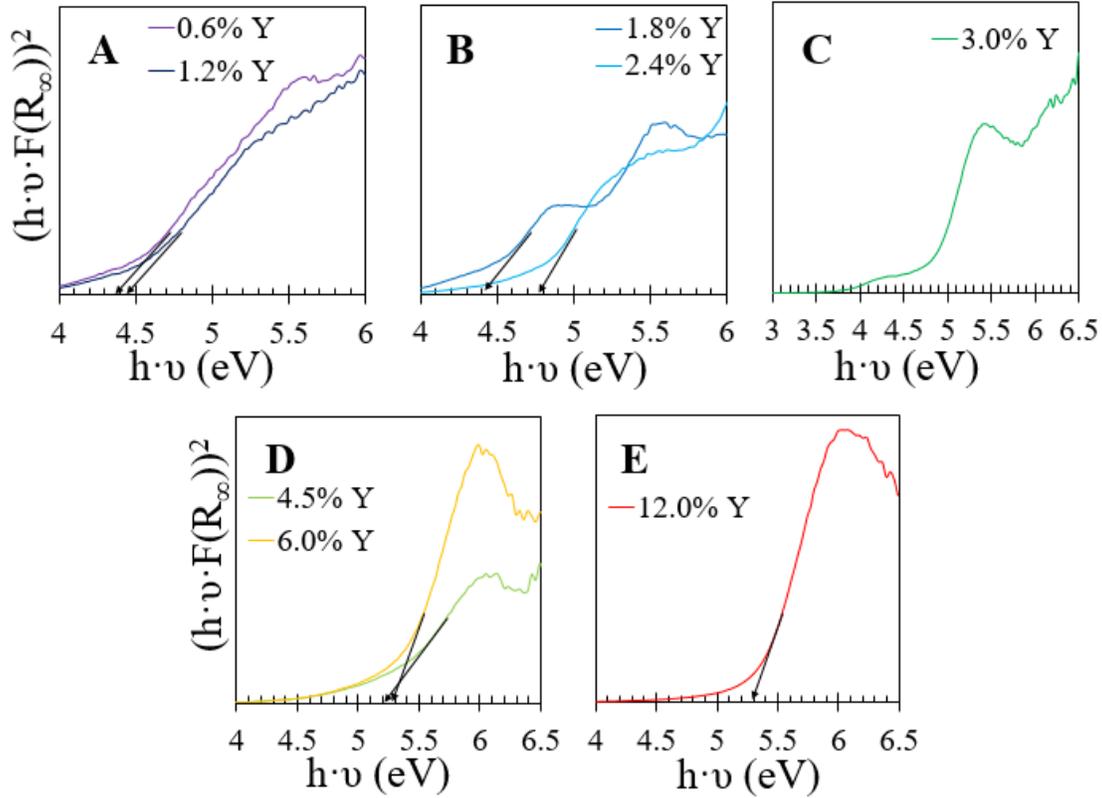


Figura 4.11. Gráfico de Tauc para el cálculo de energía de borde para los materiales Y(x)-Al₂O₃: 0.6%, 1.2% (A), 1.8%, 2.4% (B), 3.0% (C), 4.5%, 6.0% (D) y 12.0% Y (E).

Los valores calculados de energía de borde a partir de los gráficos de Tauc (Figura 4.11) de los materiales se muestran en la Tabla 4.4. Se observa una disminución de la energía de borde con respecto a la γ -Al₂O₃, esto es evidencia de la modificación en las propiedades electrónicas de la γ -Al₂O₃ al depositar itrio. Existe un incremento en los valores de energía de borde conforme aumenta el contenido de itrio las cuales siguen el siguiente patrón: 4.4 eV (0.6%, 1.2%, 1.8%) < 4.74 eV (2.4%, 3.0%) < 4.98 eV (4.5% Y) < 5.32 eV (6.0% y 12.0% Y), lo cual podría indicar la presencia de las mismas especies de itrio en estos grupos de muestras. Cabe mencionar que el valor de energía de borde del material 12.0 % Y presenta una energía de borde similar al del Y₂O₃. En el trabajo de Prieto y colaboradores se estudia un sistema de Itria-Alumina similar, los resultados de espectroscopía UV-Vis muestran un aumento en el borde de absorción con respecto al óxido en bulto atribuyendo esto a la formación de una monocapa aunque no toman en cuenta la formación de los aluminatos y la interacción de la alúmina con los clusters superficiales de Y₂O₃ (Prieto *et al.*, 2015).

4.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de Reflectancia difusa (DRIFTS)

En la Figura 4.12 se presentan los espectros por espectroscopía infrarroja en su modalidad de reflectancia difusa de los materiales Y(x)-Al₂O₃ registrados a temperatura ambiente sin tratamiento térmico (A) y bajo un tratamiento a 180 °C (B) en flujo de He. Los espectros correspondientes a la muestras con γ -Al₂O₃ presentan las vibraciones características de la fase de transición gamma, las cuales no se modifican después del tratamiento térmico, estas se encuentran debajo de 1200 cm⁻¹; la banda amplia presentada en esta región se caracteriza por exhibir modos vibracionales de especies octaédricas y tetraédricas de Al, donde suele ocurrir una superposición de las bandas debido a la estructura y propiedades del material (Guido Busca, 2014). La banda que se encuentra a números de onda menores 690-820 cm⁻¹ suele atribuirse a especies octaédricas de Al, mientras que la banda ubicada entre 830-940 cm⁻¹ es asignada a especies tetraédricas. De acuerdo a la literatura, el hombro presentado aproximadamente en 930 cm⁻¹ corresponde a modos vibracionales de grupos OH superficiales, las bandas entre 1011 cm⁻¹ y 1109 cm⁻¹ son asociadas a modos vibracionales Al-O (Morterra & Magnacca, 1996).

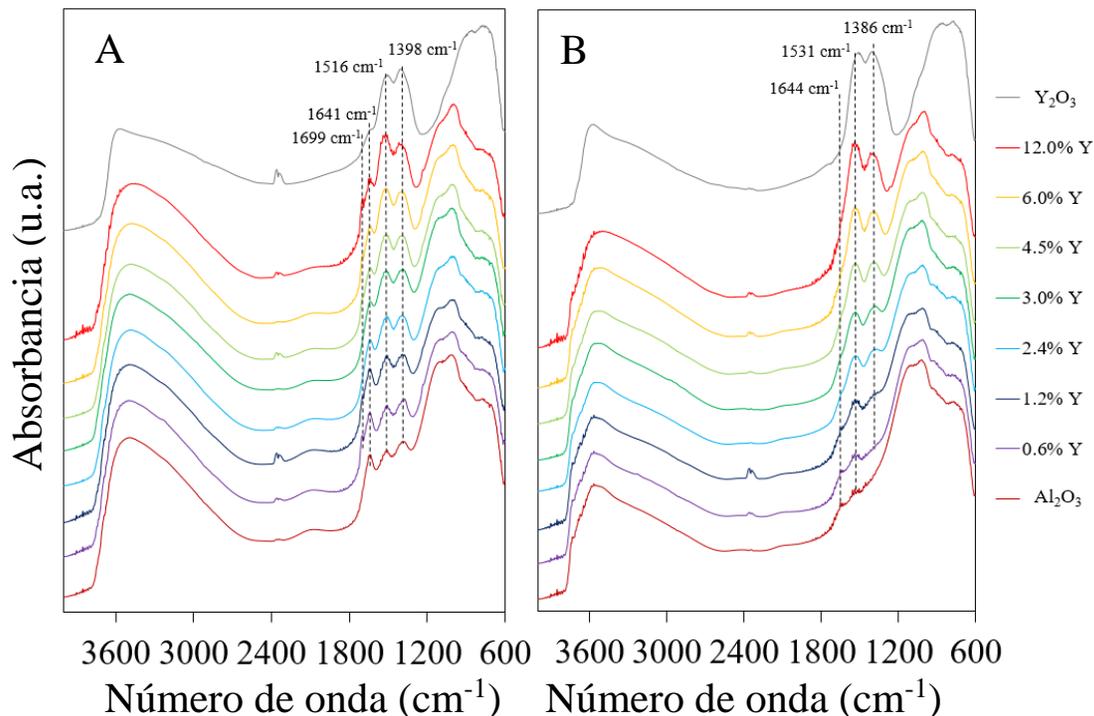


Figura 4.12. Espectro DRIFT de los materiales Y-Al₂O₃ a temperatura ambiente (A) y después del tratamiento térmico a 180 °C (B).

Por su parte las bandas observadas entre 1300-1800 cm^{-1} pueden ser asignadas a especies superficiales absorbidas en los materiales. En todos los casos se presentaron bandas en aproximadamente 1699, 1641, 1516 y 1398 cm^{-1} (Fig. 4.12-A) cuyas intensidades disminuyeron después del tratamiento térmico (Fig. 4.12-B). La banda en 1699 cm^{-1} podría asignarse a especies de bicarbonatos monodentados, mientras que las bandas en 1516 y 1398 cm^{-1} pueden asignarse al estiramiento antisimétrico y simétrico de CO_3 ($\nu_{\text{as}}\text{CO}_3$ y $\nu_{\text{s}}\text{CO}_3$) de especies carbonato derivadas de la adsorción de CO_2 atmosférico sobre Y_2O_3 (Kalinkin *et al.*, 2004). La banda en 1641 cm^{-1} es asignada a la flexión del grupo O-H (δOH) de agua molecularmente adsorbida (Tanner *et al.*, 2003).

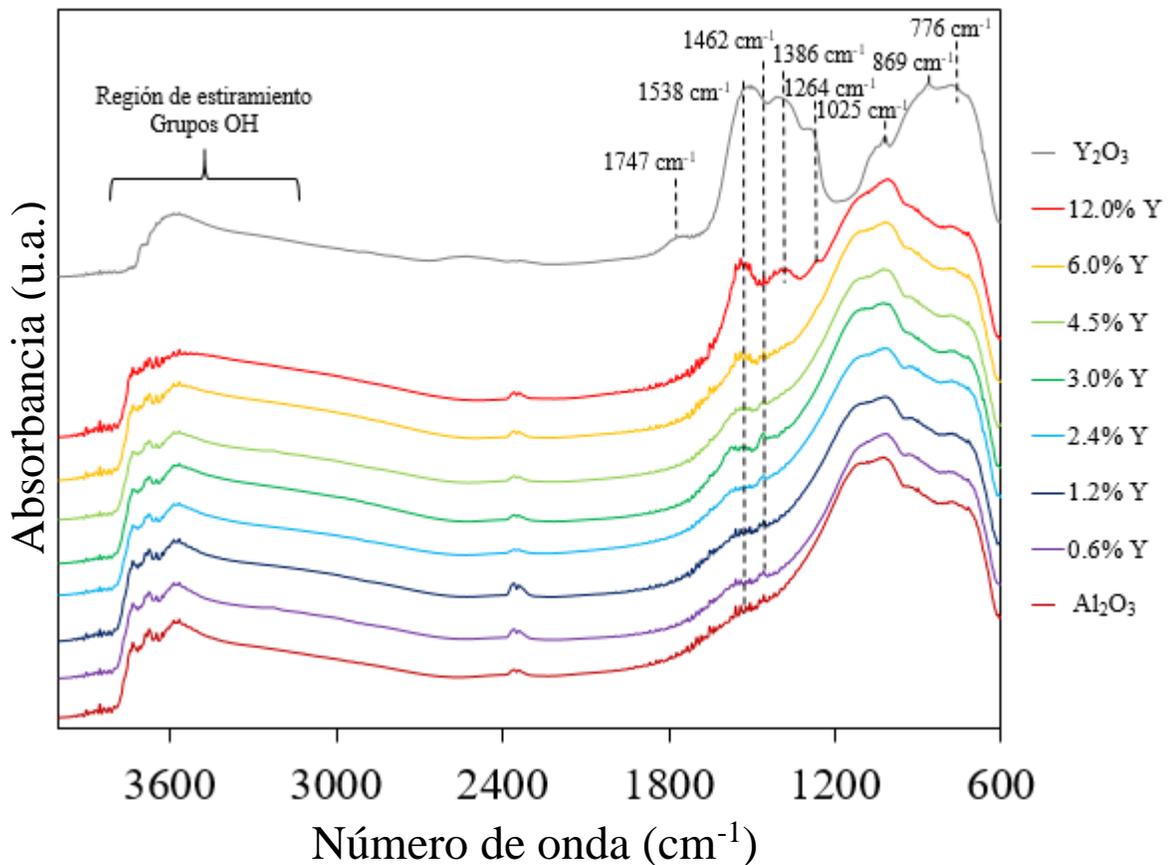


Figura 4.13. Espectro *DRIFT* registrado a temperatura ambiente posterior al tratamiento de reducción a 400 $^{\circ}\text{C}$ bajo un flujo de H_2 .

En la Figura 4.13 se muestran los espectros *DRIFT* después de realizar el tratamiento de reducción con H₂ de todas las muestras. Con base en la diferencia de frecuencias $\Delta\nu_3=\nu_{as}-\nu_s$ es posible identificar distintas especies de carbonatos en la superficie de los materiales. La muestra de Y₂O₃ presenta bandas centradas en 1747 y 1264 cm⁻¹ (Sharma *et al.*, 1998), que corresponden a especies de carbonatos bicoordinados, las bandas centradas en 1505, 1407, 1025 y 860 cm⁻¹ suelen ser características de carbonatos monodentados (Kalinkin *et al.*, 2004), su presencia después del tratamiento de reducción implica que las especies presentan una gran estabilidad térmica. La disminución de intensidad de la banda en 1264 cm⁻¹ en la muestra 12.0% Y indica una menor cantidad de especies de carbonatos bicoordinados mientras que el valor registrado de $\Delta\nu_3=145$ cm⁻¹ indica la presencia de especies polidentadas. La muestra 6.0% Y y 4.5% Y se muestra que $\Delta\nu_3\sim 75$ cm⁻¹, mientras que para las demás muestras existe un valor de $\Delta\nu_3\sim 90$ cm⁻¹, lo cual sugiere la existencia de especies polidentadas, la presencia de átomos de Al dentro de la esfera de coordinación podría explicar el corrimiento, ya que presenta un mayor carácter polarizante a comparación del itrio (G. Busca & Lorenzelli, 1982).

En las Figuras 4.12 y 4.13 puede observarse que la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos carbonatos incrementa a medida que aumenta el contenido metálico de itrio. En el espectro de la Fig. 4.13 las muestras con contenido metálico de itrio debajo de 3.0% itrio presentan una menor intensidad en las bandas correspondientes a los grupos carbonatos, esto explicaría la disminución en los valores de PCC para las muestras con contenido metálico de itrio mayor a 2.4%; como se había mencionado, Kosmulsky *et al.* mencionan que los resultados de PCC del Y₂O₃ mostrados en la literatura (8-9 pH) se debe a la presencia de carbonatos en la superficie (Kosmulsky, 2016).

En la Figura 4.14 se presentan los espectros en la región de estiramiento de los grupos OH después de llevar a cabo el tratamiento a 180 °C y la reducción bajo un flujo de H₂. La posición de las bandas es similar en ambos espectros, aunque se presenta una mejor resolución después del tratamiento de reducción. Las muestras con γ -Al₂O₃ presentan bandas aproximadamente en 3729, 3674, 3649 y 3581 cm⁻¹ (Figura 4.14-B). La banda centrada en 3729 cm⁻¹ corresponde a sitios HO- μ_1 -Al_V en la superficie de la familia de planos (110) (HO- μ_1 -Al_V/(110)), mientras que la banda centrada en 3649 cm⁻¹ a sitios HO- μ_2 -Al_{VI}/(111) y la banda en 3581 cm⁻¹ a sitios HO- μ_3 -Al_{VI}/(100)

También se observan hombros ubicados en 3766 cm^{-1} , 3747 cm^{-1} y 3687 cm^{-1} los cuales corresponden a grupos $\text{HO-}\mu_1\text{-Al}_{\text{VI}}/(100)$, $\text{HO-}\mu_3\text{-Al}_{\text{VI}}/(111)$ y $\text{HO-}\mu_2\text{-Al}_{\text{V}}/(110)$, respectivamente (Digne, 2004; Digne *et al.*, 2002). La banda centrada en 3674 cm^{-1} es atribuida a grupos OH coordinados sobre una pareja de cationes donde uno de ellos corresponde a un ion de Al con coordinación tetraédrica (G Busca, 1991). Se puede observar en ambos espectros que al incrementar el contenido de itrio la banda centrada en 3581 cm^{-1} comienza a ampliarse y a disminuir de intensidad. La disminución de la cantidad de grupos OH de tipo III situados en la superficie (100) sugiere que estos sitios son ocupados por las especies de Y. La muestra de Y_2O_3 presenta una banda amplia centrada aproximadamente en 3580 cm^{-1} la cual corresponde a grupos OH sobre la superficie, mientras que la banda en 3701 cm^{-1} es atribuida a grupos OH bidentados (Köck *et al.*, 2013), está última podría corresponder a la banda centrada en 3708 cm^{-1} que comienza a aumentar de intensidad a partir de la muestra con porcentaje en peso de 4.5% Y en adelante.

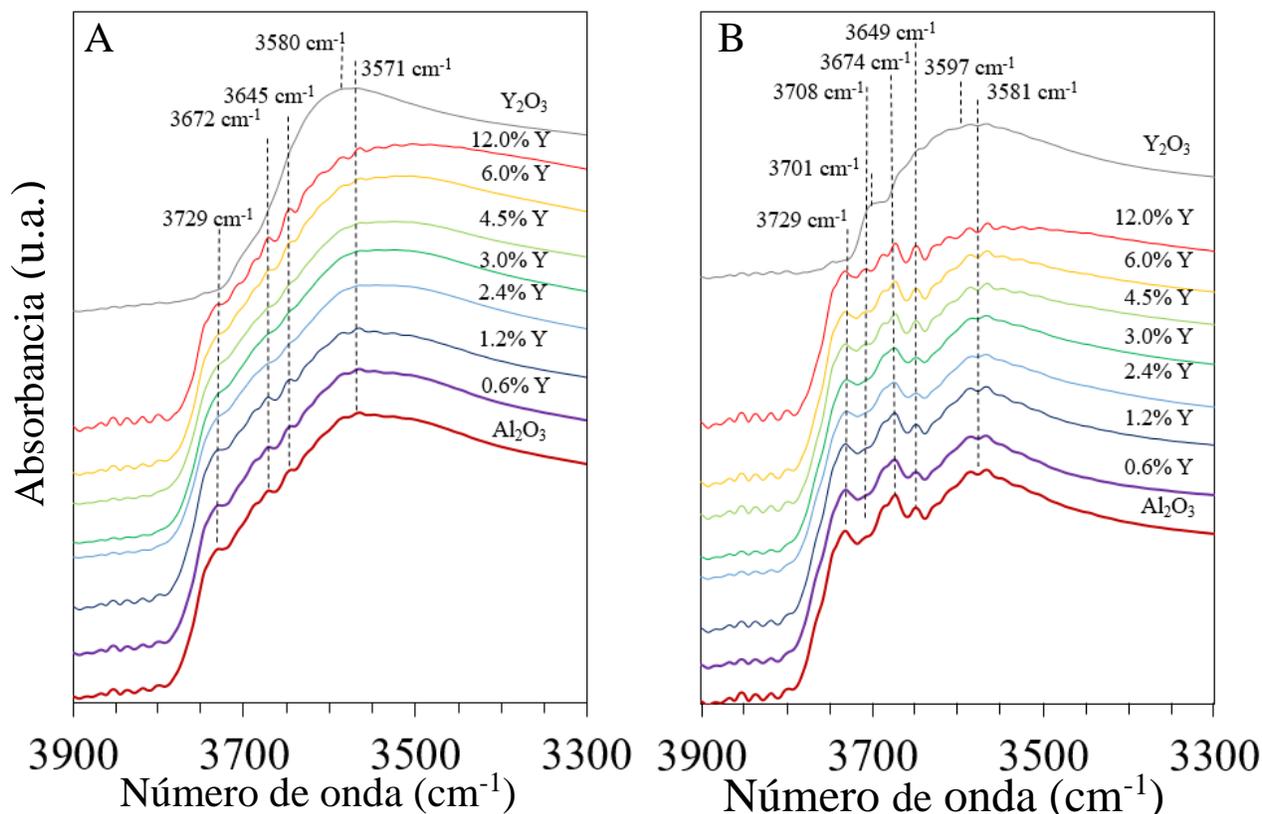


Figura 4.14. Espectro *DRIFT* a temperatura ambiente dentro de la región de estiramiento del grupo OH después del tratamiento a 180 °C (A) y posterior a la reducción bajo un flujo de H_2 (B).

