



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NiMo/CeO₂-Al₂O₃ EDTA
PREPARADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL: EFECTO DEL CeO₂ SOBRE LAS
PROPIEDADES DE Al₂O₃”**

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Nadia Dinhora de Jesús Soriano Mar

G97070616

Director de tesis

Dra. Rebeca Silva Rodrigo

Co-director de tesis

Dra. Acela López Benítez



Cd. Madero, Tam. **09 de junio de 2021**

OFICIO No. : U.049/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. NADIA DINHORA DE JESÚS SORIANO MAR
No. DE CONTROL G97070616
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NiMo/CeO₂-Al₂O₃ EDTA PREPARADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL: EFECTO DEL CeO₂ SOBRE LAS PROPIEDADES DE Al₂O₃”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SECRETARIO:	DRA. ACELA LÓPEZ BENÍTEZ
VOCAL:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SUPLENTE:	DR. JOSÉ GUILLERMO SANDOVAL ROBLES
DIRECTOR DE TESIS:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
CO-DIRECTOR:	DRA. ACELA LÓPEZ BENÍTEZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'mdcoa'



DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico:

A mi esposo y mis hijos, por haberme dado su confianza, paciencia y apoyo para llegar al término del presente proyecto de investigación y poder lograr esta meta profesional.

A mis padres porque a lo largo de mi vida tanto personal como profesional he contado con su apoyo y guía. Parte de este logro se lo debo a ustedes porque me han enseñado que para alcanzar alguna meta se necesita mucha paciencia, esfuerzo y dedicación.

A mis suegros por haberme brindado su ayuda para poder cumplir con una meta profesional que desde hace tiempo quería lograr.

AGRADECIMIENTOS

Dra. Rebeca Silva Rodrigo, gracias por darme la oportunidad de trabajar con usted en este proyecto de investigación. Gracias por su apoyo, sus consejos, su paciencia y por guiarme de la mejor manera para que el presente trabajo concluyera con éxito.

Dra. Acela López Benítez, le agradezco por brindarme su asesoría, sus correcciones, apoyo y consejos para lograr que el presente escrito se realizara de la mejor manera posible.

Dr. José Aarón Melo Banda y Dr. Guillermo Sandoval Robles les doy las gracias por haberme ayudado en la revisión y corrección del presente escrito.

Dr. Sergio Robles Andrade, gracias por su apoyo y sus consejos brindados en la etapa de inicio de investigación del presente proyecto.

Dr. José Luis Rivera Armenta, muchas gracias por haber colaborado en los análisis térmicos de los soportes.

Dr. Ricardo García Alamilla, le agradezco sus consejos y su colaboración en los análisis de Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier.

Dr. Felipe Caballero Briones, le agradezco su apoyo en los análisis de Difracción de Rayos X.

Dr. Benjamín Portales Martínez, gracias por su colaboración en los análisis de Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis.

Maestro Diego Alejandro García Ramos, agradezco la colaboración, apoyo y consejos brindados al inicio de la investigación.

A mi familia, muchas gracias por ser mi soporte para que pudiera llegar a la culminación de este proyecto de investigación.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por darme la oportunidad de realizar este proyecto de investigación otorgándome la beca con número: 964723

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE TABLAS	vi
NOMENCLATURA	vii
RESUMEN.....	x
ABSTRACT	xii
INTRODUCCIÓN	xiv
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	xv
JUSTIFICACIÓN	xv
HIPÓTESIS	xvi
OBJETIVO GENERAL	xvi
OBJETIVO ESPECÍFICOS	xvi
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES.....	1
1.1 Petróleo.....	1
1.2 Hidrotratamiento Catalítico (HDT)	3
1.3 Hidrodesulfuración (HDS)	5
1.3.1 Rutas del Proceso de Hidrodesulfuración.....	7
1.3.2 Sulfuración.....	9
1.4 Catalizadores en HDS.....	10
1.5 Alúmina (Al₂O₃)	13
1.6 Óxido de Cerio (CeO₂).....	16
1.7 Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA).....	18

1.8 Sol-Gel.....	20
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....	24
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	28
3.1 Síntesis de gamma alúmina (γ -Al ₂ O ₃)	28
3.2 Síntesis de Óxido de cerio-Alúmina (CeO ₂ -Al ₂ O ₃).....	30
3.3 Impregnación de fases activas (Ni y Mo)	32
3.3.1 Preparación de Catalizadores Monometálicos (Ni y Mo)	33
3.3.2 Preparación de Catalizadores Bimetálicos (Ni y Mo).....	35
3.4 Técnicas de caracterización	37
3.4.1 Análisis térmicos TGA y DTA	38
3.4.2 Difracción de rayos X (DRX).....	39
3.4.3 Fisisorción de nitrógeno (BET).....	41
3.4.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	42
3.4.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD Uv-Vis).....	43
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
4.1 Caracterización de los soportes (γ -Al ₂ O ₃ y CeO ₂ -Al ₂ O ₃)	45
4.1.1 Análisis térmicos TGA y DTA	45
4.1.2 Difracción de rayos X (DRX).....	47
4.1.3 Fisisorción de nitrógeno (BET).....	50
4.1.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	52
4.1.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD Uv-Vis).....	55
4.2 Caracterización de los catalizadores	56

4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	56
4.2.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	62
4.2.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD Uv-Vis)	66
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	74
PERSPECTIVAS	76
BIBLIOGRAFÍA	77
ANEXO A. Cálculos de impregnación	83
ANEXO B. Fisisorción de nitrógeno	85

ÍNDICE DE FIGURAS

No.	Descripción	Página
1. 1	Dificultad de remoción de moléculas de azufre presentes en el crudo	7
1. 2	Reacción de Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno	8
1. 3	Secuencia de descomposición de hidróxidos de aluminio	14
1. 4	Estructura cúbica tipo fluorita del CeO ₂	18
1. 5	Esquema estructural del aditivo EDTA	19
1. 6	Proceso Sol-Gel	23
3. 1	Metodología para la elaboración del proyecto.....	28
3. 2	Síntesis del soporte γ -Al ₂ O ₃	30
3. 3	Síntesis del soporte CeO ₂ -Al ₂ O ₃	32
3. 4	Preparación de catalizadores monometálicos	34
3. 5	Preparación de catalizadores bimetálicos	36
3. 6	Técnicas de caracterización	38
4. 1	Termograma del soporte SA	46
4. 2	Termograma del soporte SCA	47
4. 3	Difractograma del soporte SA	48
4. 4	Difractograma del soporte SCA.....	49
4. 5	Isoterma de adsorción-desorción del soporte SA.....	51
4. 6	Distribución de diámetro de poro del soporte SA.....	51
4. 7	Espectro infrarrojo del soporte SA	53
4. 8	Espectro infrarrojo del soporte SCA.....	55
4. 9	Espectro Uv-Vis de los soportes SA y SCA	56
4. 10	Difractograma de los catalizadores N/A y N/A-E	57
4. 11	Difractograma de los catalizadores M/A y M/A-E	58

4. 12	Difractograma de los catalizadores NM/A y NM/A-E	59
4. 13	Difractograma de los catalizadores N/CA y N/CA-E	60
4. 14	Difractograma de los catalizadores M/CA y M/CA-E.....	61
4. 15	Difractograma de los catalizadores NM/CA y NM/CA-E	62
4. 16	Espectro infrarrojo de los catalizadores soportados en γ -Al ₂ O ₃	64
4. 17	Espectro infrarrojo de los catalizadores soportados en CeO ₂ -Al ₂ O ₃	65
4. 18	Espectro Uv-Vis de los catalizadores N/A y N/A-E.....	68
4. 19	Espectro Uv-Vis de los catalizadores M/A y M/A-E.....	69
4. 20	Espectro Uv-Vis de los catalizadores NM/A y NM/A-E.....	70
4. 21	Espectro Uv-Vis de los catalizadores N/CA y N/CA-E.....	71
4. 22	Espectro Uv-Vis de los catalizadores M/CA y M/CA-E	72
4. 23	Espectro Uv-Vis de los catalizadores NM/CA y NM/CA-E	72
B.1	Tipos de Isotermas de adsorción	85
B.2	Tipos de ciclos de histéresis	87

ÍNDICE TABLAS

No.	Descripción	Página
1.1	Calidades de los crudos mexicanos.....	3
1.2	Procesos de Hidrotratamiento	5
1.3	Agentes activos y su uso	11
3.1	Cantidades utilizadas de los reactivos para preparar γ -Al ₂ O ₃	29
3.2	Descripción y nomenclatura del soporte γ -Al ₂ O ₃	30
3.3	Cantidades utilizadas de los reactivos para preparar CeO ₂ -Al ₂ O ₃	31
3.4	Descripción y nomenclatura del soporte CeO ₂ -Al ₂ O ₃	32
3.5	Descripción y nomenclatura de catalizadores monometálicos y bimetálicos	37
4.1	Distancias interplanares de los soportes analizados.....	49
4.2	Propiedades texturales de soportes	50
4.3	Grupos funcionales de γ -Al ₂ O ₃	53
4.4	Grupos funcionales de CeO ₂ -Al ₂ O ₃	54
4.5	Grupos funcionales de los catalizadores soportados en γ -Al ₂ O ₃	63
4.6	Grupos funcionales de los catalizadores soportados en CeO ₂ -Al ₂ O ₃	65

NOMENCLATURA

Abreviatura	Descripción
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Molibdato de amonio
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
Å	Armstrong
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Gamma alúmina
θ	Theta
λ	Longitud de onda
AA	Absorción Atómica
Al	Aluminio
Al [OCH(CH ₃) C ₂ H ₅] ₃	Trisecbutóxido de Aluminio
BCH	Biciclohexano
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett, Joyner y Halenda
BP	Bifenilo
C	Carbono
CA	Ácido cítrico
Ce	Cerio
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cerio hexahidratado
CeO_2	Óxido de cerio
CHB	Ciclohexilbenceno
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol
Co	Cobalto
CO_2	Dióxido de carbono
CS_2	Disulfuro de Carbono
CyDTA	Ácido Ciclohexanodiaminotetraacético
DBT	Dibenzotiofeno
DMCHB	Dimetil-ciclohexilbenceno
DMDBT	Dimetildibenzotiofeno
DRX	Difracción de Rayos X
DTA	Análisis Térmico Diferencial

EDTA	Ácido etilendiamino tetraacético
ERD Uv-Vis	Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis
FCC	Craqueo Catalítico Fluidizado
FTIR	Infrarrojo con Transformada de Fourier
g	gramos
h	hora
H ₂	Hidrógeno
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
H ₂ O	Agua
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesmetalización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
HYD	Hidrogenación
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
IR	Infrarrojo
JCPDS	Comité conjunto sobre estándares de difracción de polvo
KBr	Bromuro de potasio
mg	miligramos
min	minutos
ml	mililitros
Mo	Molibdeno
MoO ₃	Óxido de molibdeno
MoS ₂	Disulfuro de molibdeno
N ₂	Nitrógeno
NH ₄ -OH/H ₂ O	Solución de hidróxido de amonio/Agua desionizada
Ni	Níquel
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Nitrato de níquel hexahidratado
NiO	Óxido de níquel
NiS	Sulfuro de níquel
nm	Nanómetros

NOM	Norma Oficial Mexicana
NTA	Ac. Nitrilotriacético
O	Oxígeno
OH	Grupo hidróxido
pH	Potencial de hidrógeno
ppm	Partes por millón
PVR	Presión de Vapor Reid
rpm	Revoluciones por minuto
S	Azufre
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
TWC	Catalizadores de tres vías

RESUMEN

En este trabajo se elaboraron mediante el método sol-gel catalizadores monometálicos (Ni o Mo) y catalizadores bimetálicos (NiMo) soportados en γ -Al₂O₃ y CeO₂-Al₂O₃. Para la obtención del soporte CeO₂-Al₂O₃ se llevó a cabo la impregnación de la solución de Nitrato de cerio considerando 1% en peso CeO₂.

El método de humedad incipiente fue empleado para realizar la impregnación de las fases activas manteniendo un pH=7 con concentraciones de 3 % en peso de NiO y 12 % en peso de MoO₃ en todos los catalizadores. La relación atómica empleada de Ni/Ni+Mo fue de 0.3. Además, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) fue utilizado como agente quelante manteniendo una relación molar Ni:EDTA = 1:1.

Los soportes preparados fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: Análisis térmicos TGA y DTA, Difracción de rayos X (DRX), Fisisorción de Nitrógeno (BET), Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD Uv-Vis).

La caracterización de los catalizadores fue llevada a cabo haciendo uso de técnicas de: Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD Uv-Vis).

En los soportes, los análisis térmicos TGA y DTA demostraron que las temperaturas utilizadas durante el proceso de calcinación de estos materiales no afectan en la formación de la fase γ -Al₂O₃. Lo mismo sucede con la adición del nitrato de cerio para la formación del óxido mixto CeO₂-Al₂O₃. Los soportes mantienen su estructura molecular estable durante su calcinación. En el análisis de Difracción de rayos X se exhibieron picos característicos de los planos $d_{[222]}$, $d_{[400]}$ y $d_{[440]}$ a 39°, 47° y 67° respectivamente, en escala 2 θ , correspondiente a la estructura cúbica centrada en caras de la γ -Al₂O₃. También se observaron picos característicos de los planos $d_{[111]}$, $d_{[220]}$ a 28.6° y 47.5° respectivamente, en escala 2 θ , correspondiente a la estructura cúbica de tipo fluorita del CeO₂. En la técnica

de fisisorción de N_2 se obtuvo un área superficial de $294 \text{ m}^2/\text{g}$ para el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el análisis FTIR se corroboró la presencia de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y CeO_2 en los materiales en estudio debido a que se obtuvieron bandas características de Al-OH, Al-O y Ce-O-Al, Ce-O respectivamente. En el análisis de Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis, el material $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no muestra formaciones de bandas ya que en la región de 200-2200 nm del espectro, la alúmina no da lugar a ninguna absorción. El $\text{CeO-Al}_2\text{O}_3$ presentó una banda intensa a 302 nm debida a transiciones asignadas a especies de cerio.