4.6. Espectroscopía Raman

El espectro del precursor $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ se presenta en la Figura 4.15, las bandas centradas en 747 cm^{-1} y 1048 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico de los iones NO_3^- (Marsh *et al.*, 2017).

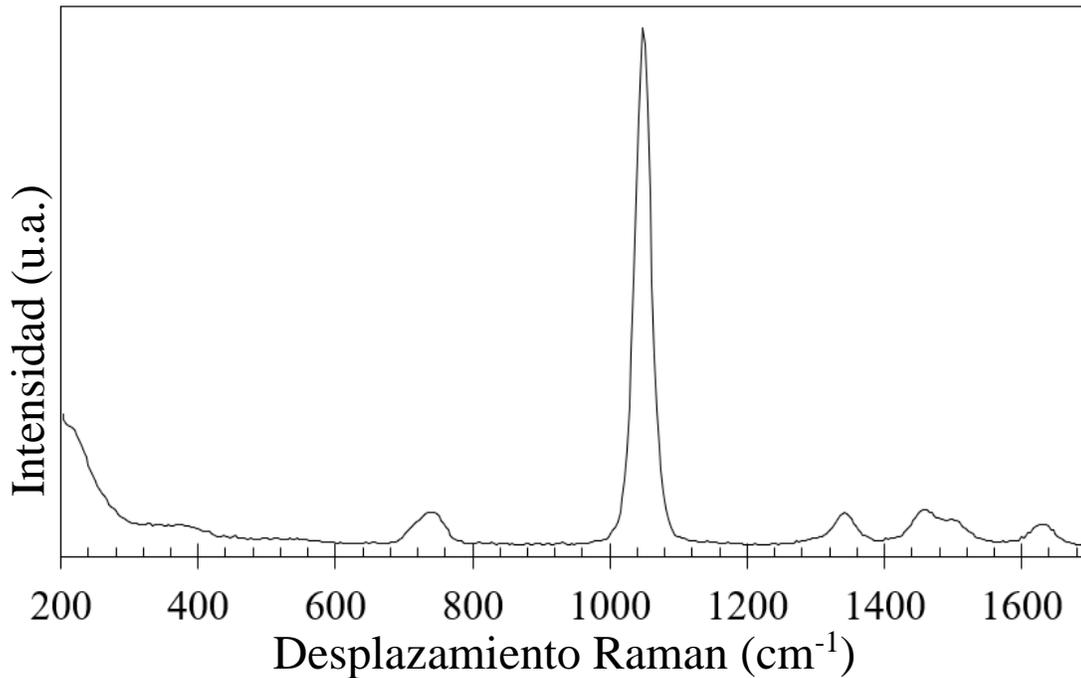


Figura 4.15. Espectro Raman del precursor $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

En la Figura 4.16 se muestra los espectros correspondientes a los óxidos individuales. En el caso de la muestra de Y_2O_3 se presenta una banda intensa centrada en 377.49 cm^{-1} característica del material (Ubaladini & Carnasciali, 2008). Además, no se presentan las bandas relacionadas con el estiramiento N-O observadas en el precursor de Y. En el espectro de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no se observan bandas definidas, lo anterior es atribuido a la emisión de fluorescencia del material (Kadleíková *et al.*, 2001).

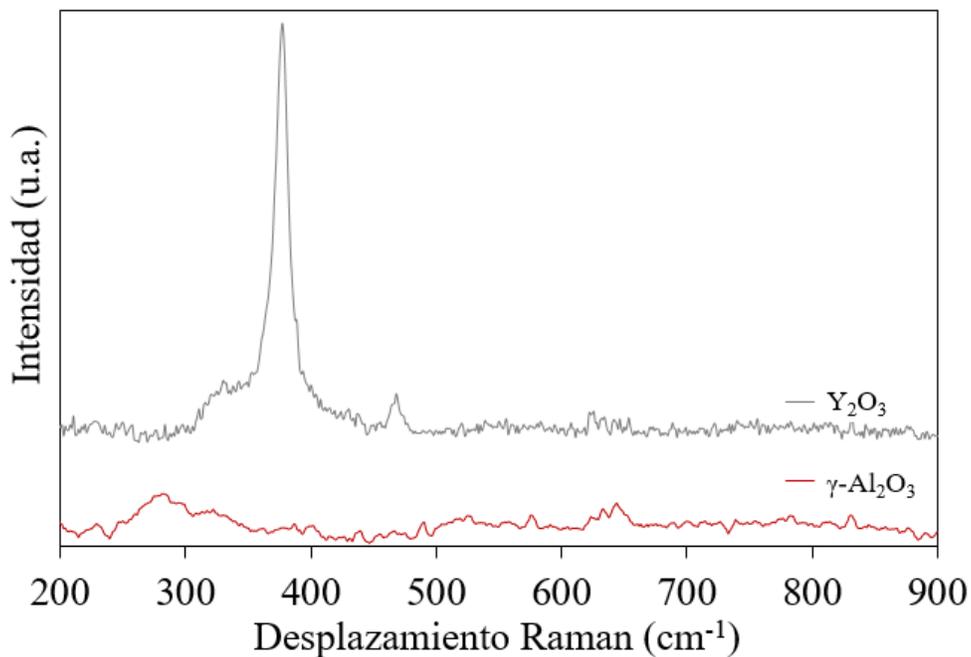


Figura 4.16. Espectros Raman de las muestras de Y_2O_3 y Al_2O_3 .

Se obtuvieron espectros en diversas zonas de las muestras con distintos porcentajes de Y, los cuales en general fueron similares al de la $\gamma-Al_2O_3$. Cabe mencionar que no se presentaron las bandas características del Y_2O_3 . Sin embargo, si fue posible detectar en algunas vibraciones débiles en ciertas zonas de las muestras posiblemente relacionadas a las bandas D y G de materiales de carbono (Fig. 4.17). La banda D indica impurezas y defectos en la estructura. Una banda amplia indica un grado alto de desorden (Cuesta *et al.*, 1994). Puede observarse una diferencia en la posición, intensidad y ensanchamiento de las bandas; para las muestras 3.0% Y y 6.0% Y la banda se encuentra aproximadamente en 1313 cm^{-1} , mientras que en la muestra 1.8% de Y en peso la banda está centrada en 1336 cm^{-1} . La banda G se observó en las muestras entre $1600-1620\text{ cm}^{-1}$. La presencia de ambas bandas con aproximadamente la misma intensidad indica un grado alto de defectos en la estructura, lo cual indica la presencia de carbono amorfo en los materiales.

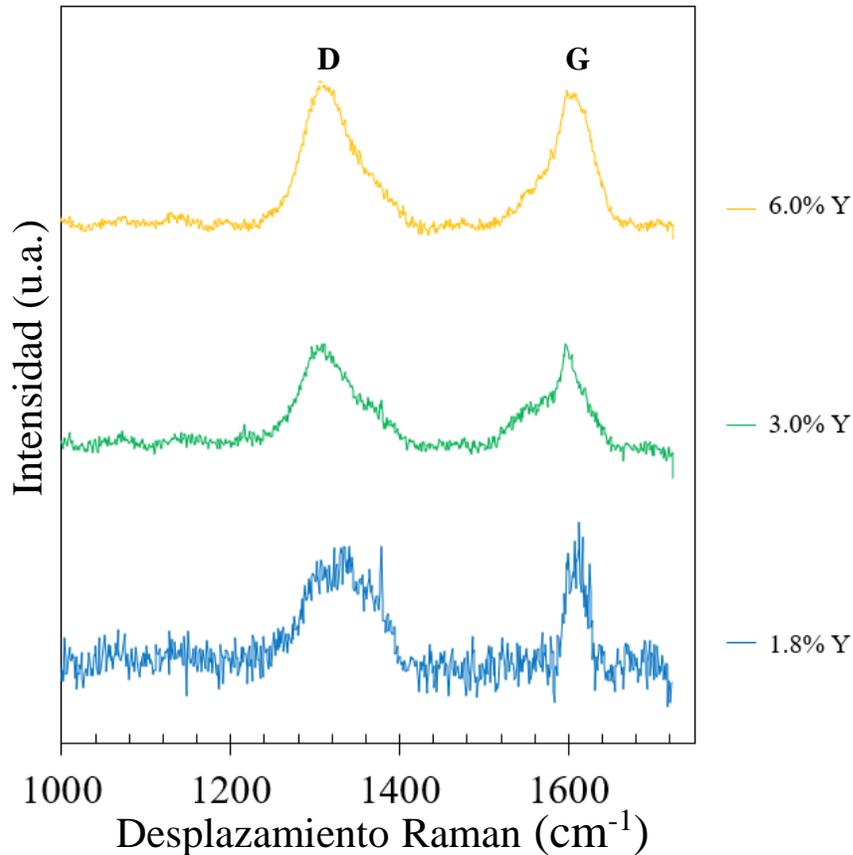


Figura 4.17. Bandas D y G de carbón observadas en las muestras con distinto contenido de itrio.

En el caso de la muestra 3.0% Y se registró un espectro característico de estructuras ordenadas de carbono (Fig. 4.18); se muestra la banda de respiración radial, *RBM* por sus siglas en inglés, posicionada en 167 cm^{-1} , la intensidad de la banda G es mayor que la banda D y se exhiben picos característicos de nanoestructuras (Jorio *et al.*, 2002). La banda D está centrada en 1301 cm^{-1} , mientras que se presentan picos en 1556 cm^{-1} , 1574 cm^{-1} y 1597 cm^{-1} en la zona de la banda G. En la mayoría de las muestras no se observaron señales dentro del espectro Raman y estos fueron similares a los de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo anterior podría atribuirse a que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un sólido poroso de alta área superficial y que este material presenta fluorescencia impidiendo observar la presencia de especies de itrio. Cabe destacar que los espectros mostrados en la Fig.4.17 y Fig.4.18 sólo se obtuvieron en zonas específicas.

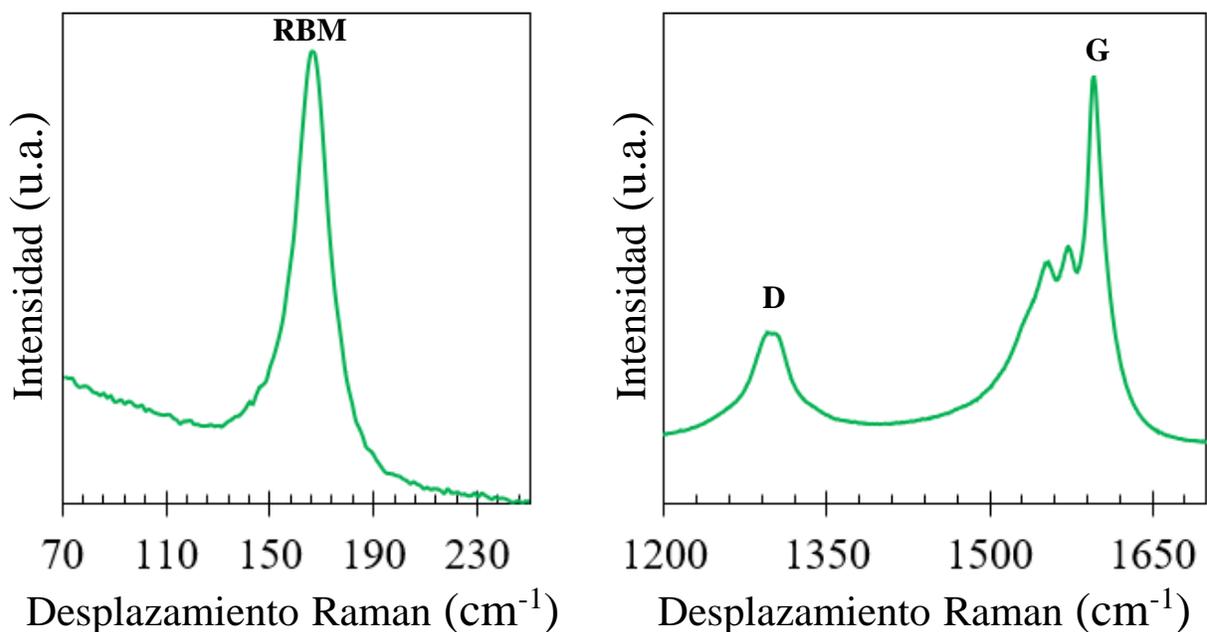


Figura 4.18. Bandas RBM (A), D y G (B) de carbón observadas en la muestra 3.0% Y.

En la región de baja frecuencia también se presentaron señales definidas para las muestras 3.0% Y y 12.0% Y (Fig. 4.19). Ambos espectros no presentan picos característicos del Y_2O_3 o del precursor utilizado. En el caso de la muestra 3.0% Y los picos con mayor intensidad se encuentran centrados en 695 cm^{-1} , 486 cm^{-1} y 198 cm^{-1} . En general, es posible observar distintas transiciones por espectroscopía Raman para óxidos de tierras raras, la señal más intensa se encuentra centrada alrededor de 380 cm^{-1} (Schaack & Koningstein, 1970), su ausencia descarta la presencia de Y_2O_3 en ambas muestras. El espectro registrado en la muestra 3.0% Y es similar al presentado en estructuras de tipo perovskita ABX_3 , en este caso A y B corresponderían a los cationes de Y y Al, respectivamente, y X al anión O^{2-} (R130037 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry, s/f). Lo anterior corrobora la existencia de ortoaluminatos de itrio como se mostró en los estudios por UV-Vis DRS, en la sección 4.4. El espectro registrado para la muestra 12.0% Y presentó señales definidas en la región de bajo número de onda. En el trabajo de Marsh *et al.* se registró un espectro similar al de la muestra 12.0% Y, el cual se relacionó con la presencia de clusters de Y_2O_3 .

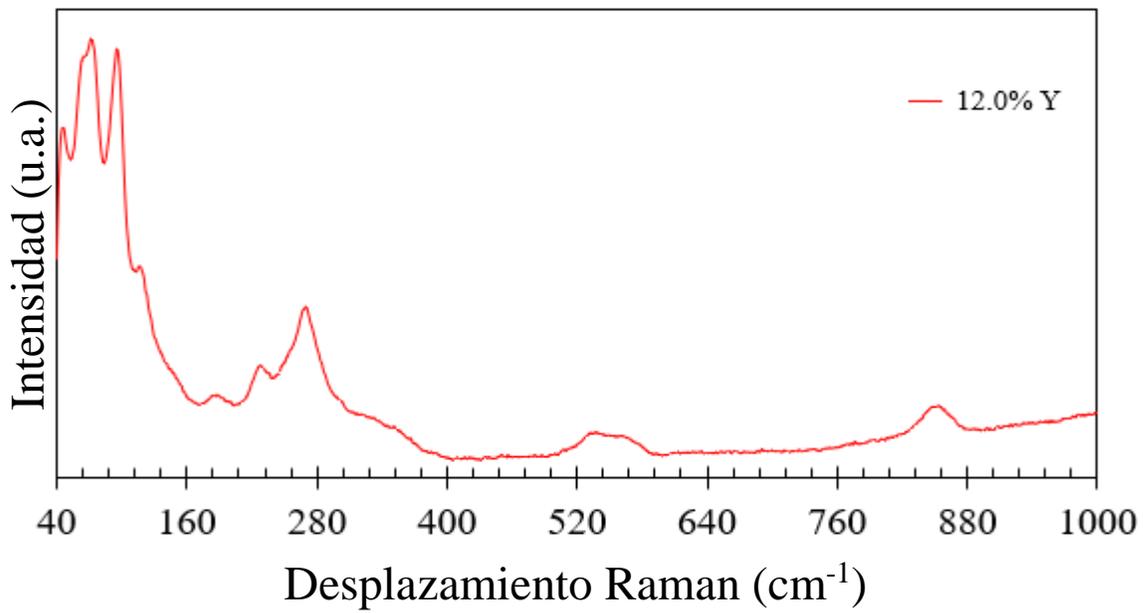
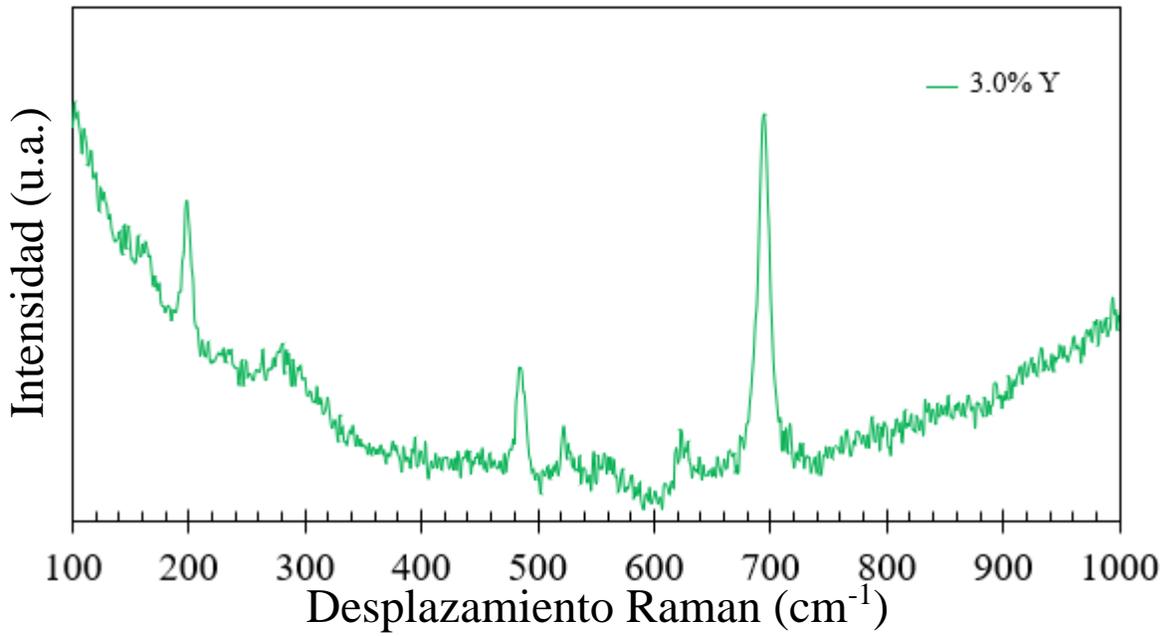


Figura 4.19. Espectro Raman de las muestras con 3.0% Y y 12.0% Y.

4.7. Estudio de acidez por la reacción catalítica del 2-propanol

En un sólido se clasifica la acidez dependiendo de la naturaleza del sitio ácido; un sitio ácido de tipo Brønsted es aquel que puede donar un protón mientras que un sitio ácido del tipo Lewis tiene la capacidad de aceptar electrones. Un ejemplo de un sitio ácido Lewis es un metal superficial con densidad electrónica positiva (δ^+) capaz de aceptar electrones. Por otra parte, un ejemplo de acidez de tipo Brønsted serían hidroxilos superficiales (OH) capaces de donar un protón. De hecho diversos estudios han utilizado moléculas sensibles a estos tipo de sitios para evaluar las propiedades ácidas de materiales como el Y_2O_3 y Al_2O_3 (Hussein & Gates, 1998, Gervasini *et al.*, 1997). En este trabajo se realizó un estudio de acidez a partir de la reacción catalítica del 2-propanol (2POH) de los materiales $Y(x)-Al_2O_3$. En la figura 4.21 se presenta un esquema general de la reacción catalítica del 2POH con relación a los tipos de sitios activos presentes en la superficie de óxidos típicos donde se observa que puede ocurrir una deshidratación o deshidrogenación dependiendo del tipo de sitio activo del material. La reacción de deshidratación se lleva a cabo únicamente en sitios ácidos Lewis siendo el producto principal el propileno. Por otra parte, la deshidrogenación ocurre exclusivamente sobre sitios básicos generando acetona. La producción de di-isopropil éter (DIPE) está asociada a mecanismos concertados asociativos o disociativos (Al-Faze *et al.*, 2020). En el mecanismo asociativo una molécula de 2POH se aproxima a un sitio Brønsted e interactúa con el hidrógeno, al aproximarse otra molécula de 2POH se pierde agua y se produce el éter. En el caso del mecanismo disociativo el 2POH se aproxima a un sitio ácido Lewis donde se adsorbe por medio del oxígeno perdiendo su hidrógeno y formando agua. Una vez que esta especie está adsorbida, en un sitio contiguo de acidez Brønsted interacciona con otra molécula de 2POH formando una vez más el éter. Por lo tanto, la producción de DIPE requiere de la coexistencia de sitios ácidos y básicos en la superficie.