En el análisis de Difracción de rayos X, los catalizadores mostraron picos característicos en los planos $d_{[111]}$ y $d_{[200]}$ a 37° y 43° respectivamente, asociados al NiO con estructura centrada en cara. Así mismo, se apreciaron picos de los planos $d_{[110]}$ y $d_{[021]}$ a 23° y 27.5° respectivamente, en escala 2θ , correspondiente a la fase ortorrómbica de MoO_3 . En el análisis FTIR se observaron bandas provocadas por vibraciones de tensión y flexión del grupo Al-OH. También se apreciaron bandas de grupos AlO_6 , AlO_4 , Ce-O, Ce-O-Al, asociadas a la presencia de la alúmina y del óxido de cerio en los materiales. En el análisis de Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis, para los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se observó la presencia de las especies de óxidos de níquel y óxidos de molibdeno con simetría tetraédrica (Td) y octaédrica (Oh). En el caso de los catalizadores soportados en $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, se encontraron especies de óxidos de níquel con simetría octaédrica (Oh) y especies de óxidos de molibdeno con simetría tetraédrica (Td).

ABSTRACT

In this work, monometallic catalysts (Ni or Mo) and bimetallic catalysts (NiMo) supported on γ -Al₂O₃ and CeO₂-Al₂O₃ were elaborated using the sol-gel method. To obtain the support CeO₂-Al₂O₃, the impregnation of the cerium nitrate solution was carried out considering 1% weight of CeO₂.

The incipient humidity method was used to carry out the impregnation of the active phases, maintaining a pH = 7 with concentrations of 3% weight of NiO and 12% weight of MoO₃ in all the catalysts. The Ni/Ni+Mo atomic ratio used was 0.3. Furthermore, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) was used as a chelating agent, maintaining a Ni: EDTA molar ratio = 1: 1.

The prepared supports were characterized by the following techniques: TGA and DTA Thermal Analysis, X-ray Diffraction (XRD), Nitrogen Physisorption (BET), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Uv-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (Uv-Vis ERD).

The characterization of the catalysts was carried out using techniques such as: X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Uv-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (Uv-Vis ERD).

In the supports, TGA and DTA thermal analyzes showed that the temperatures used during the calcination process of these materials do not affect the formation of the γ -Al₂O₃ phase. The same happens with the addition of cerium nitrate for the formation of the mixed oxide CeO₂-Al₂O₃. The supports maintain their stable molecular structure during their calcination. In the X-ray diffraction analysis, characteristic peaks of the planes d_[222], d_[400] and d_[440] were exhibited at 39°, 47° and 67° respectively, on a 2 θ scale, corresponding to the face-centered cubic structure of the γ -Al₂O₃. Characteristic peaks of the planes d_[111], d_[220] were also observed at 28.6° and 47.5° respectively, on a 2 θ scale, corresponding to the

fluorite-like cubic structure of CeO₂. In the N₂ physisorption technique, a surface area of 294 m² / g was obtained for the γ -Al₂O₃ support. In the FTIR analysis, the presence of γ -Al₂O₃ and CeO₂ in the materials was corroborated because characteristic bands of Al-OH, Al-O and Ce-O-Al, Ce-O were obtained, respectively. In Uv-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy analysis, the γ -Al₂O₃ material does not show band formations since in the 200-2200 nm region of the spectrum, alumina does not give rise to any absorption. The CeO₂-Al₂O₃ presented an intense band at 302 nm due to transitions assigned to cerium species.

In the X-ray diffraction, the catalysts showed characteristic peaks in the planes d_[111] and d_[200] at 37 ° and 43 ° respectively, associated with NiO with a face-centered structure. Likewise, peaks of the d_[110] and d_[021] planes were observed at 23° and 27.5° respectively, on a 2 θ scale, corresponding to the orthorhombic phase of MoO₃. In the FTIR analysis, bands caused by tension and bending vibrations of the Al-OH group were observed. Similarly, bands of groups AlO₆, AlO₄, Ce-O, Ce-O-Al associated with the presence of alumina and cerium oxide in the materials were observed. In the Uv-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy analysis, for catalysts supported on γ -Al₂O₃, the presence of nickel oxide and molybdenum oxide species with tetrahedral (Td) and octahedral (Oh) symmetry was observed. In the case of catalysts supported on CeO₂-Al₂O₃, nickel oxide species with octahedral symmetry (Oh) and molybdenum oxide species with tetrahedral symmetry (Td) were found.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el petróleo ha sido una fuente de energía muy importante y requerida para la satisfacción de ciertas necesidades del ser humano debido a que sus usos son muy variados, algunos de los cuales pueden ser: en la agricultura, ya que se usa para producir amoníaco el cual se utiliza como una fuente de nitrógeno en los fertilizantes agrícolas, en el transporte el cual necesita de gasolina, lubricantes y anticongelantes para mantener el motor en buenas condiciones, en la producción del plástico el cual se ha convertido en un elemento vital en la vida cotidiana; en productos farmacéuticos como por ejemplo el alquitrán que es utilizado para la psoriasis y la caspa, también cabe mencionar que es primordial para la industria petroquímica debido a que es la fuente principal para su funcionamiento.

El petróleo está compuesto por una mezcla de hidrocarburos, azufre, oxígeno, nitrógeno y metales pesados como el níquel y el vanadio, los cuales se les considera contaminantes en el crudo. Existen diferentes procesos, en la refinación del petróleo, que tienen como enfoque principal la remoción de estos contaminantes, tal es el caso del proceso de hidrotratamiento.

El proceso de hidrodesulfuración (HDS) es uno de los tipos de procesos de hidrotratamiento que consta de un tratamiento con hidrógeno en presencia de catalizadores los cuales permiten remover los diferentes compuestos de azufre que se encuentran contenidos en los combustibles.

Es muy importante la remoción del azufre porque se evitan problemas de corrosión del equipo en proceso, envenenamiento de catalizadores en posteriores procesos y contaminación atmosférica al emplear este tipo de combustibles.

Debido a que la normatividad a nivel mundial es más estricta en cuanto a los niveles tolerables de azufre en los combustibles, se ha vuelto una necesidad el buscar o desarrollar catalizadores que proporcionen una mayor actividad y mejor dispersión de la fase activa

para que pueda remover la mayor cantidad de azufre contenida en los combustibles y así cumplir o superar los requerimientos de dicha norma.

En el presente proyecto se sintetizarán y caracterizarán catalizadores NiMo soportados en $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel y se analizará el efecto de la adición del CeO_2 en las propiedades de Al_2O_3 .

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En todo el mundo, la situación del medio ambiente es preocupante; en México la causa principal de la contaminación del aire es la combustión de los combustibles fósiles. La combustión ocurre cuando el carbono y el hidrógeno se mezclan con el oxígeno del aire y esta unión produce calor, luz, dióxido de carbono (CO_2) y vapor de agua; pero también se generan productos secundarios tal es el caso de los productos sulfurados los cuales se deben principalmente a las impurezas del combustible.

Actividades industriales y de transporte emiten una cantidad considerable de emisiones de productos sulfurados a la atmósfera provocando contaminación en el medio ambiente. Por lo anterior, es necesario la investigación y desarrollo de nuevos materiales catalíticos con características especiales que ayuden a disminuir la cantidad de emisiones de azufre a la atmósfera.

JUSTIFICACIÓN

Las nuevas reglamentaciones ambientales exigen una disminución drástica de los contenidos de azufre en los combustibles, tal es el caso de la NOM-137-SEMARNAT-2013 que regula el control de emisiones máximas de compuestos de azufre contenidos en gasolina y diésel. Dicha norma fija que entre 10 a 15 ppm debe ser el contenido máximo de azufre en la gasolina esto para prevenir grandes emisiones de compuestos de azufre al

medio ambiente y evitar la contaminación en el aire, así como también disminuir principalmente enfermedades respiratorias y de la piel en los seres vivos.

Debido a lo anterior, es de suma importancia la investigación y desarrollo de nuevos materiales catalíticos que tengan mayor actividad y mejor dispersión de la fase activa que ayuden a remover la mayor cantidad posible de azufre contenida en los combustibles para así poder contribuir principalmente en el control de la contaminación ambiental.

Por lo cual se pretende mediante el método Sol-Gel preparar catalizadores NiMo utilizando una combinación de soporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ adicionándoles un agente quelante (EDTA) y llevar a cabo su caracterización logrando obtener catalizadores aptos para procesos de hidrodesulfuración.

HIPÓTESIS

La utilización del EDTA en la impregnación de níquel y molibdeno sobre el soporte gamma Alúmina preparado por el método sol-gel y modificado con Óxido de cerio IV mejorará el grado de adsorción de los iones metálicos en la superficie del soporte.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar catalizadores NiMo soportados en $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel y analizar el efecto de la adición del CeO_2 en las propiedades de Al_2O_3 .

OBJETIVO ESPECÍFICOS

- Preparar soportes gamma alúmina (Al_2O_3) y Óxido de cerio IV-gamma alúmina ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) mediante la técnica Sol-Gel para la preparación de los catalizadores NiMo.

- Impregnar los metales Ni y Mo en el soporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con EDTA como agente quelante ajustando el pH a neutro.
- Impregnar los metales Ni y Mo en el soporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin EDTA como agente quelante ajustando el pH a neutro.
- Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores NiMo haciendo uso de técnicas de caracterización (Análisis térmicos TGA y DTA, Difracción de rayos X, Fisisorción de Nitrógeno, Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier y Espectroscopia de Reflectancia difusa UV-Visible (UV-vis)).

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

1.1 Petróleo

El petróleo es un compuesto químico complejo en el que coexisten partes sólidas, líquidas y gaseosas. Se presenta de forma natural en depósitos de roca sedimentaria y sólo en lugares en los que hubo mar. Posee compuestos denominados hidrocarburos, formados por átomos de carbono e hidrógeno, también contiene pequeñas proporciones del orden de partes por millón de compuestos que poseen átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno y metales pesados, principalmente hierro, níquel, y vanadio, en su estructura molecular.

El número de átomos de carbono y la forma en que están colocados dentro de las moléculas de los diferentes compuestos proporciona al petróleo diferentes propiedades físicas y químicas. Así tenemos que los hidrocarburos compuestos por uno a cuatro átomos de carbono son gaseosos, los que contienen de 5 a 20 son líquidos, y los de más de 20 son sólidos a la temperatura ambiente ^[1].

Los constituyentes del petróleo se pueden clasificar en cuatro grupos orgánicos bien definidos: saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos.

La generación de petróleo se produce a partir de la materia orgánica que se encuentra en sedimentos de grano fino, como arcillas; a estos sedimentos se les llama rocas madre. Posteriormente el petróleo se traslada a sedimentos de grano más grueso, como areniscas, por medio de un proceso llamado migración. A veces el petróleo no encuentra obstáculos en su migración, por lo que sale o brota, a la superficie como un manantial (así el hombre conoció la existencia de petróleo) o bien queda atrapado. Las trampas son sitios del subsuelo donde existen condiciones adecuadas para que se acumulen los hidrocarburos, éstas se caracterizan por la presencia de rocas porosas y permeables conocidas como rocas almacén o reservorios, donde se acumulan o almacenan los hidrocarburos bordeados de capas de rocas impermeables o rocas sello que impiden su migración.

Los crudos tienen características físicas y químicas variables de un campo de producción a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento ya que contienen diferentes compuestos químicos originados durante su formación geoquímica.

Por lo general, el petróleo tal y como se extrae de los pozos no sirve como energético ya que requiere de altas temperaturas para arder, pues el crudo en sí está compuesto de hidrocarburos de más de cinco átomos de carbono, es decir, hidrocarburos líquidos. Por lo tanto, para poder aprovecharlo como energético es necesario separarlo en diferentes fracciones que constituyen los diferentes combustibles como el gasavión, gasolina, turbosina, diésel, gasóleo ligero y gasóleo pesado.

México produce cuatro tipos de crudo:

- 1) El crudo Olmeca (crudo extra ligero) de buena calidad, sus características lo hacen un buen productor de lubricantes y petroquímicos.
- 2) El crudo Istmo (crudo ligero) con buenos rendimientos de gasolina y destilados intermedios (diésel y jet fuel/keroseno).
- 3) El crudo Maya (crudo pesado), que constituye más de la mitad del total de la producción, es pesado y amargo por lo que brinda menores rendimientos de gasolina y diésel en comparación con crudos más ligeros.
- 4) El crudo Altamira es pesado, y sus características fisicoquímicas lo hacen adecuado para la producción de asfalto.

En la tabla 1.1 son mostradas algunas características de los crudos mexicanos antes mencionados.

Tabla 1.1 Calidades de los crudos mexicanos ^[2]

Tipo de Crudo	Maya	Istmo	Olmeca	Altamira
°API (gravedad)	21.0 - 22.0	32.0 – 33.0	38.0 - 39.0	15.0 - 16.5
Viscosidad (SSU 100°F)	320	60	38	1280 – 1750
Agua y sedimentos (% vol.)	0.5	0.5	0.5	1.0
Azufre (% peso)	3.4 - 3.8	1.8	0.73 - 0.95	5.5 - 6.0
PVR (lb/p ²)	6.0	6.0	6.2	3.0

En México el crudo de mayor producción es el crudo Maya, siendo éste de baja calidad y con altas cantidades de compuestos que contienen átomos de azufre. Debido a lo antes mencionado es necesario lograr eliminar la mayor cantidad posible de azufre para lograr el mejoramiento en la calidad de los productos finales.

1.2 Hidrotratamiento Catalítico (HDT)

El término hidrotratamiento es utilizado en la industria petroquímica. Es un término que a veces induce a confusión, pues parece indicar un tratamiento con agua (hidrotratamiento) cuando en realidad es con hidrógeno (hidrogenotratamiento).

El proceso consiste en la adición de hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con el fin de saturar los compuestos aromáticos o remover elementos como azufre, nitrógeno y metales pesados, presentes en mayor proporción en los crudos pesados y cuyos elementos u óxidos son definidos como tóxicos en términos ambientales ^[3].

Se trata normalmente de reacciones de hidrogenación utilizando hidrógeno gaseoso sobre mezclas de sustancias, generalmente complejas. Al tratarse de reacciones industriales es habitual el uso de catalizadores, alta temperatura o calor, o combinaciones de los mismos.

El hidrotratamiento catalítico (HDT), es un proceso que tradicionalmente se ha venido utilizando en la industria del petróleo en el procesamiento de fracciones derivadas de la destilación de este, con el fin de reducir la concentración de contaminantes tales como azufre, nitrógeno y metales. Además, comprende la ruptura de enlaces C-X (X=S, N y O) y la hidrogenación de dobles enlaces.