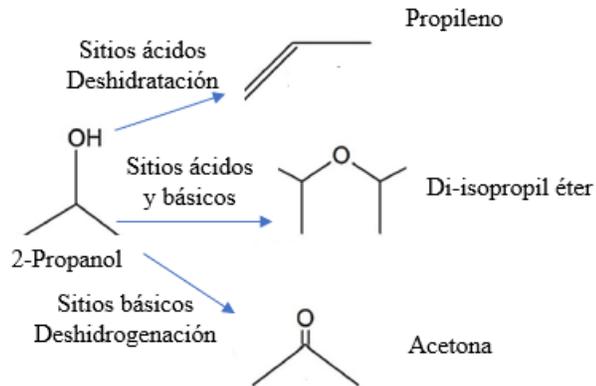


Figura 4.21. Esquema de reacción catalítica del 2-propanol en función del tipo de acidez (Díaz de Leon *et al.*, 2020).

Se realizó un estudio previo de descomposición térmica del 2-propanol evaluando la conversión a distintas temperaturas sin utilizar material sobre el lecho catalítico del reactor (Fig. 4.22). Los resultados muestran que la conversión en función de la temperatura tiene un carácter exponencial; a una temperatura de 250 °C se obtuvo un valor de conversión del 2.4%. Cabe mencionar que para la obtención de parámetros cinéticos como la energía de activación sólo se usaron los valores de conversión menores al 10%.

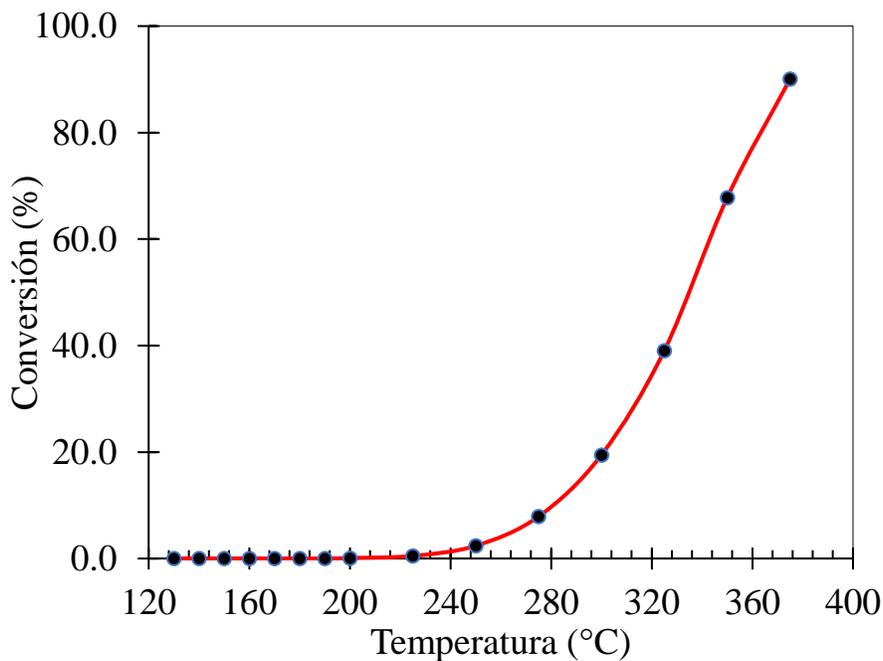


Figura 4.22. Conversión por descomposición térmica del 2-propanol a distintas temperaturas.

Los datos de conversión de 2POH en función de la temperatura se presentan en la Figura 4.23. Se puede observar que aproximadamente a 150 °C empieza a detectarse conversión y que aproximadamente a 175 °C se presenta un perfil similar en los valores de conversión durante la reacción, en esta zona se mostró un incremento considerable hasta valores cercanos al 25% de conversión. Casi todas las curvas obtenidas para los distintos materiales presentaron un perfil similar hasta alcanzar 225 °C, con excepción de las muestras con alto contenido de itrio (12.0% Y) y el Y_2O_3 . Las muestras 0.6% Y y 1.2% Y presentaron un perfil similar al del óxido de aluminio y un ligero aumento en la conversión a altas temperaturas. A temperaturas mayores de 225 °C los materiales 1.8% Y, 2.4% Y, 3.0% Y, 4.5% Y y 6.0% Y presentaron un mayor valor de conversión con respecto a la $\gamma-Al_2O_3$. La muestra 1.8% Y presentó los mayores valores de conversión con 36% y 49%, a 250 °C y 275 °C, respectivamente. La muestra 12.0% Y presentó el 38% de conversión a una temperatura de 275 °C lo cual sugiere que este material requiere una mayor temperatura para un óptimo funcionamiento. La muestra de Y_2O_3 presentó la menor conversión durante la reacción en todo el intervalo de temperaturas probadas.

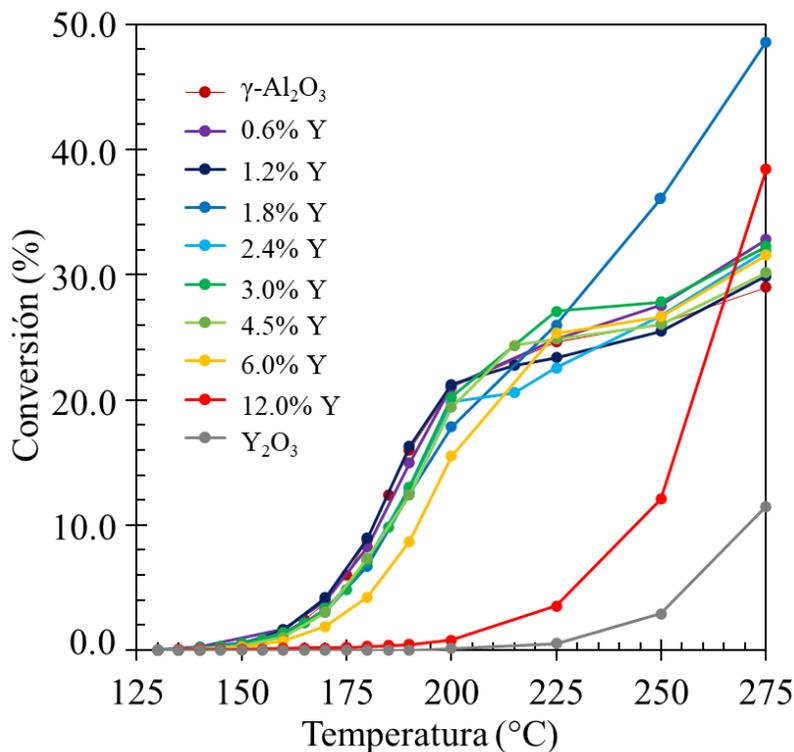


Figura 4.23. Conversión de 2-propanol registrada de los materiales Y- Al_2O_3 a distintas temperaturas.

En las Figuras 4.24 y 4.25 se presentan los porcentajes de propileno y DIPE, respectivamente. El principal producto de reacción de todos los materiales es propileno y como producto secundario DIPE a temperaturas entre 160-200 °C. A temperaturas mayores de 200 °C no se registró la producción de DIPE debido a limitaciones termodinámicas como se reporta en estudios similares (Bedia *et al.*, 2010).

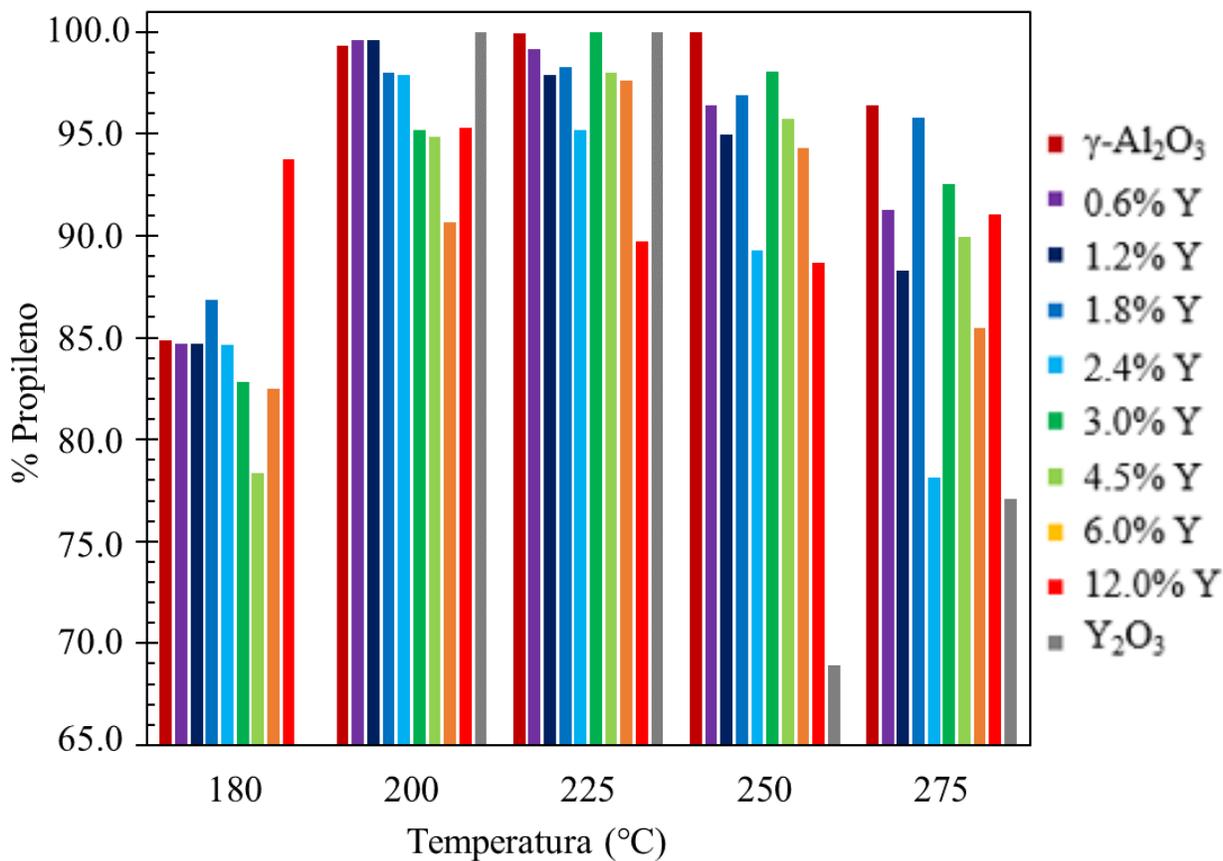


Figura 4.24. Porcentajes de producción de propileno en la descomposición catalítica del 2-Propanol a distintas temperaturas.

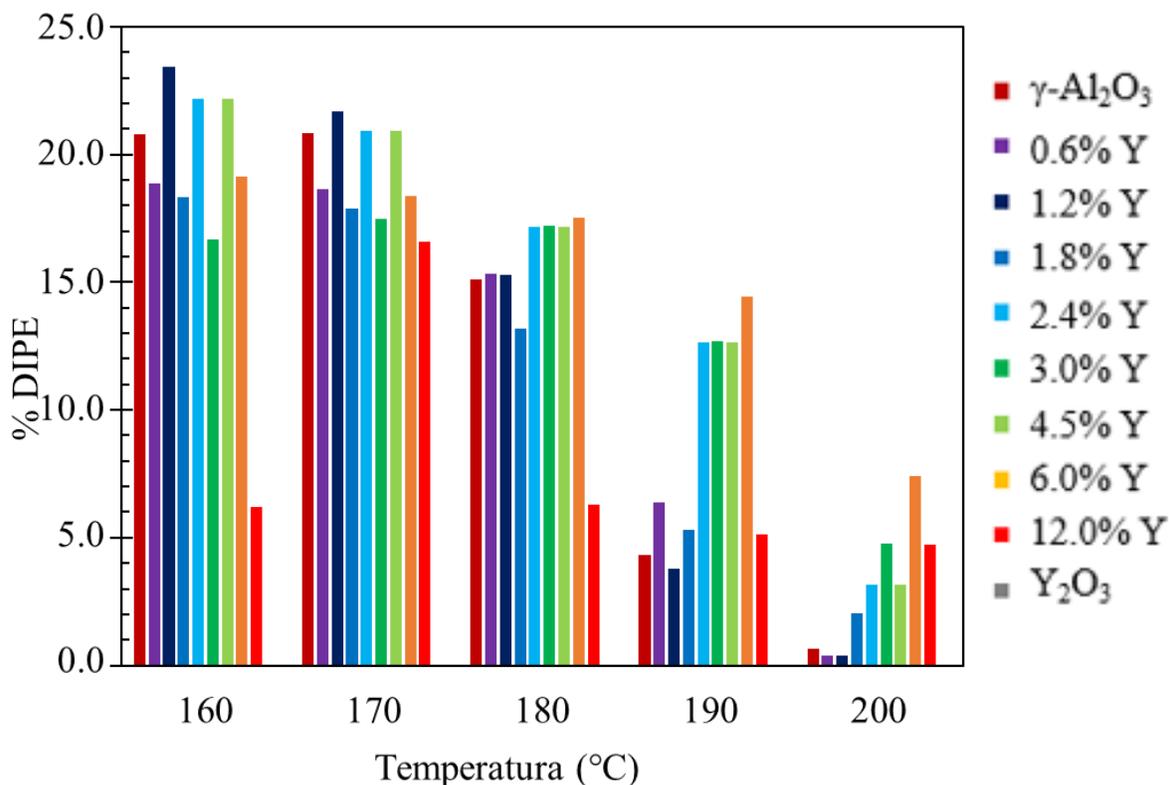


Figura 4.25. Porcentajes de producción de Di-isopropil-eter en la descomposición catalítica del 2-Propanol a temperaturas menores de 225 °C.

Los valores de conversión de 2POH hacia acetona se muestran en la Figura 4.26. Cabe mencionar que la producción de acetona comenzó a registrarse a una temperatura de 200 °C y sólo se presentó en las muestras con contenido de itrio. Lo anterior es evidencia de la promoción de especies básicas al incorporar itrio, las cuales favorecen la ruta de deshidrogenación y por lo tanto la producción de acetona. La muestra 2.4% Y presentó el mayor porcentaje de producción de acetona en el intervalo de temperaturas estudiadas, al igual que el Y_2O_3 y la muestra 12.0% Y.

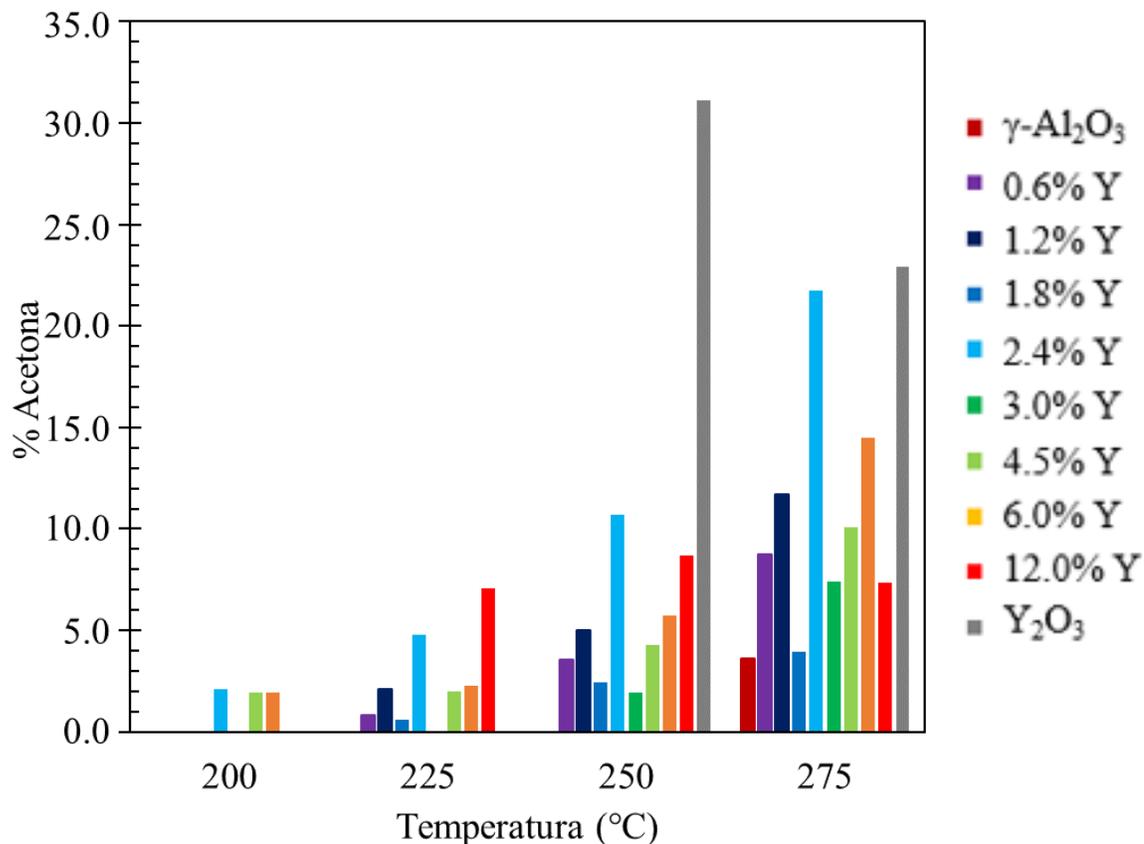


Figura 4.26. Porcentaje de acetona calculado durante la reacción de la descomposición catalítica del 2-propanol a distintas temperaturas.

Los valores de conversión de 2POH hacia acetona en las muestras 0.6% Y y 1.2% Y son similares al de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sin embargo, es posible observar una diferencia en la selectividad de estos materiales hacia la ruta de deshidrogenación durante temperaturas mayores de 200 °C, en comparación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la cual no se registra producción de acetona a temperaturas menores de 275 °C.

Las muestras 1.8% Y, 2.4% Y y 3.0% Y, presentaron una clara diferencia en las propiedades catalíticas. En el caso de la muestra 1.8% Y se presentó la mayor producción de propileno a una temperatura de 180 °C, además de presentar una producción similar a la de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Lo anterior indica una mayor selectividad hacia la ruta de deshidratación probablemente a causa de un aumento en la acidez por la creación de vacancias de oxígeno, dejando disponibles sitios ácidos de tipo Lewis Al^+ . Los resultados por DRX y espectroscopía UV-Vis soportan esta idea; se presenta un aumento en los valores de tamaño de cristal y distancia interplanar, posiblemente causados por la

expansión de la red al incorporar itrio en los sitios vacantes de la γ - Al_2O_3 ; además se observó que la banda de absorción relacionada con defectos del material aumenta de intensidad, por lo que un exceso de carga positiva induciría la formación de vacancias. La promoción de acidez podría explicar el aumento de conversión observado en la Figura 4.23. con respecto a los otros materiales.