La finalidad de este proceso es la eliminación de impurezas en combustión tales como: azufre, oxígeno, nitrógeno y metales como el níquel y el vanadio, evitando así problemas de corrosión del equipo y envenenamiento del catalizador; como resultado de esto, se aumenta el porcentaje de destilados ligeros, así como la calidad del crudo en cuanto a la reducción del peso específico, viscosidad, asfaltenos, nitrógeno y azufre disminuyendo así la contaminación atmosférica.

El aumento en la extracción de crudo con alto contenido de azufre, especificaciones más exigentes de los productos derivados del petróleo debido a requerimientos ambientales y la necesidad de aumentar la producción de ligeros a partir de crudos pesados, son algunos de los factores que estimularon el desarrollo de los procesos de hidrotratamiento. Esto motivó la instalación de equipos de hidrotratamiento con las capacidades adecuadas en todas las refinerías alrededor del mundo.

Los objetivos de los procesos de hidrotratamiento son:

- Eliminación de S, N, y O en el crudo.
- Incremento de la estabilidad térmica de las kerosinas.
- Eliminación de compuestos de S de los destilados medios.
- Eliminación de S, N y compuestos metálicos de las cargas que van a las unidades de desintegración catalítica.
- Reducción del contenido de S de combustibles.
- Hidrogenación de diolefinas de las gasolinas de pirolisis.
- Mejoramiento del olor, color y estabilidad a la oxidación de aceites lubricantes.
- Eliminación de compuestos de S, N y metales pesados de las corrientes residuales.

Dependiendo del tipo de compuestos a saturar o elementos a remover, el proceso de HDT se puede subdividir en procesos los cuales son mostrados en la tabla 1.2.

Tabla 1.2 Procesos de Hidrotratamiento ^[3]

Proceso	Abreviatura	Componente a remover
Hidrodesnitrogenación	HDN	Nitrógeno
Hidrodesulfuración	HDS	Azúfre
Hidrodesmetalización	HDM	Metales
Hidrodesoxigenación	HDO	Oxígeno
Hidrodesaromatización	HDA	Aromáticos

1.3 Hidrodesulfuración (HDS)

Desde sus orígenes, la aplicación del proceso de hidrogenación en la conversión de fracciones del petróleo en productos ligeros ha sido efectiva para la eliminación simultánea de compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno principalmente. Al principio, el proceso de HDS no resultó económicamente atractivo debido al alto costo de hidrógeno, a que la demanda de productos de bajo contenido de azufre era cubierta mediante procesos alternos de desulfuración y también a la gran disponibilidad de crudos ligeros con bajos contenidos de contaminantes.

El objetivo de la hidrodesulfuración es remover el azufre y otros contaminantes presentes en diversas fracciones del petróleo, ya que originan problemas de:

- Corrosión del equipo de proceso
- Disminución de la calidad del producto terminado
- Envenenamiento de los catalizadores
- Contaminación atmosférica cuando se emplean como combustibles

En la hidrodesulfuración catalítica se reduce el contenido de compuestos de azufre presentes en las diferentes fracciones del petróleo; al reaccionar estos compuestos con hidrógeno en presencia de un catalizador a condiciones de operación convenientes, forman ácido sulfhídrico e hidrocarburos saturados, posteriormente el H₂S se separa y se convierte en azufre elemental. Ocurren además reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al remover también compuestos nitrogenados, convertir olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos.

El azufre se encuentra en compuestos como tioles, mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos. El azufre de las fracciones pesadas desintegradas es casi exclusivamente tiofénico.

Al aumentar la temperatura de ebullición de las fracciones del petróleo a hidrodesulfurar, aumenta su contenido de azufre y peso molecular lo que implica que el hidrotratamiento deberá efectuarse a condiciones de operación severas, dando como resultado que los catalizadores que se utilizan sean resistentes a estas condiciones.

En las reacciones del proceso de HDS, se realiza la ruptura del enlace C-S y la saturación de la estructura del compuesto, los anillos aromáticos no son usualmente saturados, pero puede ocurrir la saturación parcial. Lo anterior ocurre antes de la ruptura del enlace C-S.

La dificultad para eliminar el azufre se incrementa en el siguiente orden: parafinas < naftenos < aromáticos. Las reacciones de hidrodesulfuración son exotérmicas y pueden considerarse completas bajo presión de hidrógeno.

El nivel de hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso.

Los catalizadores empleados actualmente no cubren la actividad requerida para cumplir con las regulaciones ambientales, y son susceptibles a la degradación térmica, química o mecánica, envenenamiento por adsorción fuerte sobre los sitios activos e incrustación de metales y carbón en concentraciones altas, lo que conlleva a un ineficiente aprovechamiento del crudo a hidrotreatar.

En el petróleo, el azufre se encuentra presente bajo muy variados tipos de compuestos. Bajo un estudio muy detallado se han encontrado que hasta 43 compuestos orgánicos diferentes de azufre se encuentran contenidos en una muestra de crudo, siendo los de mayor concentración los mercaptanos y tiofenos como los que se muestran en la figura 1.1.

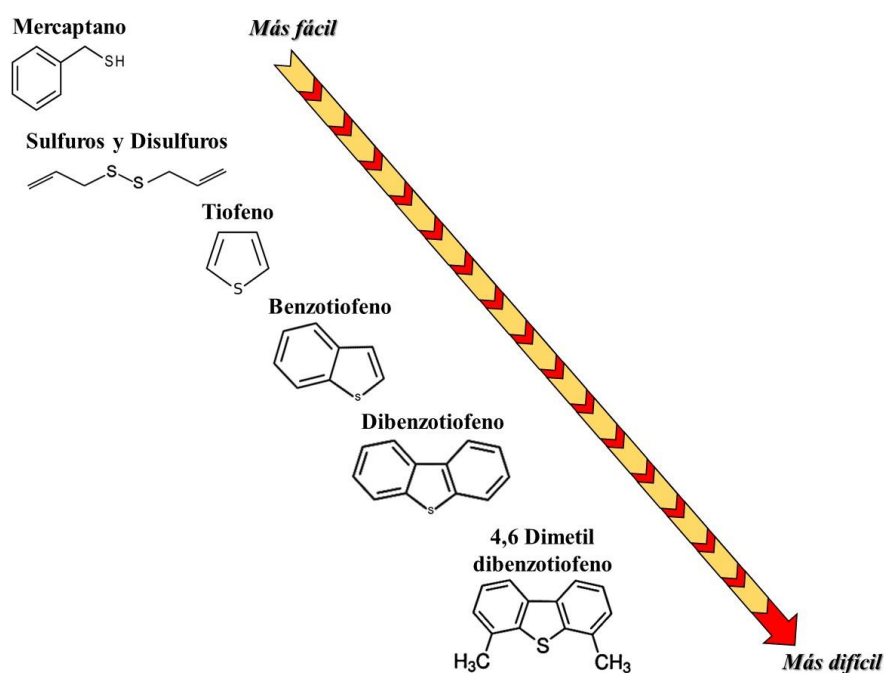


Figura 1. 1 Dificultad de remoción de moléculas de azufre presentes en el crudo ^[4]

1.3.1 Rutas del Proceso de Hidrodesulfuración

Los enlaces C-H y C-C son más estables que los enlaces C-S, en la HDS el hidrógeno ataca los enlaces más inestables (C-S) provocando la ruptura de estos y lograr la remoción del azufre en los compuestos que se estén tratando. Lo anterior se ha probado de manera

experimental con compuestos modelo que son representativos a las fracciones del petróleo tales como tiofeno, benzotiofeno (BT), Dibenzotiofeno (DBT), 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). En la figura 1.2 se muestra la HDS del DBT.

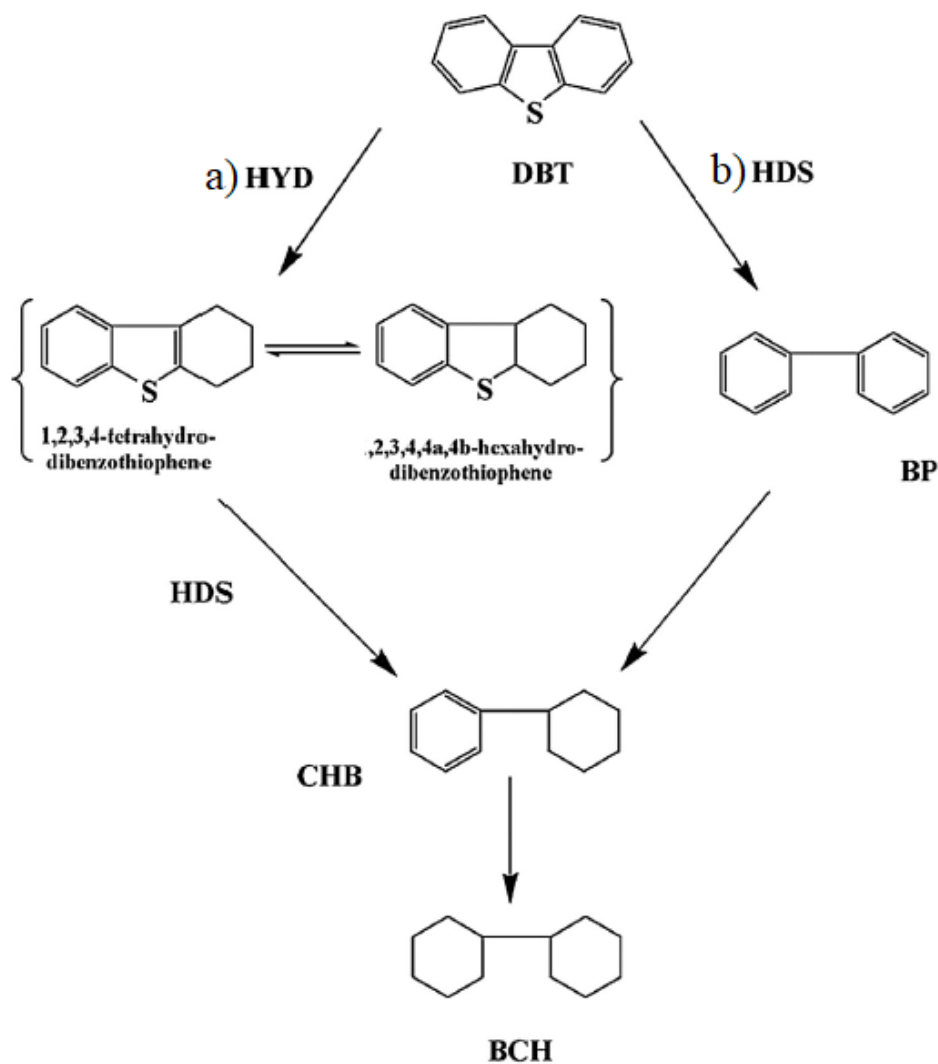


Figura 1. 2 Reacción de Hidrosulfuración del Dibenzotiofeno ^[5]

De acuerdo con la figura anterior la reacción de HDS del DBT generalmente sigue dos rutas paralelas de reacción:

- a) Hidrogenación (HYD): La reacción de Hidrosulfuración se lleva a cabo con la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos permaneciendo el azufre en el otro anillo aromático formando los compuestos tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y

hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). La producción de THDBT y HHDBT depende de las características del catalizador (capacidad de hidrogenación). Estos compuestos al ser desulfurizados producen ciclohexilbenceno (CHB).

- b) Desulfuración Directa (HDS): La reacción de Hidrodesulfuración está dirigida para generar productos bifenilo (BP) que al ser hidrogenado produce ciclohexilbenceno (CHB).

1.3.2 Sulfuración

La sulfuración se ha utilizado en las operaciones de refinación para obtener una actividad máxima de los catalizadores de HDS. Durante este paso los óxidos metálicos (NiO) conjuntamente con MoO_3 y WO_3 se transforman en sulfuros activos metálicos.

La sulfuración ayuda a una mejor homogenización y por lo tanto una mejor distribución del azufre a través de la cama catalítica y uniformemente en el catalizador sulfurado. Un agente que sulfura es un compuesto orgánico con azufre que libera el H_2S a una temperatura mucho más baja que los compuestos de azufre presentes en la carga.

Existen varios agentes que sulfuran usados con frecuencia para la activación de los catalizadores de HDS, tales como el disulfuro de carbono (CS_2), sulfuro de dimetilo (DMS) entre otros. La activación del catalizador es de suma importancia para convertir los óxidos metálicos en sulfuros y tener entonces los metales en su forma activa. La sulfuración puede llevarse a cabo de dos formas diferentes:

In situ: El catalizador se pone en contacto con una mezcla de H_2 y algún compuesto de azufre, ya sea H_2S , CS_2 o aquellos que existan en la carga a hidrotratar.

Ex situ: El producto de esta operación es el catalizador en forma de oxisulfuros y la sulfuración se completa in situ en presencia de H_2 y la carga. Al mojar el catalizador con un

alquilpolisulfuro y después de un tratamiento térmico, los óxidos metálicos se convierten en oxisulfuros, y de esta manera es como se cargan al reactor.

Es generalmente aceptado que el sitio activo sea la transición del ion metal a través de su vacante S o de iones S lo que facilita la adsorción de los reactantes sulfuros y moléculas de hidrogeno. La fase activa está situada sobre la superficie de los cristales de los metales sulfurados como pequeñas aglomeraciones directamente sobre el soporte. En diferentes estados de dispersión del MoS₂, WS₂, los catalizadores mantienen su habilidad de facilitar numerosas reacciones de diferentes mecanismos [6].

1.4 Catalizadores en HDS

Un catalizador es una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando en parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto [1]. Es muy importante aclarar que un catalizador no puede cambiar la conversión al equilibrio, determinada por la termodinámica química, y su papel está restringido a la aceleración de la velocidad de una determinada reacción, o a la inhibición de reacciones no deseadas [7].

En términos estrictos, cualquier sólido puede alterar la velocidad de una reacción química gaseosa. Si lo hace en forma positiva recibe el nombre de catalizador y si la alteración es negativa se denomina inhibidor o veneno.

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro masivo (el agente activo sólo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

Agente activo: Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química.

En la tabla 1.3 se muestran algunos ejemplos de agentes activos y su uso. Los agentes activos depositados sobre la superficie de un soporte son por lo general metales y semiconductores, mientras que los catalizadores no conductores son comúnmente no soportados.