Los valores de producción de propileno de la muestra 2.4% Y a 250° y 275° C son menores en comparación con los otros materiales, al igual que la muestra 12.0% Y. Según los datos de PCC presentados en la sección 4.1 la muestra 2.4% presenta una mayor basicidad y se presenta una disminución de la cantidad de grupos OH de tipo III situados en la superficie (100) observados por espectroscopía *DRIFT*. El efecto del itrio causaría la desprotonación de los grupos OH en este plano causando una disminución en la acidez de tipo Brønsted del material. Las nuevas especies de itrio causarían la formación de especies de carácter ácido, pero con menor fuerza a comparación de los sitios Lewis de la γ - Al_2O_3 , lo anterior explicaría la disminución en la producción de propileno y la alta selectividad hacía la ruta de deshidrogenación.

En el caso de la muestra 3.0% Y, los resultados por espectroscopía Raman muestran la formación de ortoaluminatos $\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_3$, además de que la banda de absorción mostrada por UV-Vis asignada al $\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ sólo se presentó para esta muestra. El aumento de producción de DIPE para esta muestra sería producto de especies aniónicas de grupos OH y/o oxígeno, mientras que la producción de sitios ácidos Brønsted explicaría la baja selectividad hacia la ruta de deshidrogenación.

Las muestras 4.5% Y y 6.0% Y presentan selectividad tanto para la ruta de deshidrogenación y deshidratación. En el trabajo de Hussein y Gates se muestra una selectividad hacía ambas rutas en la descomposición del 2-propanol para materiales calcinados a una temperatura de 500°C y utilizando nitrato de itrio como precursor. La selectividad de ambas rutas se explica a partir de los resultados de acidez donde se demuestra la ausencia de sitios ácidos Brønsted y la presencia tanto de especies superficiales básicas (O^{2-}) y de sitios ácidos Lewis. La muestra calcinada a una mayor temperatura presenta una baja selectividad hacía la deshidratación a temperaturas menores de 250°C , al igual que los materiales 12.0% Y y Y_2O_3 presentados en este trabajo. La alta selectividad después de 250°C hacía la ruta de deshidrogenación se explica por un proceso de deshidroxilación de las especies superficiales de itrio. Los datos muestran una tendencia similar en la actividad catalítica de los materiales, donde a 250°C la conversión aumenta exponencialmente.

4.8. Conclusiones

- La incorporación de itrio sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no modifica la estructura porosa del material y la pérdida de área está relacionada a la creación de especies superficiales.
- Los difractogramas de rayos X mostraron un corrimiento en los picos principales de la alúmina. El cálculo de distancia interplanar indica una expansión de la red al realizar la impregnación de itrio en el material.
- Mediante espectroscopía UV-Vis fue posible observar la presencia de distintas especies de itrio. Los resultados indican que a contenidos de itrio de 1.8%, todos los sitios vacantes en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son ocupados, promoviendo la formación de defectos en la estructura. A contenidos mayores se presenta la formación de ortoaluminatos y especies similares a las del Y_2O_3 .
- La incorporación de itrio en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ otorga un menor carácter aislante a comparación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el Y_2O_3 , lo cual se mostró por la disminución de la energía de borde, a excepción de las muestras con 6.0% y 12.0% de contenido metálico de Y, donde se presentan valores mayores al del óxido de itrio.
- Fue posible corroborar la presencia de distintas especies de carbonatos por espectroscopía *DRIFT* lo cual explica los resultados de potencial Z con respecto a la disminución del PCC de los materiales con porcentaje en peso de 3.0%.
- A distintos porcentajes en peso de itrio se observa la disminución de la cantidad de grupos OH de tipo III situados en la superficie (100).
- Se mostró un efecto claro en la acidez superficial de los materiales, lo cual se estudió por la reacción catalítica de 2-propanol. Las muestras con alto contenido en peso de itrio exhibieron una mayor selectividad hacía la ruta de deshidrogenación a temperaturas mayores de 250 °C.
- La gran mayoría de los resultados mostraron un efecto importante al variar el contenido de itrio, especialmente en las muestras 1.8, 2.4 y 3.0% en peso de itrio, las cuales presentan una gran diferencia en las propiedades estructurales y superficiales.

4.9. Referencias

- Ayari, F., Mhamdi, M., Delahay, G., & Ghorbel, A. (2009). Ammoxidation of ethylene to acetonitrile over chromium or cobalt alumina catalysts prepared by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 49(2), 170–179. <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1860-7>
- Bedia, J., Ruiz-Rosas, R., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2010). A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 271(1), 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.01.023>
- Busca, G. (1991). FT-113 study of the surface properties of the spinels NiAl₂O₄ and CoAl₂O₄ in relation to those of transitional aluminas. *Journal of Catalysis*, 131(1), 167–177. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90333-Y](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90333-Y)
- Busca, G., & Lorenzelli, V. (1982). Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces. *Materials Chemistry*, 7(1), 89–126. [https://doi.org/10.1016/0390-6035\(82\)90059-1](https://doi.org/10.1016/0390-6035(82)90059-1)
- Busca, G. (2014). The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catalysis Today*, 226, 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.003>
- Cuesta, A., Dhameincourt, P., Laureyns, J., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (1994). Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*, 32(8), 1523–1532. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90148-1)
- Díaz de Leon, J. N., Cruz-Taboada, A., Esqueda-Barron, Y., Alonso-Núñez, G., Loera-Serna, S., Venezia, A. M., Poisot, M. E., & Fuentes-Moyado, S. (2020). Catalytic dehydration of 2 propanol over Al₂O₃-Ga₂O₃ and Pd/Al₂O₃-Ga₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 356, 339–348. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.024>
- Digne, M. (2004). Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of alumina surfaces. *Journal of Catalysis*, 226(1), 54–68. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.020>
- Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Euzen, P., & Toulhoat, H. (2002). Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces: A DFT Study. *Journal of Catalysis*, 211(1), 1–5. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3741>
- Duffy, J. A. (1986). Chemical bonding in the oxides of the elements: A new appraisal. *Journal of Solid State Chemistry*, 62(2), 145–157. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90225-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90225-2)
- French, R. H. (1990). Electronic Band Structure of Al₂O₃, with Comparison to Alon and AlN. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(3), 477–489. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06541.x>
- Fu, L., Yang, H., Hu, Y., Wu, D., & Navrotsky, A. (2017). Tailoring Mesoporous γ -Al₂O₃ Properties by Transition Metal Doping: A Combined Experimental and Computational Study. *Chemistry of Materials*, 29(3), 1338–1349. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05041>
- Gervasini, A., Fenyvesi, J., & Auroux, A. (1997). Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the tes of isoporpanol decomposition. *Catalysis Letters*, 43, 219–228. <https://doi.org/10.1023/A:1018979731407>
- Gutiérrez-Alejandro, A., González-Cruz, M., Trombetta, M., Busca, G., & Ramírez, J. (1998). Characterization of alumina-titania mixed oxide supports: Part II: Al₂O₃-based supports. *Microporous and Mesoporous Materials*, 23(5), 265–275. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00121-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00121-8)
- Hassanien, A. S., & Akl, A. A. (2015). Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd₅₀S₅₀-xSex thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 280–290. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.231>
- Hussein, G. A. M., & Gates, B. C. (1998). Surface and Catalytic Properties of Yttrium Oxide: Evidence from Infrared Spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 176(2), 395–404. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2067>

- Jorio, A., Souza Filho, A. G., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Swan, A. K., Ünlü, M. S., Goldberg, B. B., Pimenta, M. A., Hafner, J. H., Lieber, C. M., & Saito, R. (2002). G -band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 65(15), 155412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.155412>
- Kadleíková, M., Breza, J., & Veselý, M. (2001). Raman spectra of synthetic sapphire. *Microelectronics Journal*, 32(12), 955–958. [https://doi.org/10.1016/S0026-2692\(01\)00087-8](https://doi.org/10.1016/S0026-2692(01)00087-8)
- Kalinkin, A. M., Kalinkina, E. V., Zalkind, O. A., & Vasiljeva, T. N. (2004). Effect of mechanical activation on the reactivity of oxides of rare earth elements and yttrium. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 77(10), 1598–1605. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0079-4>
- Khattak, A. K., Afzal, M., Saleem, M., Yasmeen, G., & Ahmad, R. (2000). Surface modification of alumina by metal doping. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 162(1–3), 99–106. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00218-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00218-6)
- Köck, E.-M., Kogler, M., Bielz, T., Klötzer, B., & Penner, S. (2013). In Situ FT-IR Spectroscopic Study of CO₂ and CO Adsorption on Y₂O₃, ZrO₂, and Ytria-Stabilized ZrO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(34), 17666–17673. <https://doi.org/10.1021/jp405625x>
- Kosmulski, M. (2016). Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50years after Parks' review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 238, 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005>
- Krokidis, X., Raybaud, P., Gobichon, A.-E., Rebours, B., Euzen, P., & Toulhoat, H. (2001). Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(22), 5121–5130. <https://doi.org/10.1021/jp0038310>
- Marsh, D. A., Goberna-Ferrón, S., Baumeister, M. K., Zakharov, L. N., Nyman, M., & Johnson, D. W. (2017). Ln polyoxocations: Yttrium oxide solution speciation & solution deposited thin films. *Dalton Transactions*, 46(3), 947–955. <https://doi.org/10.1039/C6DT03733J>
- Morterra, C., & Magnacca, G. (1996). A case study: Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catalysis Today*, 27(3–4), 497–532. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00163-8](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00163-8)
- Paglia, G., Buckley, C. E., Rohl, A. L., Hunter, B. A., Hart, R. D., Hanna, J. V., & Byrne, L. T. (2003). Tetragonal structure model for boehmite-derived γ -alumina. *Physical Review B*, 68(14). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.144110>
- Pang, M. L., Lin, J., Cheng, Z. Y., Fu, J., Xing, R. B., & Wang, S. B. (2003). Patterning and luminescent properties of nanocrystalline Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor films by sol–gel soft lithography. *Materials Science and Engineering: B*, 100(2), 124–131. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(03\)00081-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(03)00081-3)
- Prieto, G., De Mello, M. I. S., Concepción, P., Murciano, R., Pergher, S. B. C., & Martínez, A. (2015). Cobalt-Catalyzed Fischer–Tropsch Synthesis: Chemical Nature of the Oxide Support as a Performance Descriptor. *ACS Catalysis*, 5(6), 3323–3335. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00057>
- Romero Toledo, R., Sánchez, M. B., Porras, G. R., Ramírez, R. F., Pérez Larios, A., Ramirez, A. M., & Rosales, M. M. (2018). Effect of Mg as Impurity on the Structure of Mesoporous γ -Al₂O₃: Efficiency as Catalytic Support in HDS of DBT. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(11). <https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0141>
- Rudolph, M., Motylenko, M., & Rafaja, D. (2019). Structure model of γ -Al₂O₃ based on planar defects. *IUCrJ*, 6(1), 116–127. <https://doi.org/10.1107/S2052252518015786>
- Schaack, G., & Koningstein, J. A. (1970). Phonon and Electronic Raman Spectra of Cubic Rare-Earth Oxides and Isomorphous Yttrium Oxide*. *Journal of the Optical Society of America*, 60(8), 1110. <https://doi.org/10.1364/JOSA.60.001110>

- Sharma, P. K., Nass, R., & Schmidt, H. (1998). Effect of solvent, host precursor, dopant concentration and crystallite size on the fluorescence properties of Eu(III) doped yttria. *Optical Materials*, 10(2), 161–169. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(97\)00140-7](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(97)00140-7)
- Silvestre-Albero, J., Silvestre-Albero, A., Rodríguez-Reinoso, F., & Thommes, M. (2012). Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4K), carbon dioxide (273K) and argon (87.3K) adsorption in combination with immersion calorimetry. *Carbon*, 50(9), 3128–3133. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.09.005>
- Suganya, M., Ganesan, K., Vijayakumar, P., Jakathamani, S., Gill, A. S., Annalakshmi, O., Srivastava, S. K., Sarguna, R. M., & Ganesamoorthy, S. (2020). Structural and optical properties of beta irradiated YAlO₃ single crystals. *Optical Materials*, 107, 110095. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110095>
- Tanner, P. A., Law, P.-T., & Fu, L. (2003). Preformed sol-gel synthesis and characterization of lanthanide ion-doped yttria-alumina materials. *Physica Status Solidi (a)*, 199(3), 403–415. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306683>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. 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), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Ubaldini, A., & Carnasciali, M. M. (2008). Raman characterisation of powder of cubic RE₂O₃ (RE=Nd, Gd, Dy, Tm, and Lu), Sc₂O₃ and Y₂O₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 454(1–2), 374–378. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.067>
- Weckhuysen, B. M., Verberckmoes, A. A., Baets, A. R. D., & Schoonheydt, R. A. (1997). Diffuse Reflectance Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: A Self-Modeling Mixture Analysis. *Journal of Catalysis*, 166(2), 160–171. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1518>

Capítulo 5

Efecto del itrio en catalizadores NiW/Al₂O₃

En este capítulo se presenta la caracterización fisicoquímica y el comportamiento catalítico de los materiales NiW (~3.9% en peso Ni, y ~18.5% en peso de W) preparados sobre los soportes de γ -Al₂O₃ modificada con diversos porcentajes en peso de itrio.

5.1. Difracción de Rayos X

En la figura 5.1 se presentan los difractogramas obtenidos de los catalizadores NiW/Y(x)-Al₂O₃. Las reflexiones de baja intensidad observadas cerca de 37, 46 y 68 grados 2 θ fueron asignadas a las familias de planos (311), (400) y (440), mismas que son características de la γ -Al₂O₃. El pico asignado a la familia de planos (311) posicionado en 37.3° decrece de intensidad al incrementar el contenido de itrio, lo cual se observó en los difractogramas de los soportes Y(x)-Al₂O₃ como se menciona en la sección 4.3 del capítulo 4. La ausencia de señales que puedan ser asignadas a fases cristalinas de WO_x y NiO_x, indica que ambos óxidos se encuentran altamente dispersos en la superficie de los soportes y no están formando cristales de tamaño mayores a los límites de detección del equipo utilizado, el cual es aproximadamente de 5 nm.

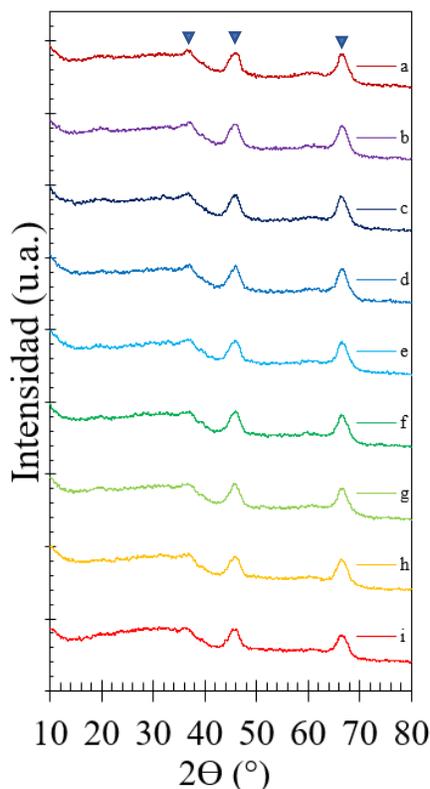


Figura 5.1 Difractogramas de los catalizadores a) NiW/Al₂O₃, b) NiW/Y(0.6)-Al₂O₃, c) NiW/Y(1.2)-Al₂O₃, d) NiW/Y(1.8)-Al₂O₃, e) NiW/Y(2.4)-Al₂O₃, f) NiW/Y(3.0)-Al₂O₃, g) NiW/Y(4.5)-Al₂O₃, h) NiW/Y(6.0)-Al₂O₃ e i) NiW/Y(12.0)-Al₂O₃.

5.2. UV-Vis por reflectancia difusa

En la Figura 5.2 se presentan los espectros de absorción de los catalizadores de referencia calculados a partir de la reflectancia difusa usando la función de Kubelka-Munk (Ecuación 3.3). El catalizador W/Al₂O₃ presenta una banda centrada en 234 nm con un hombro en 206 nm, la cual es asignada a la transferencia de carga de O²⁻ → W⁶⁺, correspondiente a estructuras aisladas de WO₃ (Ross-Medgaarden & Wachs, 2007); mientras que el hombro en la banda de absorción a 206 nm está relacionado con las especies tetraédricas de la γ -Al₂O₃. El catalizador Ni/Al₂O₃ presenta 3 bandas centradas en 201, 402 y 641 nm, la última presentó dos pequeños hombros en 593 y 768 nm. La primer banda en 201 nm es asignada típicamente a la γ -Al₂O₃ como se mencionó en la sección 4.4 ya que el Ni no tiene absorciones en esa zona, mientras que las bandas en 402 nm son asignadas a especies de Ni²⁺. Las bandas mostradas dentro del intervalo de 550-800 son asignadas a transiciones interbanda d-d (Duan *et al.*, 2012). Se puede observar que la intensidad de las bandas del Ni en las dos coordinaciones es aproximadamente igual. Las especies de Ni en coordinación tetraédrica en este caso pueden estar relacionadas con la formación de aluminatos subsuperficiales.

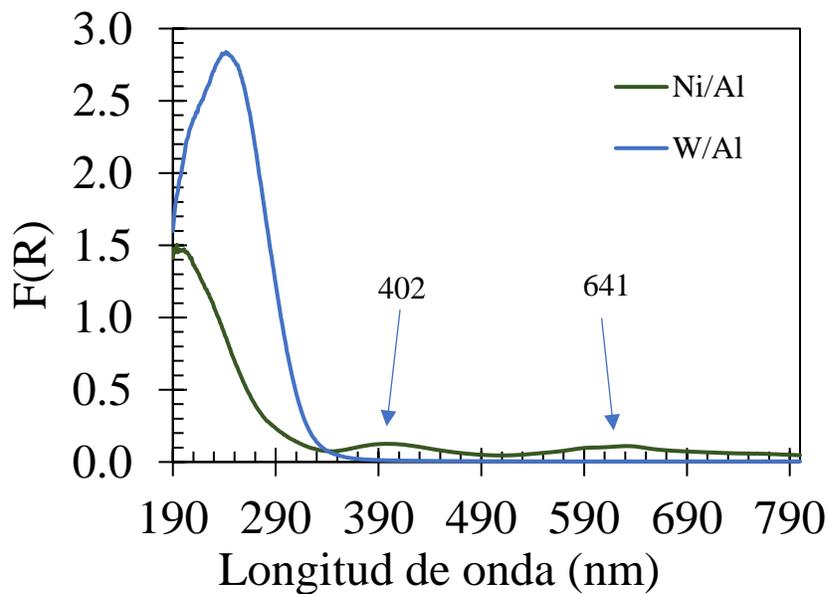


Figura 5.2 Espectros de absorción calculados a partir de la función de Kubelka-Munk para los catalizadores de referencia Ni/Al₂O₃ y W/Al₂O₃.

En la Figura 5.3 se presenta el gráfico de Tauc para el cálculo de la energía de borde de los catalizadores Ni/Al₂O₃ y W/Al₂O₃ utilizando la Ecuación 3.4. Las energías de borde y la posición

de las bandas de absorción se muestran en la Tabla 5.1. Los valores de energía de borde para el material W/Al_2O_3 son similares a los reportados en la literatura donde se obtiene un valor aproximadamente de 4.2 eV para especies distorsionadas de WO_3 (Ross-Medgaarden & Wachs, 2007). Para el material Ni/Al_2O_3 se obtuvo un valor de energía de borde de 4.8 eV, el cual es mayor al reportado en la literatura para especies NiO_x (Hashem *et al.*, 2016). Debido a que en el espectro de absorción de la Figura 5.2 se muestra la contribución de especies octaédricas y tetraédricas del material Ni/Al_2O_3 , se realizó un aumento de escala en el gráfico de Tauc a valores de energía menores (Fig. 5.3-B), en la zona donde se exhibe la contribución de las especies octaédricas las cuales podrían introducir estados de transición y llevar a una interpretación errónea de la energía de borde de los materiales (Makuła *et al.*, 2018). Tomando en cuenta lo anterior se podría llegar a estimar un valor aproximado de energía de borde para estas especies. Los valores calculados fueron de 2.55 eV y 1.79 eV.