Tabla 1.3 Agentes activos y su uso ^[3]

	Agente activo	Reacciones
Metales	Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Ru, Pd, Ir, Pt, Au	Hidrogenación, Reformado, Deshidrogenación, Síntesis, Oxidación
Óxidos	V, Mn, Fe, Cu, Mo, W, tierras raras, Al, Si Sn, Pb, Bi	Oxidación de hidrocarburos y CO, Craqueo, Isomerización, Alquilación, Síntesis de metanol
Sulfuros	Co, Mo, W, Ni	Hidrodesulfuración, Hidrodesnitración, Hidrodesoxigenación, Hidrogenación
Carburos	Fe, Mo, W	Hidrogenación, Síntesis de Fischer-Tropsch

Soporte: Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Algunos de los soportes usados son el carbón activado, gel de sílice, alúminas activadas (γ y η - Al_2O_3), óxidos mixtos como sílice-alúminas (SiO_2 - Al_2O_3) y CeO_2 - Al_2O_3 . Es importante mencionar este último ya que el CeO_2 se utiliza generalmente para mejorar el rendimiento de la alúmina. El CeO_2 puede afectar la estabilidad térmica y estructural de la alúmina, el grado de dispersión del ingrediente activo en el portador de Al_2O_3 y el almacenamiento y liberación de oxígeno por parte del catalizador ^[8]. Por lo tanto, el CeO_2 - Al_2O_3 se utiliza en muchos procesos catalíticos, como la catálisis de combustión, el reformado catalítico de metano y la eliminación catalítica de contaminantes de los escapes de automóviles ^[9-11].

Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede tener otras características muy importantes, de las cuales destacan las siguientes:

- Mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los gránulos activos por efecto de la alta temperatura.
- Facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador.
- Mejora las características mecánicas. Los lechos catalíticos industriales suelen ser de gran tamaño y las pastillas deben soportar gran peso y roce entre ellas. Un soporte apropiado aumenta la resistencia mecánica, evitando la disgregación de las partículas y asegurando así una mayor vida útil.

Algunos soportes como la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o la sílice-alúmina manifiestan propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional.

Promotor: Es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar sus propiedades catalíticas. Dichas sustancias son poco activas, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación. En algunos casos se ha observado que el promotor interviene de manera física, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido, en otros casos ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactantes y catalizador. Los promotores se pueden agregar durante la preparación del catalizador o durante la reacción.

Una particularidad de los catalizadores empleados en HDS es que su forma activa requiere que sus agentes activos se encuentren en forma de sulfuros y deben tener las propiedades de extraer o remover de manera fácil los átomos de azufre de las moléculas de hidrocarburos. Estos catalizadores están basados en sulfuros de Molibdeno (MoS_2) o Tungsteno (WS_2) combinado con cobalto o níquel (Co o Ni) y soportado en una matriz o en un soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

La combinación de Mo o W y Co o Ni en los catalizadores de HDS aumenta la actividad catalítica con respecto a la suma de las actividades de los sulfuros individuales; este efecto se denomina sinergia catalítica. Esto es debido a que la combinación mencionada anteriormente induce un mayor número de sitios activos en la superficie, donde se lleva a cabo la reacción catalítica ^[12].

Los catalizadores de cobalto-molibdeno (CoMo) son selectivos para remover el azufre y catalizadores de níquel-molibdeno (NiMo) son selectivos para la remoción de nitrógeno, aunque ambos catalizadores eliminarán tanto azufre como nitrógeno ^[13].

1.5 Alúmina (Al₂O₃)

También llamado trióxido de aluminio es un óxido anfótero de aluminio que se encuentra en la naturaleza en forma de corindón. En ciertas piedras preciosas como el rubí y el zafiro, son formas de alúmina coloreadas por indicios de óxidos de metales pesados ^[14].

En las últimas décadas el desarrollo de alúminas porosas viene siendo objeto de numerosas investigaciones por las propiedades intrínsecas que tiene el óxido de aluminio, como elevado punto de fusión, baja conductividad térmica, inercia química y resistencia a la corrosión, a las que se unen una elevada superficie específica y permeabilidad, que hacen que encuentren aplicación en multitud de sectores industriales y técnicos ^[15].

El óxido de aluminio o alúmina (Al₂O₃) se usa por ejemplo como soporte para catalizador, en la fabricación de dispositivos electrónicos, como material de herramienta de corte, como barrera protectora contra la corrosión en la formación de aleaciones de alúmina, o como alternativa para material quirúrgico para implantes ^[16].

La Alúmina tiene la particularidad de existir en una variedad de estructuras metaestables, las llamadas alúminas de transición (como χ , κ , γ , δ , η , θ) así como su fase estable α - Al₂O₃ ^[16]. Las alúminas más importantes para ser usadas como soportes son las

alúminas de transición. En la figura 1.3 se muestra la secuencia de descomposición de hidróxidos de aluminio mediante la cual se forman dichas estructuras.

Gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) es la de mayor interés debido a que tiene altas áreas y es relativamente estable sobre el rango de temperatura de interés para la mayoría de las reacciones catalíticas. Eta alúmina ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) ha sido de interés en el pasado porque es inherentemente más ácida que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por lo que llegó a ser un soporte útil en el reformado catalítico. En el presente, sin embargo, la acidez en el reformado catalítico es controlada por la adición de cantidades pequeñas de cloruros y agua sobre un catalizador con soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y actualmente hay pocos usos de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ como tal.

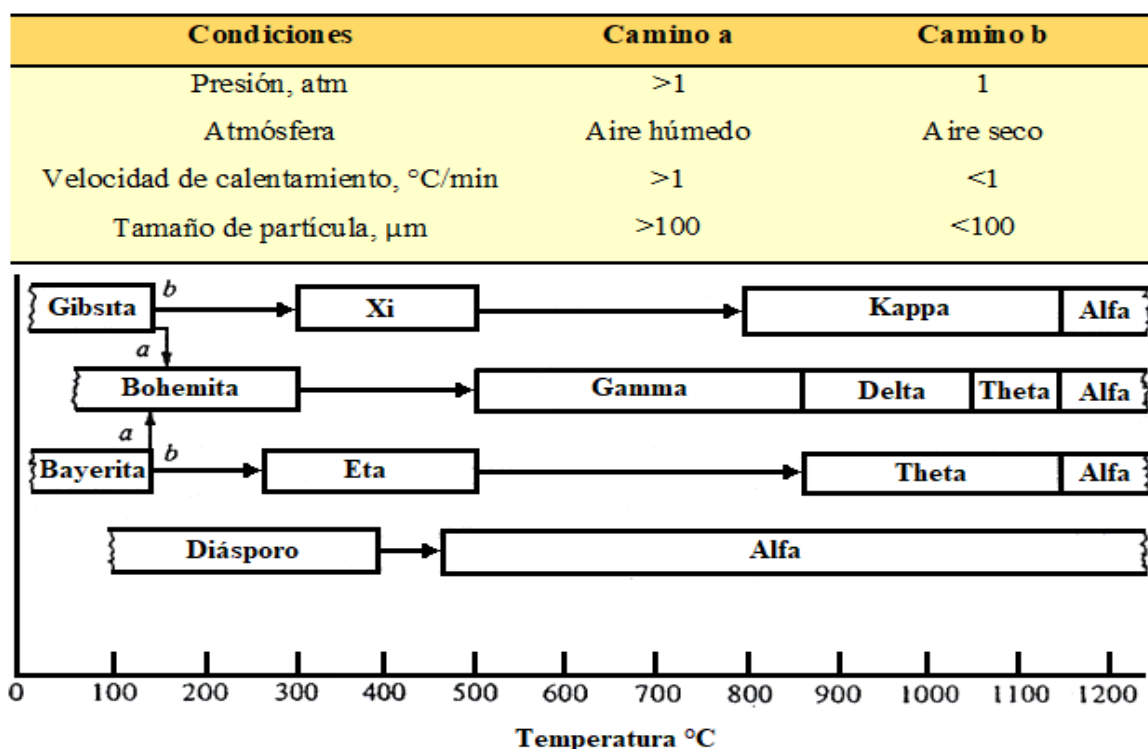


Figura 1. 3 Secuencia de descomposición de hidróxidos de aluminio ^[17]