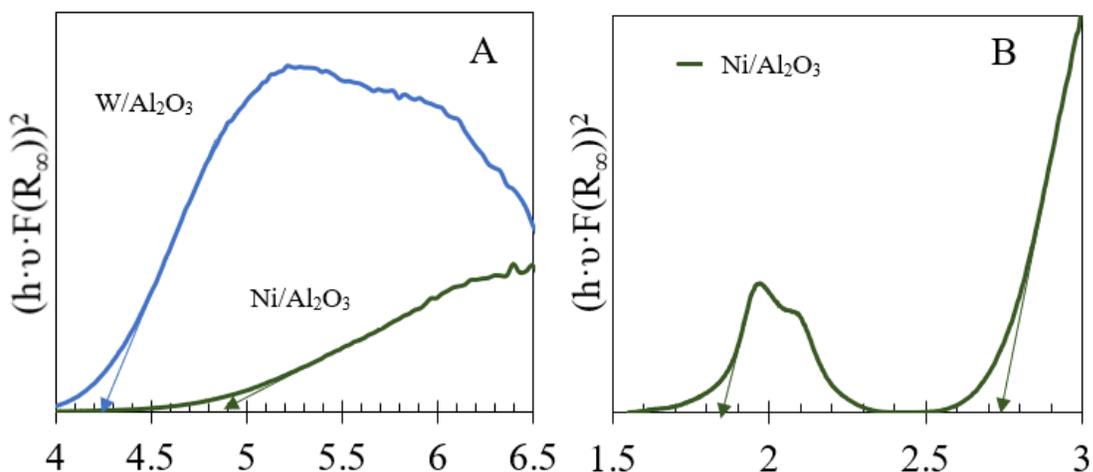


Figura 5.3. Gráfico de Tauc para el cálculo de energía de borde de los catalizadores Ni/Al_2O_3 y W/Al_2O_3 (A), acercamiento en la zona de especies octaédricas para el material Ni/Al_2O_3 (B).

Tabla 5.1. Energías de borde de los catalizadores NiW/x y posición de las bandas de absorción.

| Muestra | Bandas de absorción (nm) | Energía de borde (eV) |
|--------------------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| Ni/Al ₂ O ₃ | 201, 402, 593, 633, 768 | 1.79*, 2.55*, 4.80 |
| W/Al ₂ O ₃ | 206, 243 | 4.22 |
| NiW/Al ₂ O ₃ | 241, 400, 592, 636, 682, 771 | 4.08 |
| NiW/Y(0.6)-Al ₂ O ₃ | 239, 401, 594, 639, 677, 776 | 4.15 |
| NiW/Y(1.2)-Al ₂ O ₃ | 239, 402, 593, 639, 678, 775 | 4.12 |
| NiW/Y(1.8)-Al ₂ O ₃ | 238, 402, 591, 638, 677, 777 | 4.14 |
| NiW/Y(2.4)-Al ₂ O ₃ | 237, 404, 594, 639, 677, 776 | 4.18 |
| NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ | 235, 404, 591, 639, 676, 778 | 4.19 |
| NiW/Y(4.5)-Al ₂ O ₃ | 236, 405, 591, 640, 694, 772 | 4.18 |
| NiW/Y(6.0)-Al ₂ O ₃ | 236, 406, 591, 641, 694, 773 | 4.17 |
| NiW/Y(12.0)-Al ₂ O ₃ | 235, 592, 636, 771 | 4.26 |

Los espectros de absorción de los catalizadores NiW/Y(x)-Al₂O₃ se presentan en la Figura 5.4, para una mayor claridad solo se muestran los espectros de los catalizadores NiW/Al₂O₃ (a), NiW/Y(3.0)-Al₂O₃ (b) y NiW/Y(12.0)-Al₂O₃ (c). A primera vista es posible observar un pequeño desplazamiento en el borde de absorción. Sin embargo, para observar de manera más objetiva este fenómeno se realizó un aumento de escala en los espectros de absorción de los catalizadores NiW/Y(x)-Al₂O₃ en las zonas relacionadas a las especies de tungsteno y níquel como se puede observar en la Figura 5.5.

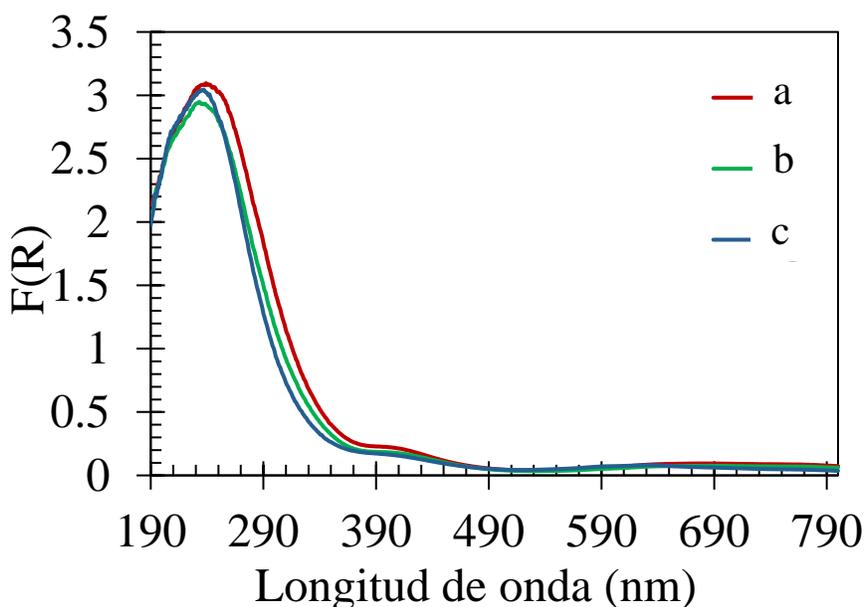


Figura 5.4. Espectros de absorción calculados a partir de la función de Kubelka-Munk para los catalizadores NiW/Al₂O₃ (a), NiW/Y(3.0)-Al₂O₃ (b) y NiW/Y(12.0)-Al₂O₃ (c).

En la Figura 5.5A se presenta la zona comprendida entre 200 y 280 nm relacionada con la transferencia de carga hacia las especies de W donde puede observarse más claramente el corrimiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda menores para los catalizadores con porcentaje de itrio en peso de 0.6 a 3.0. A mayores contenidos de itrio (NiW/Y(4.5)-Al₂O₃, NiW/Y(6.0)-Al₂O₃ y NiW/Y(12.0)-Al₂O₃) la banda permanece centrada aproximadamente en 235 nm. Este corrimiento hacia longitudes de onda menores con respecto al catalizador NiW/Al₂O₃ sugiere una mejor dispersión de las especies tetraédricas de tungsteno, además comparando la muestra con contenido de 12.0 % en peso de itrio puede observarse que la banda es angosta lo cual indica que existe una menor distorsión de estas especies a comparación de los demás catalizadores (Ross-Medgaarden & Wachs, 2007). Se utilizó la Ecuación 3.5 para calcular la cantidad de vecinos próximos de WO_x (N_w), los valores se muestran en la Tabla 5.2. Los datos obtenidos para los N_w indican que es ligeramente favorecida la formación de especies de WO₃ al incrementar el contenido de itrio.

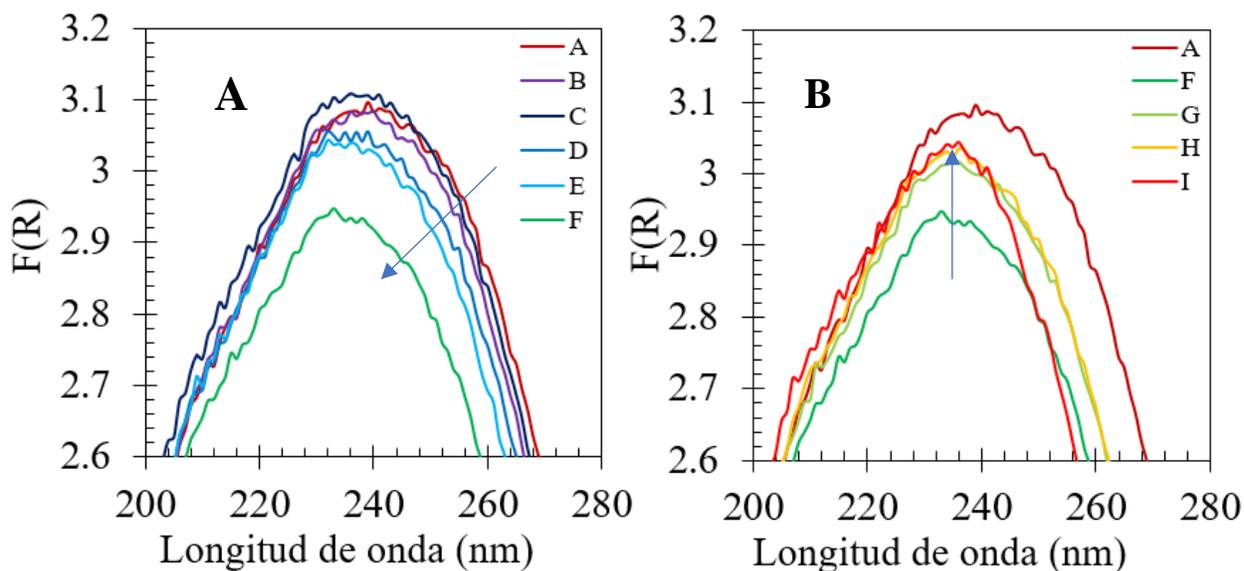


Figura 5.5. Acercamiento en la zona asignada a la transición $O^{2-} \rightarrow W^6$ para las muestras **A**) a) NiW/Al₂O₃, b) NiW/Y(0.6)-Al₂O₃, c) NiW/Y(1.2)-Al₂O₃, d) NiW/Y(1.8)-Al₂O₃, e) NiW/Y(2.4)-Al₂O₃ y f) NiW/Y(3.0)-Al₂O₃, **B**) a) NiW/Al₂O₃, f) NiW/Y(3.0)-Al₂O₃, g) NiW/Y(4.5)-Al₂O₃, h) NiW/Y(6.0)-Al₂O₃ e i) NiW/Y(12.0)-Al₂O₃.

Tabla 5.2. Número de próximos vecinos de los catalizadores NiW/(x).

| Muestra | Energía de borde (eV) | Nw |
|--------------------------------------------|-----------------------|------|
| W/Al ₂ O ₃ | 4.22 | 2.46 |
| NiW/ Al ₂ O ₃ | 4.08 | 2.79 |
| NiW/Y(0.6)-Al ₂ O ₃ | 4.15 | 2.63 |
| NiW/Y(1.2)-Al ₂ O ₃ | 4.12 | 2.70 |
| NiW/Y(1.8)-Al ₂ O ₃ | 4.14 | 2.65 |
| NiW/Y(2.4)-Al ₂ O ₃ | 4.18 | 2.56 |
| NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ | 4.19 | 2.53 |
| NiW/Y(4.5)-Al ₂ O ₃ | 4.18 | 2.56 |
| NiW/Y(6.0)-Al ₂ O ₃ | 4.17 | 2.58 |
| NiW/Y(12.0)-Al ₂ O ₃ | 4.26 | 2.37 |

En la Figura 5.6 se muestra la zona de especies de Ni²⁺, ubicada entre 350-450 nm. El incremento en el contenido de itrio provoca un ligero corrimiento del borde de absorción óptico con respecto al catalizador NiW/Al₂O₃. Esto indicaría que las especies octaédricas de Ni presentan un mayor tamaño. Puede notarse que en las muestra NiW/Y(12.0)-Al₂O₃ con mayor contenido de itrio, esta señal no está definida por lo cual se promovería la formación de especies tetraédricas de níquel en este material. Cabe mencionar que esta región de transferencia está relacionada con las especies de Ni que llevan a cabo la promoción de las fases sulfuro.

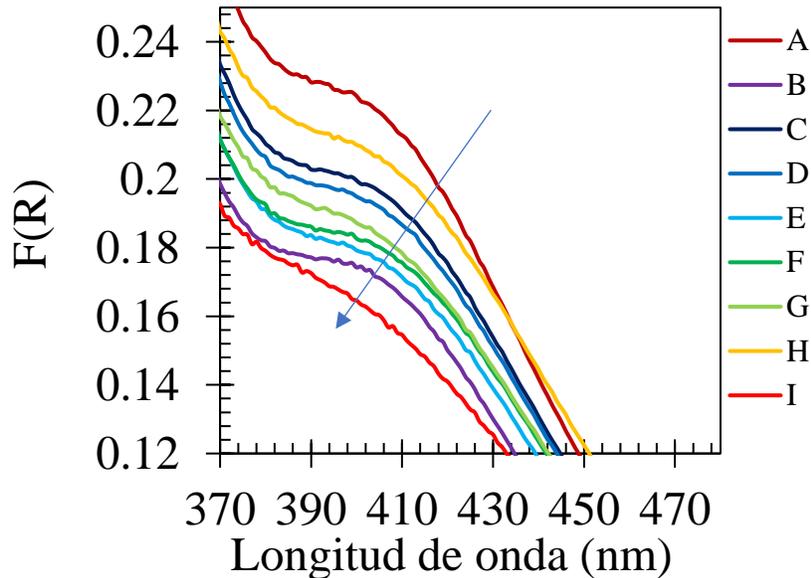


Figura 5.6. Acercamiento en la zona asignada a las especies Ni²⁺ para las muestras a) NiW/Al₂O₃, b) NiW/Y(0.6)-Al₂O₃, c) NiW/Y(1.2)- Al₂O₃, d) NiW/Y(1.8)-Al₂O₃, e) NiW/Y(2.4)-Al₂O₃, f) NiW/Y(3.0)-Al₂O₃, g) NiW/Y(4.5)-Al₂O₃, h) NiW/Y(6.0)-Al₂O₃ e i) NiW/Y(12.0)-Al₂O₃.

En la Figura 5.7 se muestra el espectro de absorción en la región asignada a transiciones interbanda d-d de los catalizadores dentro de la región 520-780 nm. Los catalizadores presentan una clara diferencia con respecto al catalizador de referencia NiW/Al₂O₃, ya que la banda centrada en 683 nm baja de intensidad conforme aumenta el contenido de itrio, mientras que en la muestra de NiW/Y(12.0)-Al₂O₃ no presenta esta contribución y el espectro es similar al catalizador Ni/Al₂O₃.

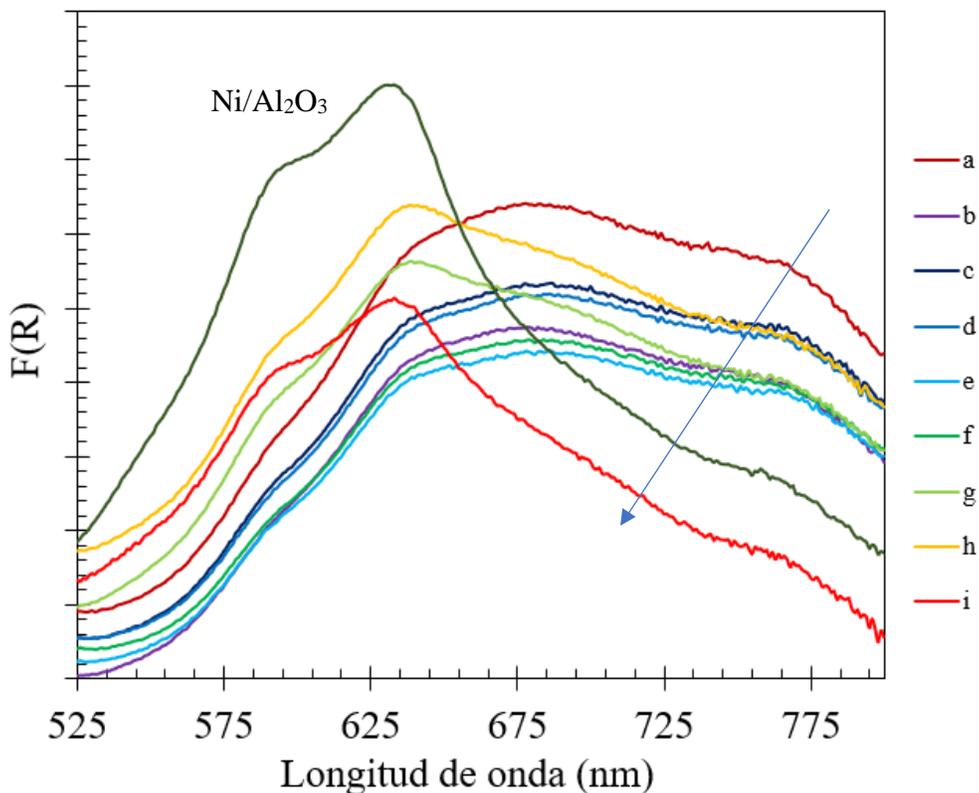


Figura 5.7. Acercamiento en la zona asignada a las transiciones interbanda d-d de las muestras a) NiW/Al₂O₃, b) NiW/Y(0.6)-Al₂O₃, c) NiW/Y(1.2)- Al₂O₃, d) NiW/Y(1.8)-Al₂O₃, e) NiW/Y(2.4)-Al₂O₃, f) NiW/Y(3.0)-Al₂O₃, g) NiW/Y(4.5)-Al₂O₃, h) NiW/Y(6.0)-Al₂O₃ e i) NiW/Y(12.0)-Al₂O₃.

5.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS) y adsorción de CO

En la Figura 5.8 se presentan los espectros IR de los catalizadores de referencia Ni/Al₂O₃ y W/Al₂O₃ registrados a temperatura ambiente. En ambos espectros se encuentran una banda amplia dentro de la región de estiramiento de los grupos OH debido a la presencia de agua, además de las señales características de la γ -Al₂O₃ en la región debajo de 1200 cm⁻¹, las cuales fueron asignadas en la sección 4.5. La banda en 1636 cm⁻¹ exhibida en ambos espectro es asignada a la flexión del grupo OH de agua adsorbida (Tanner *et al.*, 2003) En el espectro del catalizador Ni/Al₂O₃ se encuentran bandas centradas en 1636, 1516 y 1418 cm⁻¹, las bandas centradas en 1516 y 1418 cm⁻¹ son asignadas al estiramiento asimétrico y simétrico de grupos carbonatos. El catalizador W/Al₂O₃ presentan señales centradas en 1697, 1636, 1421, 1371 y 1238 cm⁻¹. La última es asignada a la flexión del grupo OH en especies de bicarbonatos, mientras que las bandas en 1697, 1421 y 1271 cm⁻¹ son asignadas a grupos bicarbonatos (Kalinkin *et al.*, 2004).

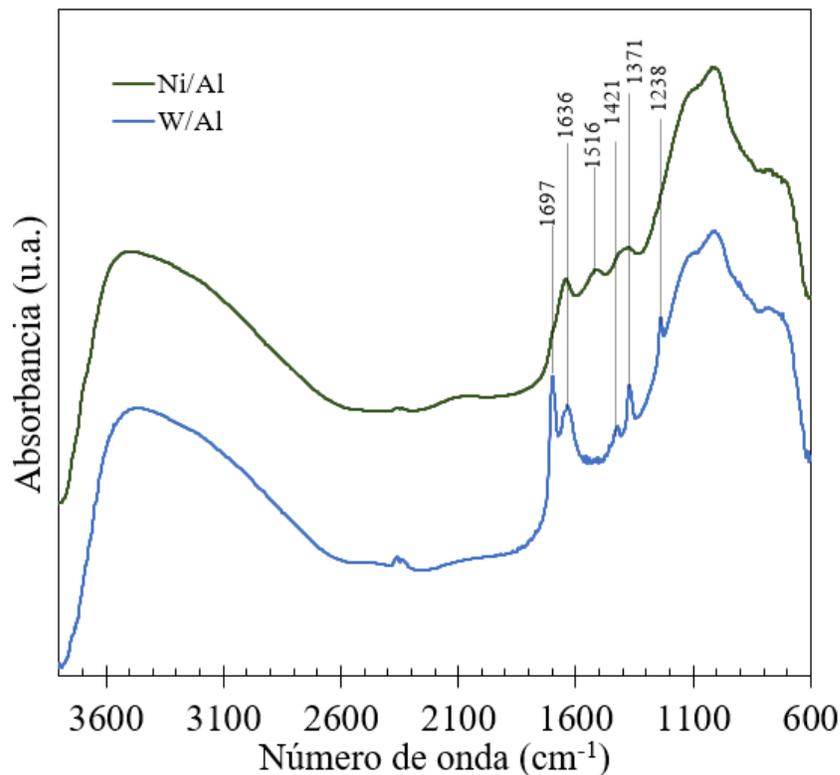


Figura 5.8. Espectro DRIFT de los catalizadores Ni/Al₂O₃ y W/Al₂O₃ registrados a temperatura ambiente.

En la Figura 5.9 se muestran los espectros IR de los catalizadores NiW/Y(x)-Al₂O₃. Todos los materiales presentan una banda centrada en 1637 cm⁻¹ asignada a la flexión del grupo O-H (δ OH) de agua molecularmente adsorbida (Tanner *et al.*, 2003). Al aumentar el contenido comienzan a exhibirse otras bandas centradas en 1696, 1524, 1405, 1375 y 1236 cm⁻¹, la última banda solamente se presentó en los espectros registrados de las muestras NiW/Y(3.0)-Al₂O₃ y NiW/Y(4.5)-Al₂O₃. Al igual que en el catalizador W/Al₂O₃, estas bandas se asignan a especies de grupos carbonatos. Se puede identificar una promoción de estas especies al aumentar el contenido de itrio en el material, lo cual concuerda con lo mostrado en la sección 4.5. Las bandas en 2962, 2927 y 2855 cm⁻¹ solamente se observaron en el espectro del material NiW/Y(3.0)-Al₂O₃; la banda en 2927 y 2853 cm⁻¹ corresponde al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo CH₂, mientras que el pequeño hombro en 2962 cm⁻¹ es asignado al estiramiento asimétrico C-H del grupo CH₃.

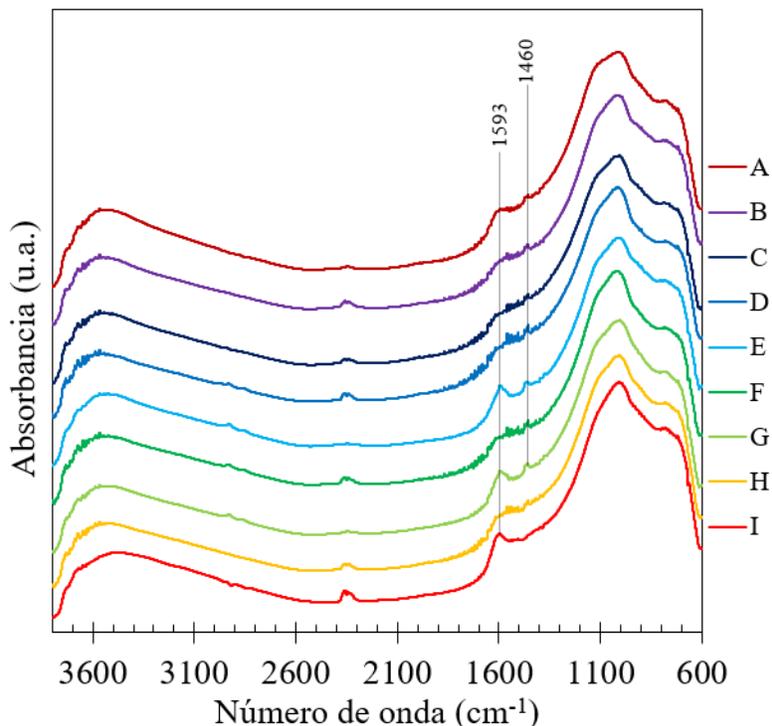


Figura 5.9. Espectros *DRIFT* de los catalizadores: NiW/Al [A], NiW/Y(0.6)-Al₂O₃ [B], NiW/Y(1.2)-Al₂O₃ [C], NiW/Y(1.8)-Al₂O₃[D], NiW/Y(2.4)-Al₂O₃ [E], NiW/Y(3.0)-Al₂O₃ [F], NiW/Y(4.5)-Al₂O₃ [G], NiW/Y(6.0)-Al₂O₃[H] y NiW/Y(12.0)-Al₂O₃[I] registrados a temperatura ambiente.

En la Figura 5.10 se muestran los espectros de los catalizadores de referencia después de realizar el tratamiento de reducción. El catalizador Ni/Al₂O₃ presentó bandas definidas en la región del estiramiento del grupo OH en comparación con el catalizador W/Al₂O₃, esto podría indicar que aún existen grupos OH disponibles del Al₂O₃ mientras que en el catalizador W/Al₂O₃ no se presentan. Además, dentro del espectro IR del catalizador Ni/Al₂O₃ se presentan dos bandas centradas en 1558 y 1463 cm⁻¹ asignadas a grupos carbonatos con gran estabilidad térmica, en el caso del catalizador NiW/Al₂O₃ se presentó una pequeña banda en 1696 cm⁻¹ la cual podría estar relacionada con la presencia de grupos carbonatos monodentados.

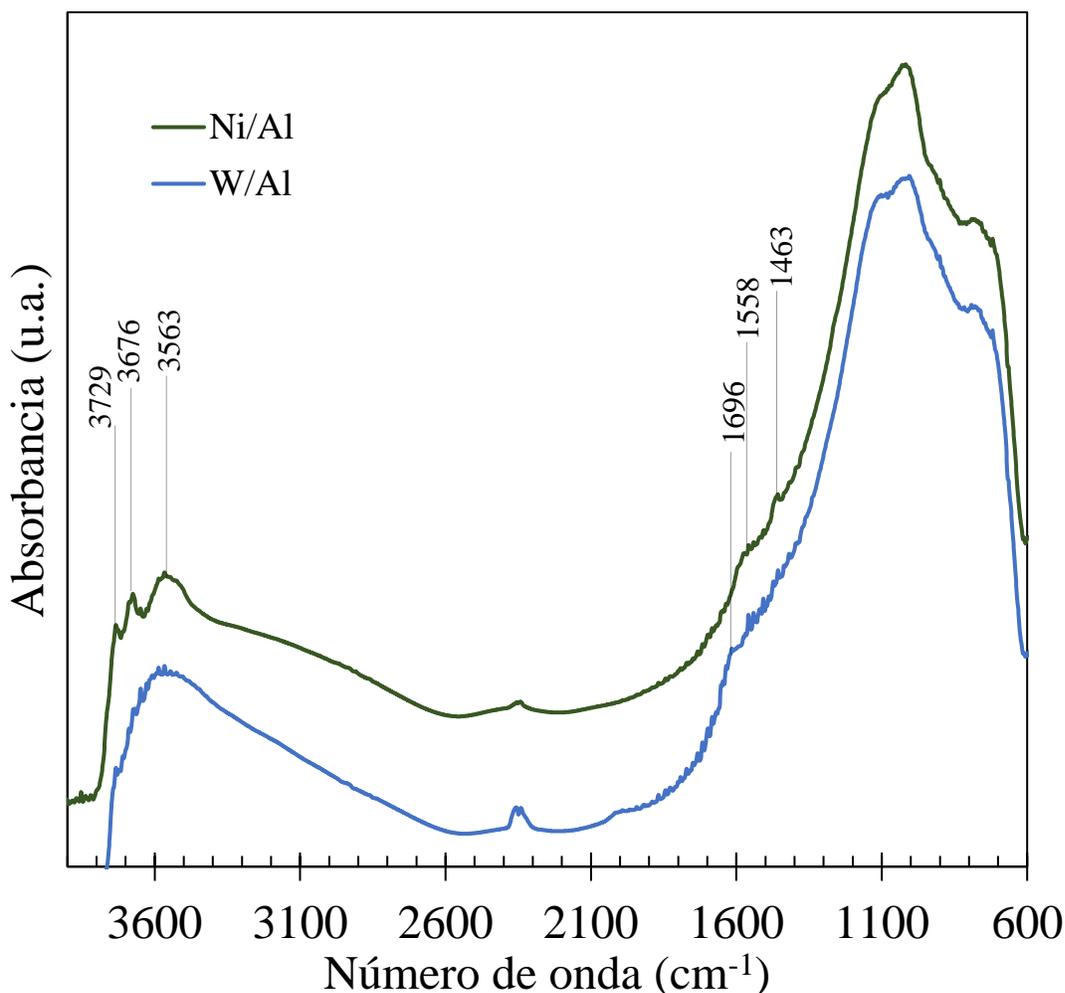


Figura 5.10. Espectro DRIFT de los catalizadores Ni/Al₂O₃ y W/Al₂O₃ registrados a temperatura ambiente después del tratamiento de reducción bajo un flujo de H₂.

Los espectros de los catalizadores después de reducción se presentan en la Figura 5.11. A diferencia de los espectros de los soportes Y(x)-Al₂O₃ mostrados en la sección 4.5, no se presentan

bandas definidas en la región de estiramiento de los grupos OH, lo cual indicaría que estos grupos no se encuentran expuestos en la superficie del material. Las bandas que presentan los catalizadores están centradas en 1593 y 1460 cm^{-1} y son asignadas al estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos carbonato. Como se mencionó en la sección 4.5, la diferencia de frecuencias de $\Delta\nu_3=133 \text{ cm}^{-1}$ indicaría la presencia de especies de carbonatos polidentados.

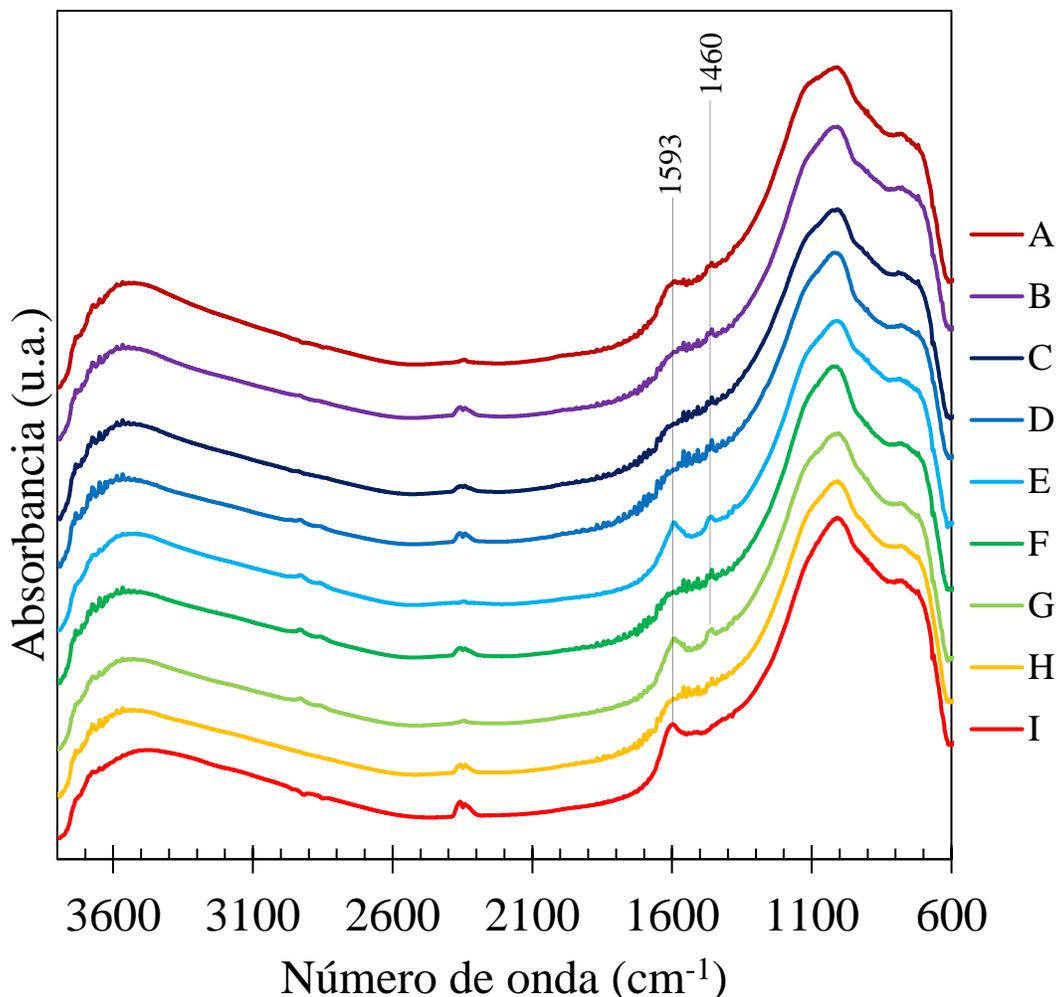


Figura 5.11. Espectros *DRIFT* de los catalizadores: NiW/Al [A], NiW/Y(0.6)-Al₂O₃ [B], NiW/Y(1.2)-Al₂O₃ [C], NiW/Y(1.8)-Al₂O₃[D], NiW/Y(2.4)-Al₂O₃ [E], NiW/Y(3.0)-Al₂O₃ [F], NiW/Y(4.5)-Al₂O₃ [G], NiW/Y(6.0)-Al₂O₃[H] y NiW/Y(12.0)-Al₂O₃[I] después del tratamiento de reducción bajo un flujo de H₂.

En la Figura 5.12 se presentan los espectros después de realizar la adsorción de CO en los catalizadores reducidos. En el caso de los materiales de referencia no se presentaron bandas en

esta zona, probablemente debido a la fuerte interacción de estas especies con el soporte (Yan, 1991) lo cual impediría la reducción de los átomos de Ni y W. Los materiales NiW/Y(6.0)-Al₂O₃ y NiW/Y(12.0)-Al₂O₃ presentaron la menor intensidad de las bandas presentadas en el espectro. Lo anterior indicaría que a contenidos altos de itrio las especies de W y Ni tienden a crear una fuerte interacción con el soporte presentando una mayor dificultad para reducir los NiO_x y WO_x.

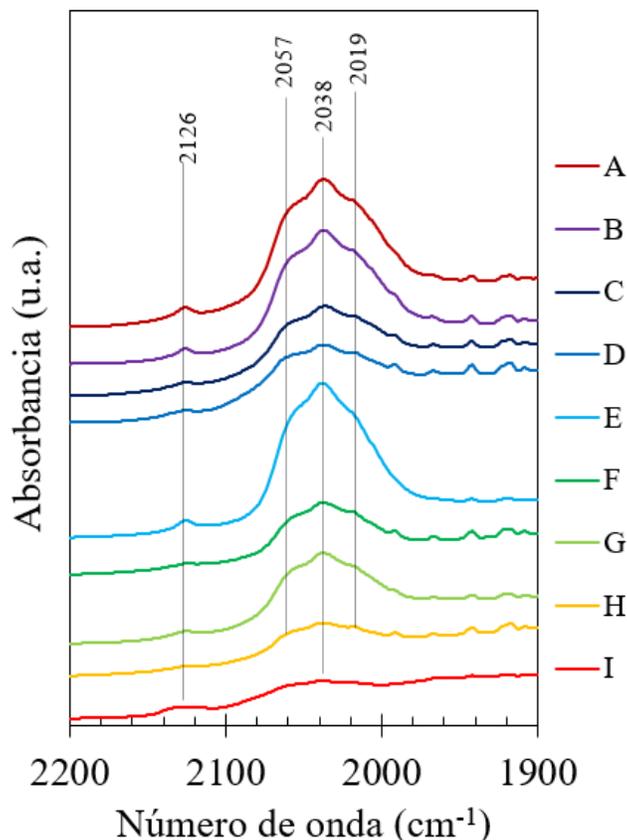


Figura 5.12. Espectros *DRIFT* de los catalizadores: NiW/Al [A], NiW/Y(0.6)-Al₂O₃ [B], NiW/Y(1.2)-Al₂O₃ [C], NiW/Y(1.8)-Al₂O₃[D], NiW/Y(2.4)-Al₂O₃ [E], NiW/Y(3.0)-Al₂O₃ [F], NiW/Y(4.5)-Al₂O₃ [G], NiW/Y(6.0)-Al₂O₃[H] y NiW/Y(12.0)-Al₂O₃[I] registrados a temperatura ambiente bajo un flujo de He después de realizar la adsorción de CO.

En el caso de los catalizadores NiW/Y(x)-Al₂O₃ se mostraron 4 bandas centradas en 2126, 2057, 2038 y 2019 cm⁻¹. Se realizó una deconvolución de los espectros para observar con mayor detalle la contribución de las especies originadas a partir de la adsorción de CO. En la Figura 5.13 se presenta como ejemplo la deconvolución del espectro *DRIFT* de la muestra NiW/Al donde se presenta una señal centrada en 1995 cm⁻¹ la cual no fue asignada a ninguna especie de Ni o W. La pequeña banda en 2126 cm⁻¹ es asignada a la adsorción física de CO (Decanio, 1991). En la literatura se han asignado las bandas de 2057 cm⁻¹ a la presencia de especies adsorbidas de Ni(CO)₄

y las bandas en 2038 y 2019 cm^{-1} a grupos $\text{Ni}(\text{CO})_3$ (Mihaylov *et al.*, 2001). Por otro lado, en el trabajo de Hadjiivanov *et al.* se menciona que la banda del grupo CO linealmente adsorbido ($\text{Ni}^0\text{-CO}$) coincide con la banda del $\text{Ni}(\text{CO})_4$, es probable que la banda corresponda a especies con mayor estabilidad $\text{Ni}^0\text{-CO}$ dado que la medición se realizó después de enviar un flujo de He. Según Hadjiivanov *et al.* la presencia de bandas en la región arriba de 2040 cm^{-1} puede representar una mayor dispersión de las especies metálicas de Ni (Hadjiivanov *et al.*, 1999). Con base a lo anterior, en la Tablas 5.3 se muestra un análisis comparativo de dispersión con relación a la especie Ni-CO, donde una mayor contribución de esta especie en el espectro significaría una mayor dispersión de Ni. Los valores obtenidos de la Tabla 5.12 muestran que ocurriría una mejor dispersión de Ni en las muestras $\text{NiW/Y}(6.0)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiW/Y}(12.0)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

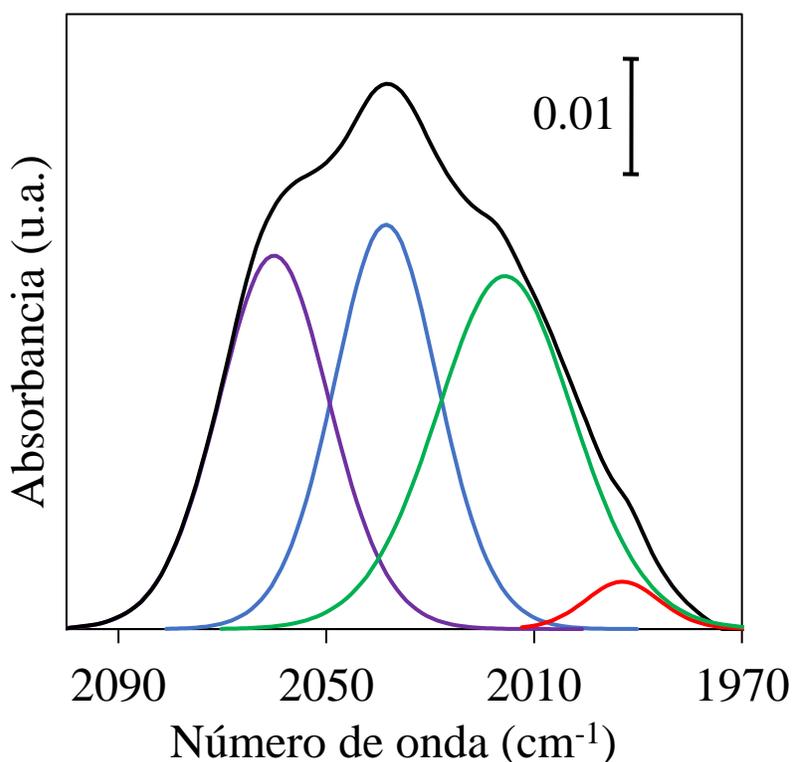


Figura 5.13. Deconvolución del espectro *DRIFT* de la muestra $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la región de 1970-2100 cm^{-1} .

Tabla 5.3. Área relativa (%) de la banda asignada a la especie Ni⁰-CO obtenida por la deconvolución de los espectros DRIFT de los materiales NiW/Y(x)-Al₂O₃. en la región de 1970-2100 cm⁻¹.

| Muestra | Ni ⁰ -CO (2061 cm ⁻¹) |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| NiW/Al ₂ O ₃ | 31% |
| NiW/Y(0.6)-Al ₂ O ₃ | 30% |
| NiW/Y(1.2)-Al ₂ O ₃ | 35% |
| NiW/Y(1.8)-Al ₂ O ₃ | 45% |
| NiW/Y(2.4)-Al ₂ O ₃ | 31% |
| NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ | 30% |
| NiW/Y(4.5)-Al ₂ O ₃ | 33% |
| NiW/Y(6.0)-Al ₂ O ₃ | 38% |
| NiW/Y(12.0)-Al ₂ O ₃ | 48% |

5.4. Hidrodesulfuración del 3-metil-tiofeno

A continuación, se presentan los resultados de la evaluación catalítica de los materiales en la hidrodesulfuración de 3-metil-tiofeno. Las velocidades de reacción obtenidos a distintas temperaturas con los catalizadores de referencia Ni/Al₂O₃ y W/Al₂O₃ se pueden observar en la Figura 5.14.

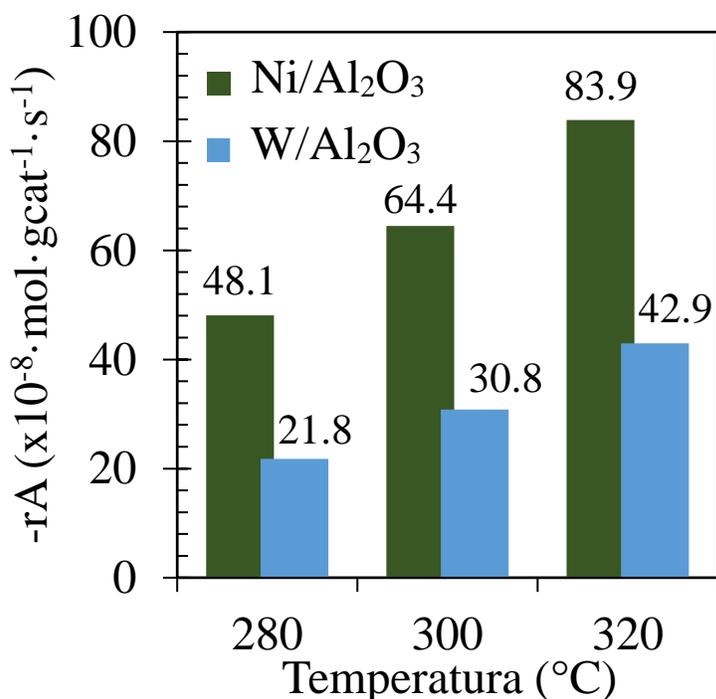


Figura 5.14. Velocidad de reacción en el estado estacionario para los catalizadores Ni/Al₂O₃ y W/Al₂O₃ a distintas temperaturas.

Los valores de actividad del catalizador W/Al_2O_3 son similares a los reportados en la literatura, donde el sulfuro de W suele presentar una baja actividad como en lo reportado para la HDS de tiofeno (Toulhoat y Raybaud, 2013). Pareciera que los resultados con respecto al catalizador Ni/Al_2O_3 son contradictorios a los reportados en la literatura ya que las especies de sulfuros son inactivas en la hidrodesulfuración, por ejemplo, Aray *et al.* muestran que las partículas de Ni_3S_2 son prácticamente inactivas para la HDS relacionándolo con la baja acidez que presentan estos materiales en los planos expuestos (111) y $(11\bar{1})$ (Aray *et al.*, 2009), sin embargo como puede mostrarse en la Tabla 5.4 la actividad del catalizador se refiere al proceso de HID ya que no se presentó actividad de HDS al no registrarse isopreno y solamente la producción de olefinas. Los resultados muestran una clara discrepancia con lo mostrado en la literatura donde se muestra que los sulfuros de níquel no presentan actividad en la HDS de compuestos, sin embargo, estudios recientes han mostrado que existe una fracción de *CUS* en NiS_x (Wagenhofer, 2020), lo cual podría explicar porque se presentó la hidrogenación del 3-metil-tiofeno.

En la Figura 5.15 se presenta la gráfica de $\ln(K)$ contra $1/T$, la cual se utilizó para calcular la energía de activación de los catalizadores de referencia Ni/Al_2O_3 y W/Al_2O_3 . Los valores de activación de energía para los materiales fueron de 37.96 kJ/mol y 46.18 kJ/mol, respectivamente.

Se realizó un estudio de selectividad con base en el mecanismo de reacción propuesto por Dos Santos y colaboradores (Dos Santos *et al.*, 2009). La reacción de HDS del 3MT conlleva dos rutas distintas: la desulfuración directa (DSD) y la hidrogenación (HID). La DSD consisten en la eliminación directa del enlace C-S de la molécula 3MT para la producción de isopreno (ISP). La capacidad de hidrogenación del catalizador determinará la producción de olefinas (1ra HID) y alcanos (2da HID). La ruta de hidrogenación tiene como primer paso la hidrogenación del anillo del 3MT y posteriormente la eliminación del enlace C-S o la producción de tioles que se llevaría a cabo al romper el anillo del 3-metil-tetrahidrotiofeno (3MTHT). En la Tabla 5.4 se presentan los porcentajes de isopreno, productos de 1ra HID y 2da HID para las muestras Ni/Al_2O_3 y W/Al_2O_3 . Los datos de conversión indican que el catalizador Ni/Al_2O_3 tiene una mayor capacidad de hidrogenación a comparación del catalizador W/Al_2O_3 ya que se presenta una disminución en el porcentaje de ISP y olefinas.

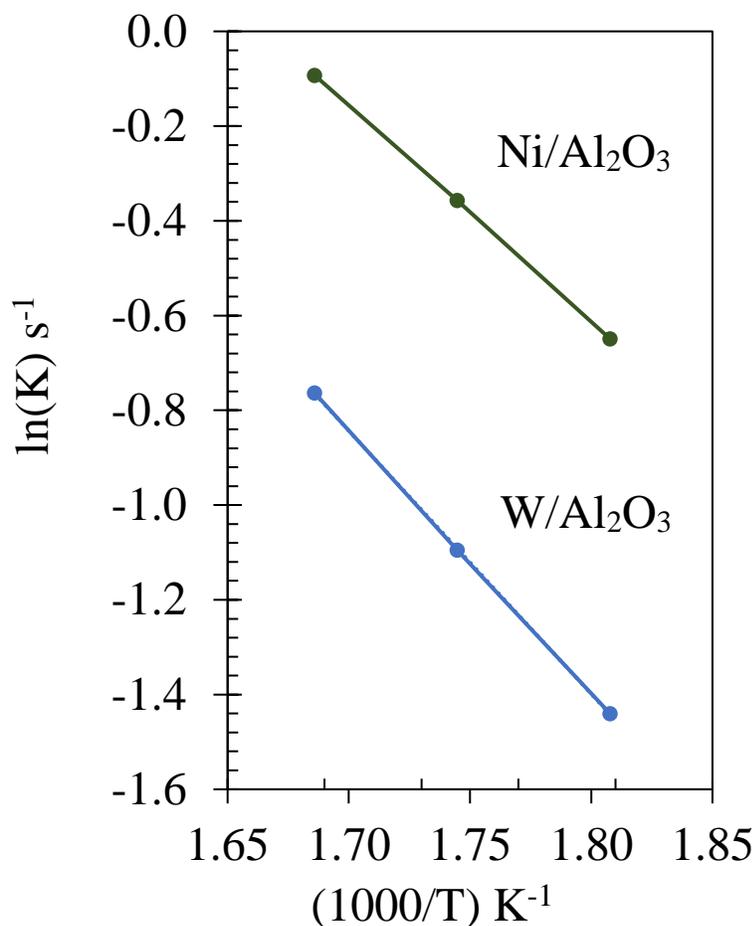


Figura 5.15. $\ln(K)$ versus $(1/T)$ para el cálculo de la energía de activación de los materiales Ni/Al y W/Al.

Tabla 5.4. Energía de activación y selectividad de los materiales de referencia Ni/Al y W/Al a 280 °C.

| Catalizador | Energía de activación (kJ·mol ⁻¹) | Selectividad a 280 °C | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | | % de Isopreno | % de productos de 1ra hidrogenación | % de productos de 2da hidrogenación |
| Ni/Al ₂ O ₃ | 37.96 | 0.0 | 96.02 | 3.98 |
| W/Al ₂ O ₃ | 46.18 | 3.86 | 92.2 | 3.94 |

Los resultados de velocidad de reacción en estado estacionario a distintas temperaturas se muestran en la Figura 5.16. La muestra NiW/Al₂O₃ presenta el mayor valor de velocidad en las temperaturas estudiadas, mientras que el catalizador NiW/ Y(4.5)-Al₂O₃ presenta el menor valor. Además, los valores fueron aproximadamente 80% superiores comparados con el material de

referencia W/Al₂O₃ lo cual es evidencia de la presencia de laminillas de sulfuro de W promovidas con Ni, las cuales son conocidos por su alta actividad en la HDS.

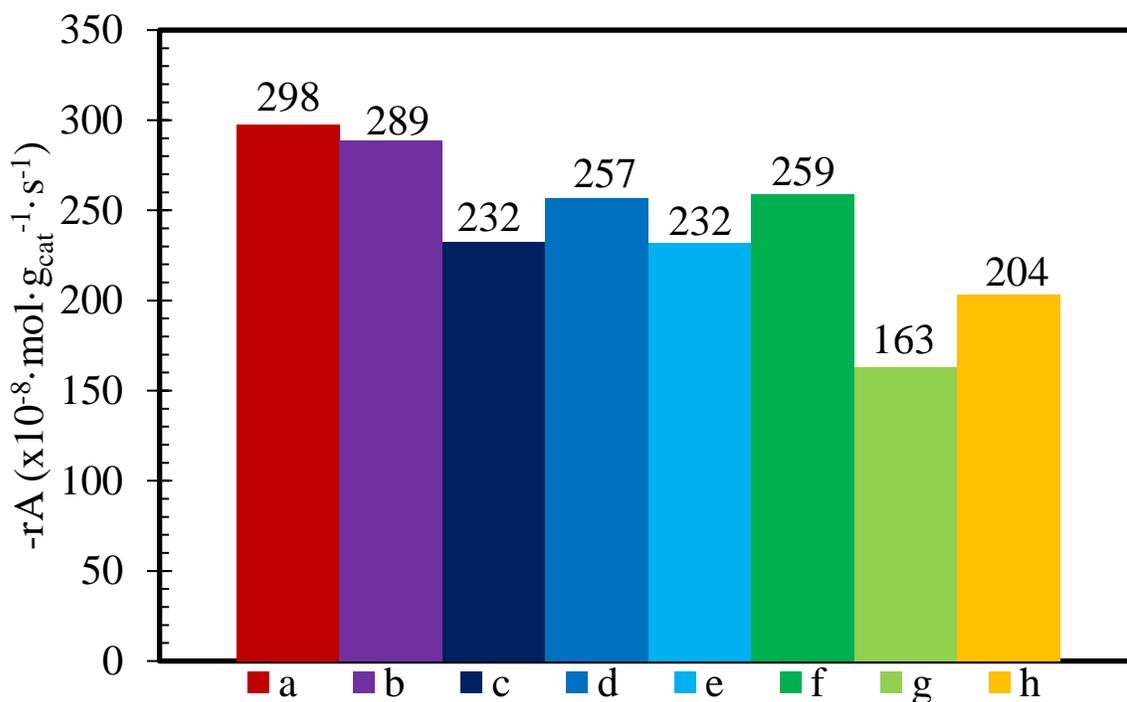


Figura 5.16. Velocidad de reacción en el estado estacionario a 280 °C de los catalizadores: a) NiW/Al₂O₃, b) NiW/Y(0.6)-Al₂O₃, c) NiW/Y(1.2)-Al₂O₃, d) NiW/Y(1.8)-Al₂O₃, e) NiW/Y(2.4)-Al₂O₃, f) NiW/Y(3.0)-Al₂O₃, g) NiW/Y(4.5)-Al₂O₃ y h) NiW/Y(6.0)-Al₂O₃.

En la tabla 5.5 se presenta la energía de activación. Se puede observar una disminución de los valores de E_a conforme aumenta el contenido de itrio hasta un porcentaje de 3.0% donde se presenta un incremento, alcanzando un valor cercano al calculado para el catalizador de referencia NiW/Al₂O₃.

En la Figura 5.17 se presentan la velocidad de reacción de los materiales considerando el área superficial del material, esto con el propósito de tener un parámetro para relacionar los materiales ya que la cantidad de metal depositado de fase activa fue diferente en función del área superficial calculada por fisorción de N₂ (Tabla 4.2). La disminución de velocidad de reacción de los catalizadores sigue el siguiente orden a una temperatura de 280 °C: NiW/Y(0.6)-Al₂O₃ > NiW/Y(0.6)-Al₂O₃ > NiW/Y(2.4)-Al₂O₃ > NiW/Y(1.2)-Al₂O₃ > NiW/Y(0.6)-Al₂O₃ > NiW/Y(4.5)-Al₂O₃ > NiW/Y(3.0)-Al₂O₃. Los datos muestran una clara modificación de los sitios activos del catalizador, donde los materiales NiW/Al₂O₃, NiW/Y(0.6)-Al₂O₃ y NiW/Y(2.4)-Al₂O₃ presentan los valores más altos de velocidad de reacción. Dado que los catalizadores presentan una velocidad

de reacción similar con respecto al área superficial, los valores de conversión más altos presentados en la Figura 5.16 del catalizador NiW/Al₂O₃ se explican debido a su mayor área superficial y cantidad de metal depositado en la superficie.

Todos los materiales presentaron aproximadamente un 90% de selectividad hacia productos de desulfuración. El análisis de selectividad de estas muestras se presenta en relación con la producción de ISP y los productos de hidrogenación. En la Tabla 5.5 se muestran los resultados de producción de isopreno y productos de 1ra hidrogenación, así como la selectividad hacia la ruta de desulfuración directa. Puede observarse un aumento en la selectividad conforme aumenta el contenido de itrio en los materiales. Así mismo, la producción de isopreno y productos de 1ra hidrogenación decrece al incrementar el contenido de itrio. Lo anterior se relaciona a la baja conversión registrada para los materiales posiblemente vinculado a la cantidad de Ni y W depositado en la superficie.

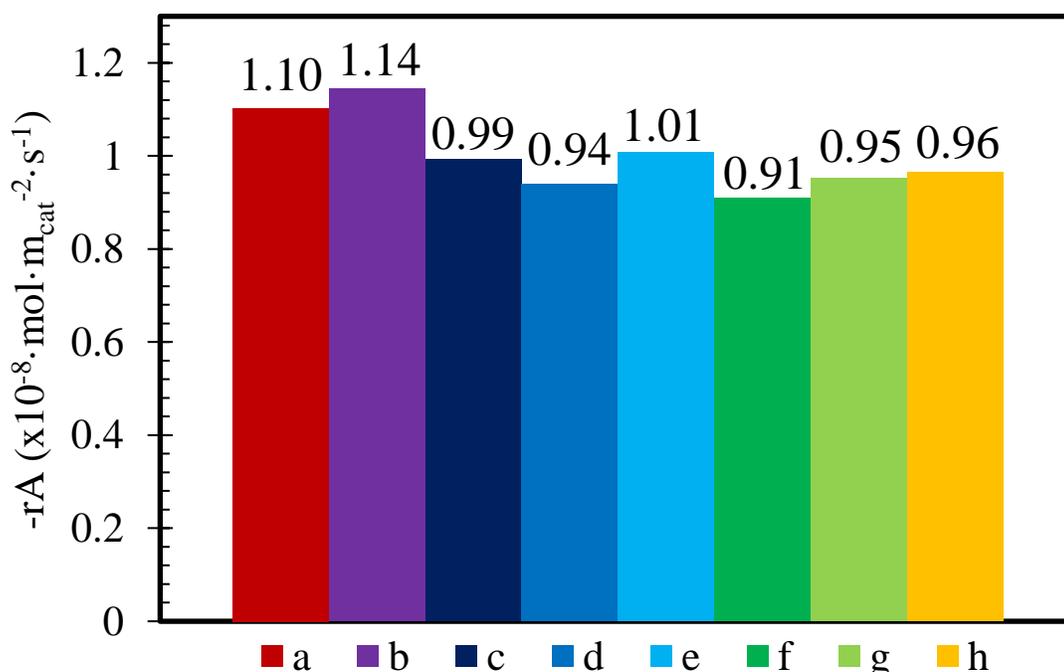


Figura 5.17. Velocidad de reacción en el estado estacionario a 280 °C en función del área superficial calculada por fisisorción de N₂ de los catalizadores: a) NiW/Al₂O₃, b) NiW/Y(0.6)-Al₂O₃, c) NiW/Y(1.2)-Al₂O₃, d) NiW/Y(1.8)-Al₂O₃, e) NiW/Y(2.4)-Al₂O₃, f) NiW/Y(3.0)-Al₂O₃, g) NiW/Y(4.5)-Al₂O₃ y h) NiW/Y(6.0)-Al₂O₃.

Tabla 5.5. Porcentaje obtenido de productos de la ruta de desulfuración directa a 280 °C, selectividad y energía de activación de la serie de catalizadores NiW/Y(x)-Al₂O₃

| Muestra | Isopreno (%) | Productos de 1ra HID (%) | HDS/HID | E _a (kJ·mol ⁻¹) |
|-------------------------------------------|--------------|--------------------------|---------|----------------------------------------|
| NiW/Al ₂ O ₃ | 17.45 | 67.52 | 0.259 | 38.15 |
| NiW/Y(0.6)-Al ₂ O ₃ | 16.67 | 64.31 | 0.259 | 35.15 |
| NiW/Y(1.2)-Al ₂ O ₃ | 10.74 | 41.11 | 0.261 | 33.17 |
| NiW/Y(1.8)-Al ₂ O ₃ | 13.08 | 50.85 | 0.257 | 33.67 |
| NiW/Y(2.4)-Al ₂ O ₃ | 10.63 | 41.74 | 0.255 | 32.01 |
| NiW/Y(3.0)-Al ₂ O ₃ | 13.67 | 52.40 | 0.260 | 38.43 |
| NiW/Y(4.5)-Al ₂ O ₃ | 5.14 | 18.9 | 0.271 | 39.17 |
| NiW/Y(6.0)-Al ₂ O ₃ | 8.73 | 31.22 | 0.280 | 29.27 |

En la Figura 5.18 se presenta la selectividad de los catalizadores estudiados en función del porcentaje en peso de itrio de los soportes. Se observa que al aumentar el contenido de itrio la selectividad hacía la ruta de hidrodesulfuración aumenta a excepción de la muestra NiW/Y(2.4)-Al₂O₃, la cual no sigue la misma tendencia.

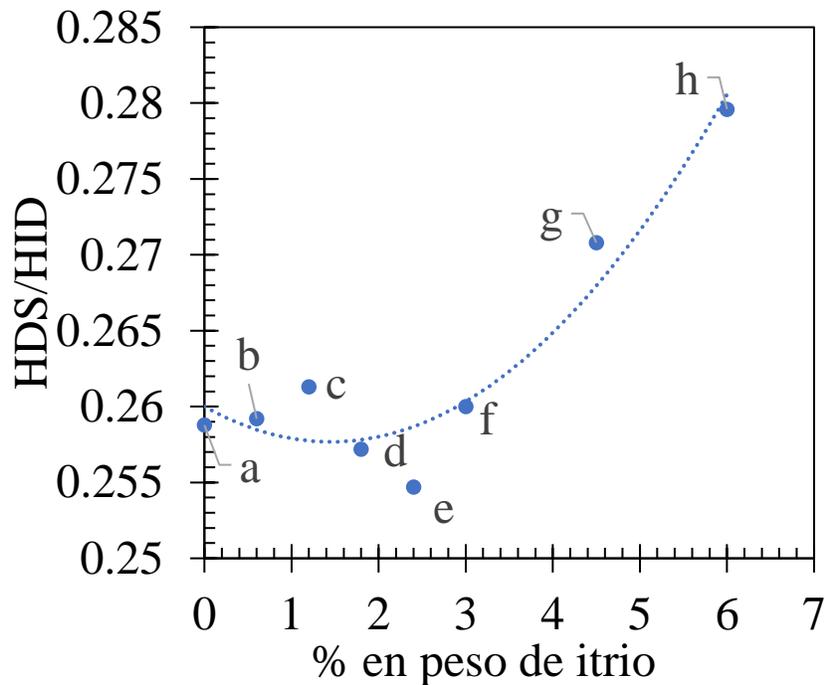


Figura 5.18. Selectividad en función del porcentaje en peso de itrio de los materiales: a) NiW/Al₂O₃, b) NiW/Y(0.6)-Al₂O₃, c) NiW/Y(1.2)-Al₂O₃, d) NiW/Y(1.8)-Al₂O₃, e) NiW/Y(2.4)-Al₂O₃, f) NiW/Y(3.0)-Al₂O₃, g) NiW/Y(4.5)-Al₂O₃ y h) NiW/Y(6.0)-Al₂O₃.

En la Figura 5.19 se muestran los resultados de selectividad en función de la energía de activación. La curva mostrada señala que la muestra NiW/Y(6.0)-Al₂O₃ presenta el menor valor de energía de activación y la mayor selectividad de hidrodesulfuración. Así mismo, el catalizador

NiW/Y(2.4)-Al₂O₃ presenta uno de los valores más bajos de energía de activación y el menor valor de selectividad a la ruta de HDS. Estos resultados muestran que el itrio tiene un claro efecto en la selectividad de los catalizadores a base de NiW.

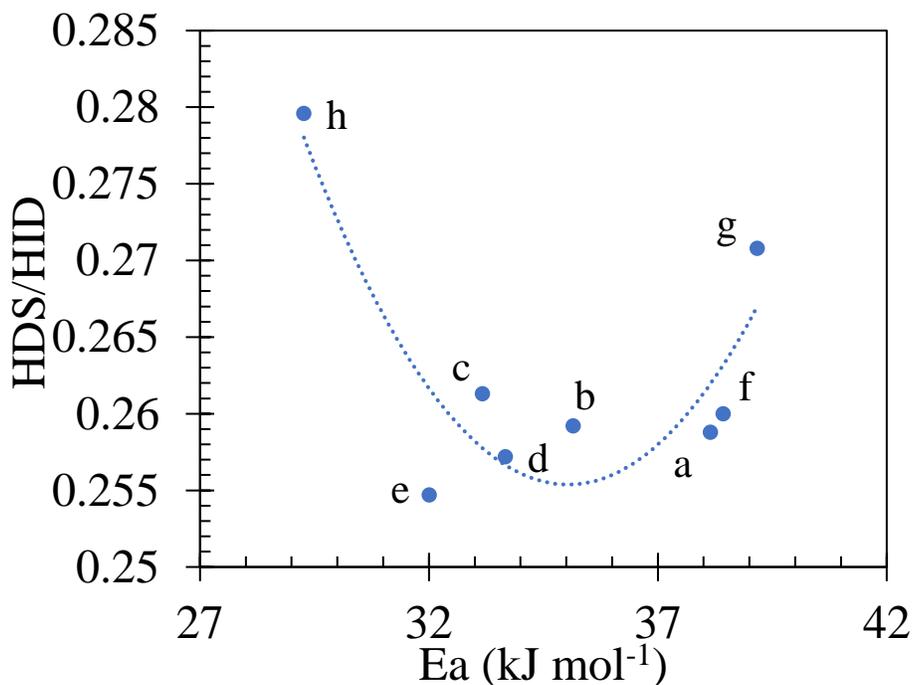


Figura 5.19. Selectividad en función de la energía de activación de los catalizadores: a) NiW/Al₂O₃, b) NiW/Y(0.6)-Al₂O₃, c) NiW/Y(1.2)-Al₂O₃, d) NiW/Y(1.8)-Al₂O₃, e) NiW/Y(2.4)-Al₂O₃, f) NiW/Y(3.0)-Al₂O₃, g) NiW/Y(4.5)-Al₂O₃ y h) NiW/Y(6.0)-Al₂O₃.

5.5. Conclusiones

- Los difractogramas de rayos X mostraron ausencia de las fases WO_x y NiO_x , lo anterior indica una buena dispersión de los metales utilizando el método de impregnación.
- Los resultados por UV-Vis DRS muestran la presencia de especies tetraédricas aisladas de W en los soportes con itrio, en comparación con la $\gamma-Al_2O_3$, lo cual indicaría una mejor dispersión. Sin embargo, esto podría ocasionar una mayor dificultad para reducir estas especies.
- Mediante espectroscopía *DRIFT* no se observaron bandas relacionados a la presencia de especies de gran tamaño de Ni, lo cual sugiere que ocurrió una buena dispersión del metal promotor. La intensidad de las señales en las muestras con alto contenido de itrio sugiere una mayor dificultad para reducir las especies de Ni y W.
- Los catalizadores NiW presentaron una mayor velocidad de reacción con respecto a los materiales de referencia sugiriendo la formación de estructuras NiWS similares a las de tipo CoMoS.
- En general los resultados muestran que la presencia de itrio permite aumentar la selectividad hacia la ruta de HDS y modificar la energía de activación del catalizador. La disminución de actividad por gramo que se presenta en los materiales con los mayores valores de selectividad se debe a la pérdida de área superficial.

5.6. Referencias

- Aray, Y., Vega, D., Rodriguez, J., Vidal, A. B., Grillo, M. E., & Coll, S. (2009). First-Principles Study of Low Miller Index Ni₃S₂ Surfaces in Hydrotreating Conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(10), 3058–3070. <https://doi.org/10.1021/jp8072798>
- Decanio, E. (1991). Determination of Zero-valent molybdenum after moderate temperature reduction of alumina-supported catalysts. *Journal of Catalysis*, 130(2), 653–656. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90144-S](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90144-S)
- Dos Santos, N., Dulot, H., Marchal, N., & Vrinat, M. (2009). New insight on competitive reactions during deep HDS of FCC gasoline. *Applied Catalysis A: General*, 352(1–2), 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.035>
- Duan, W. J., Lu, S. H., Wu, Z. L., & Wang, Y. S. (2012). Size Effects on Properties of NiO Nanoparticles Grown in Alkalisalts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(49), 26043–26051. <https://doi.org/10.1021/jp308073c>
- Hadjiivanov, K., Mihaylov, M., Klissurski, D., Stefanov, P., Abadjieva, N., Vassileva, E., & Mintchev, L. (1999). Characterization of Ni/SiO₂ Catalysts Prepared by Successive Deposition and Reduction of Ni²⁺ Ions. *Journal of Catalysis*, 185(2), 314–323. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2521>
- Hashem, M., Saion, E., Al-Hada, N. M., Kamari, H. M., Shaari, A. H., Talib, Z. A., Paiman, S. B., & Kamarudeen, M. A. (2016). Fabrication and characterization of semiconductor nickel oxide (NiO) nanoparticles manufactured using a facile thermal treatment. *Results in Physics*, 6, 1024–1030. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.031>
- Kalinkin, A. M., Kalinkina, E. V., Zalkind, O. A., & Vasiljeva, T. N. (2004). Effect of mechanical activation on the reactivity of oxides of rare earth elements and yttrium. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 77(10), 1598–1605. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0079-4>
- Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>
- Mihaylov, M., Hadjiivanov, K., & Knözinger, H. (2001). Formation of Ni(CO)₄ during the interaction between CO and silica-supported nickel catalyst: An FTIR spectroscopic study. *Catalysis Letters*, 76(1/2), 59–63. <https://doi.org/10.1023/A:1016786023456>
- Mueller, B., van Langeveld, A. D., Moulijn, J. A., & Knoezinger, H. (1993). Characterization of sulfided molybdenum/alumina catalysts by temperature-programmed reduction and low-temperature Fourier transform infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(35), 9028–9033. <https://doi.org/10.1021/j100137a031>
- Nasser, H., Rédey, Á., Yuzhakova, T., Tóth, Z. N., & Ollár, T. (2007). FTIR study of CO adsorption on molybdena-alumina catalysts for surface characterization. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 92(2), 329–335. <https://doi.org/10.1007/s11144-007-5026-3>
- Ross-Medgaarden, E. I., & Wachs, I. E. (2007). Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV–vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(41), 15089–15099. <https://doi.org/10.1021/jp074219c>
- Tanner, P. A., Law, P.-T., & Fu, L. (2003). Preformed sol-gel synthesis and characterization of lanthanide ion-doped yttria-alumina materials. *Physica Status Solidi (a)*, 199(3), 403–415. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306683>
- Toulhoat, H., Raybaud, P. (2013). Catalysis by transition metal sulphides: From molecular theory to industrial application. <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCTMSFMTC/catalysis-by-transition>

- Wagenhofer, M. F., Shi, H., Gutiérrez, O. Y., Jentys, A., & Lercher, J. A. (2020). Enhancing hydrogenation activity of Ni-Mo sulfide hydrodesulfurization catalysts. *Science Advances*, 6(19), eaax5331. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax5331>
- Yan, Y. (1991). Infrared studies of CO and/or NO adsorption on reduced W/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 131(1), 234–242. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90340-A](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90340-A)

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

Los resultados presentados en este trabajo muestran que las propiedades de la γ - Al_2O_3 se modifican dependiendo de la cantidad de itrio presente en su estructura. La incorporación del itrio puede visualizarse mediante un mecanismo similar a un dopaje; a contenidos en peso bajos de dopante, los cationes de itrio interactúan con los defectos puntuales dentro de la red, disminuyendo el carácter aislante de la γ - Al_2O_3 . Conforme se ocupan los sitios vacantes de la γ - Al_2O_3 , el aumento en el contenido de itrio promueve la formación de defectos en la superficie, además de estructuras superficiales del tipo YAl_2O_4 . A mayor contenido se presenta disminución del área superficial y volumen de poro; carácter aislante similar al del material de referencia de Y_2O_3 y pérdida de acidez tipo Lewis a causa de la disminución en la cantidad de átomos de Al^{3+} expuestos en la superficie.

En cuanto al efecto de los materiales $\text{Y}(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ al ser utilizados como soportes en catalizadores de HDS, a medida que aumenta el contenido de itrio se presenta una preferencia hacia la ruta de desulfuración directa. Lo anterior se explica debido a una promoción en la dispersión de las especies metálicas de Ni y W; conforme aumenta el contenido en peso de itrio se presenta un mayor grado de dispersión lo cual se mostró por espectroscopía UV-Vis y *DRIFT*. Esto se relacionó con el cambio en la acidez del soporte.

Con base en lo anterior, se logró corroborar la hipótesis propuesta donde la variación en contenido en peso de itrio permite modular las propiedades de la γ - Al_2O_3 las cuales representan un efecto favorable en la reacción de HDS del 3MT.

Finalmente, se espera realizar estudios de microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X de los materiales sulfurados para analizar a detalle los efectos que pueden estar relacionados con el cambio en la selectividad observado, tales como: longitud y apilamiento de las laminillas de WS_2 , la promoción del Ni sobre la laminilla del WS_2 , el grado de sulfuración y la formación de las especies WO_xS_y . Además, se propone estudiar el efecto del itrio en la estructura de la γ - Al_2O_3 mediante un método diferente que el de impregnación incipiente ya que este resulta en una disminución del área superficial y en la formación de defectos superficiales.

Apéndice 1

| Parámetros de medición | | | | | | | |
|------------------------|------|------|------------------|----------------------|-----------------------|---------|----------|
| Filtro | Hole | Slit | Longitud de onda | No. De adquisiciones | Tiempo de adquisición | Rejilla | Objetivo |
| 100% | 500 | 200 | 638 nm | 2 | 20 | 1800 | X10 |

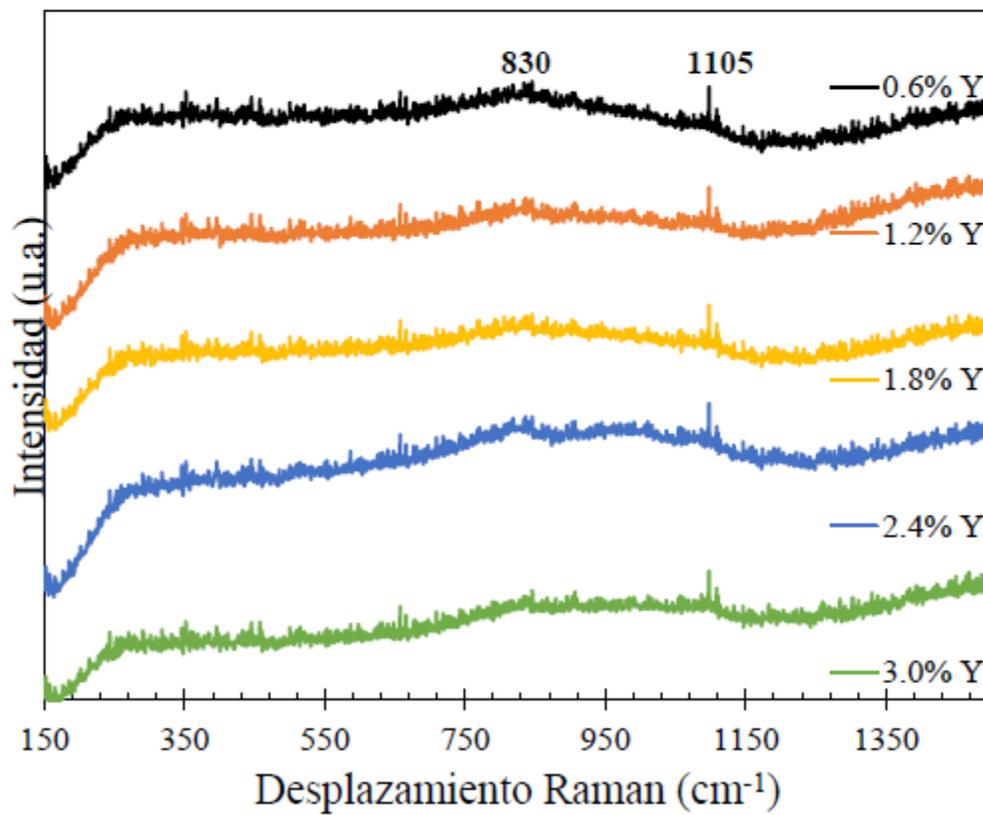


Figura A.1. Espectros Raman de los soportes utilizando un láser con longitud de onda de 638 nm.

Parámetros de medición

| Filtro | Hole | Slit | Longitud de onda | No. De adquisiciones | Tiempo de adquisición | Rejilla | Objetivo |
|--------|------|------|------------------|----------------------|-----------------------|---------|----------|
| 100% | 500 | 200 | 532 nm | 2 | 20 | 1800 | X10 |

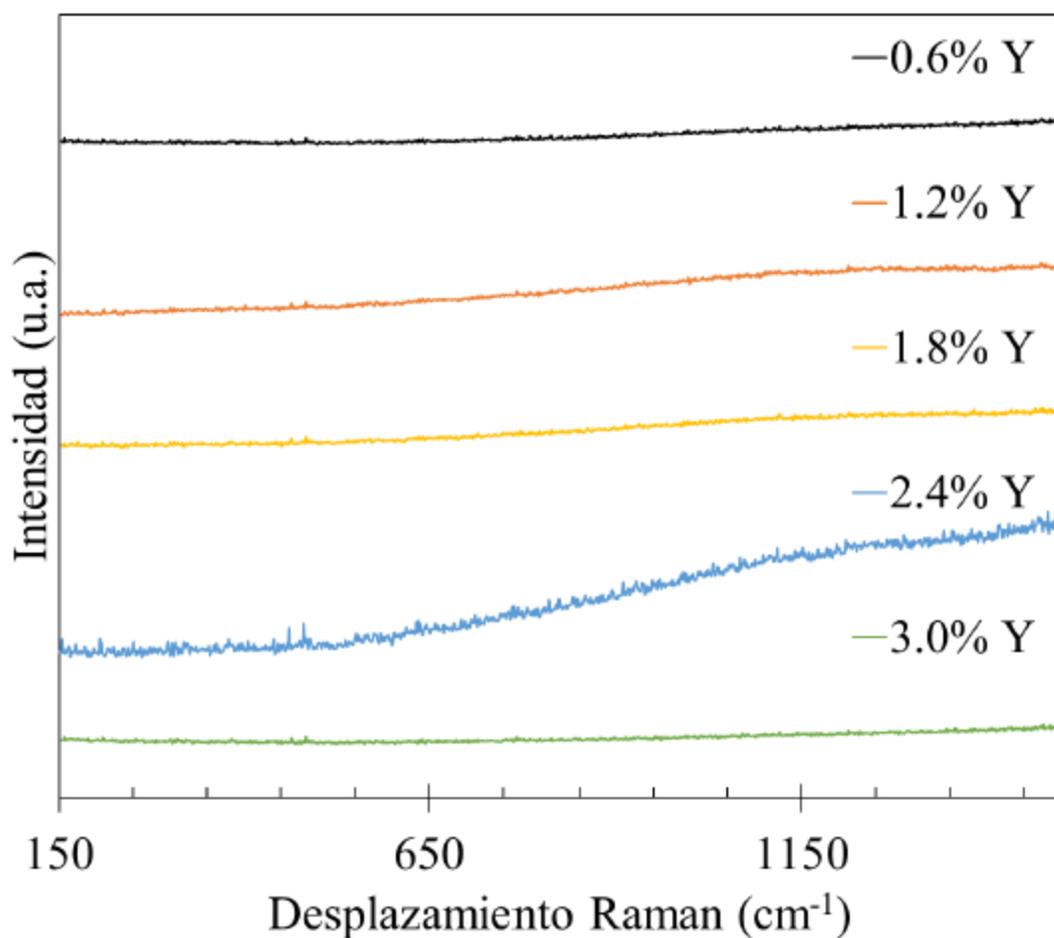


Figura A.2. Espectros Raman de los soportes utilizando un laser con longitud de onda de 532 nm.

Apéndice 2

Cálculo de flujo molar

Tomando la ecuación de gases ideales en la forma

$$1) C = \frac{P_{A0}}{RT_0}, R = 0.08205746 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

Donde P_{A0} es la presión inicial parcial del 2-Propanol la cual podemos relacionar con la presión de vapor. Utilizando la ecuación de Antoine para calcular la presión de vapor (*Vapor Pressure Calculation by Antoine Equation (2-Propanol)*), a una temperatura de saturación de 20 °C.

$$P_{Vap} = 33.14 \text{ mmHg} = 0.0436 \text{ atm}$$

Sustituyendo en 1,

$$C = \frac{P_{Vap}}{RT_{Vap}} = 1.81267 \frac{\text{mol}}{\text{mL}}$$

Para calcular el flujo molar de reactivo de 2-propanol se multiplica por el flujo volumétrico utilizado en el experimento, por ejemplo $100 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$

$$F_{2POH} = C_{2POH} \cdot 100 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \cdot \frac{\text{min}}{60 \text{ s}} = 3.02 \cdot 10^{-7} \frac{\text{moles}}{\text{s}}$$

El mismo procedimiento se utilizó para calcular el flujo molar del 3-metil-tiofeno (Yaws, 2015).

Referencias:

Vapor Pressure Calculation by Antoine Equation (2-Propanol). (s/f). Recuperado desde <http://ddbonline.ddbst.de/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe>

Yaws, C. L. (2015). *The Yaws Handbook of Vapor Pressure: Antoine Coefficients*. Gulf Professional Publishing.