Para muchos propósitos, la forma actual de la alúmina es menos importante que el área específica y la distribución de tamaño de poro. Éstos son determinados por varios factores. En primera instancia, estos son el tamaño de partícula de cristalitos en un precipitado, y su aglomeración. El último puede ser afectado por peptización (control de dispersión por

variación del pH), añejamiento, etc. La manipulación mecánica y métodos de secado y calcinación son muy importantes. La calcinación controlada o tratamiento hidrotérmico pueden eliminar la mayoría de los poros finos sin pérdida excesiva de área.

Gamma alúmina tiene un área específica alta entre 100 a 600 m²/g. Para muchas reacciones, la temperatura máxima alcanzada en el reactor o sobre la regeneración no excede de 500 °C a 600 °C. La forma gamma alúmina generalmente tiene una buena estabilidad bajo estas condiciones. Para algunas aplicaciones, tales como el control de contaminación, donde las reacciones de oxidación a muy altas temperaturas son requeridas, los soportes catalíticos que son razonablemente estables a temperaturas altas como 1000 °C pueden ser necesarias ^[17].

En algunas aplicaciones eso puede ser deseable para minimizar la fracción de volumen de poro presente como poros muy pequeños de menos de 1 a 2 nm de diámetro, y de esta manera disminuir la acumulación de depósitos que podrían causar una disminución en la actividad.

Las alúminas formadas a temperaturas cercanas a 300 °C o más no están hidratadas, pero contienen pequeñas cantidades de agua en su constitución, lo cual es gradualmente liberada en el calentamiento a temperaturas altas. La conversión de grupos OH en agua en el calentamiento deja atrás una estructura con átomos de aluminio expuestos que se comportan como un ácido de Lewis.

Las alúminas de alta área de interés como soportes típicamente exhiben una intrínseca acidez débil, lo cual puede ser mejorada por rastros de impurezas comunes tales como cloruros, óxidos de hierro, o sulfatos, estos pueden ser encontrados en alúminas producidas por el proceso de Bayer. La acidez más fuerte puede ser producida mediante la incorporación deliberada de halógenos tales como cloruros o fluoruros en la estructura para catalizar la reacción de varios hidrocarburos como en la reformación catalítica.

1.6 Óxido de Cerio (CeO₂)

El óxido más importante de los elementos de las tierras raras en la catálisis industrial es el CeO₂ (Ceria) ^[18]. El óxido de cerio tiene usos potenciales para la remoción de hollín del escape de motor diesel ^[19], para la remoción de orgánicos de aguas residuales (oxidación catalítica húmeda) ^[20], como un aditivo para procesos y catalizadores de combustión ^[21] y en tecnología de pilas de combustible ^[22]. Además, a estas aplicaciones, se ha dedicado mucho esfuerzo recientemente a estudiar el papel de ceria en los bien establecidos procesos industriales como craqueo catalítico fluidizado (FCC), catalizadores de tres vías (TWC) y deshidrogenación de etilbenceno, donde el CeO₂ es clave componente en la formulación del catalizador ^[18].

El óxido cerio (IV), CeO₂ o Ceria es un compuesto químico que forma parte de este grupo de tierras raras que puede ser formado por el calcinado del oxalato de cerio (CeO₂CCO₂Ce) o el hidróxido de cerio [Ce(OH)₄]. El óxido de cerio es un material tecnológicamente importante con propiedades notables utilizadas en una serie de aplicaciones. Por ejemplo, se aplica ampliamente en catalizadores de escape de automóviles como almacenamiento de oxígeno, debido a su capacidad de tomar y liberar oxígeno bajo condiciones oxidantes y reductoras. La causa de este efecto es una continua transformación entre los dos óxidos de Ce, el CeO₂ rico en oxígeno y el Ce₂O₃ pobre en oxígeno dependiendo de la concentración de oxígeno externo ^[23].

Indudablemente, la utilización de CeO₂ como componente clave en catalizadores de tres vías (TWC) para el tratamiento de los gases de escape de los automóviles constituye la aplicación más importante económicamente y tecnológicamente y ha estimulado una fuerte investigación en esta área; sin embargo, también se han reportado otras aplicaciones catalíticas como el uso de CeO₂ en la eliminación de SO_x de gases de combustión de craqueo catalítico fluidizado (FCC) o su uso como componente de varios catalizadores de oxidación ^[23].

El CeO₂ ha demostrado que induce procesos secundarios los cuales pueden afectar el funcionamiento del catalizador en varias aplicaciones; específicamente, se sabe que el cerio (a) afecta la dispersión de metales soportados; (b) promueve el cambio de gas de agua y reacciones de reformado de vapor; (c) aumenta la estabilidad térmica del soporte; (d) promueve la reducción y oxidación de metales nobles; (e) almacena y libera oxígeno, hidrógeno, y azufre; (f) forma vacantes superficiales; y (g) forma componentes intermetálicos M-Ce [23].

Aunque la aplicación más extendida de CeO₂ en catálisis es en los convertidores catalíticos en automóviles para un tratamiento exhaustivo, varios estudios concernientes al uso de cerio y materiales que contienen CeO₂ han aparecido en los últimos años. Cerio puede ser usado como soporte para metales de transición o alternativamente puede ser soportado y disperso sobre óxidos como la alúmina o sílica [23].

El CeO₂ es un material catalítico que puede jugar múltiples funciones debido a su singularidad redox. Las propiedades redox de Ceria y la alta labilidad del oxígeno en la red están entre los factores más importantes que contribuyen a la reactividad catalítica del CeO₂ en reacciones de oxidación.

Ceria expresa una alta reducibilidad de Ce⁺⁴ que es consecuencia de la alta movilidad de O₂⁻ dentro de la estructura tipo fluorita de CeO₂. Aún después de la pérdida de una cantidad considerable de oxígeno de su red y una formación de un gran número de vacancias de oxígeno, el CeO₂ permanece en su estructura cristalina fluorita y esos subóxidos son rápidamente reoxidados a CeO₂ por exposición a un ambiente de oxidación. En la figura 1.4 se muestra la estructura cubica tipo fluorita de CeO₂.

La habilidad para alternar fácilmente entre los estados de Ce⁺³ reducido y Ce⁺⁴ oxidado, y en particular, su capacidad de almacenamiento de oxígeno son propiedades importantes adicionales de este material el cual promueve su aplicabilidad en el dominio de la catálisis.

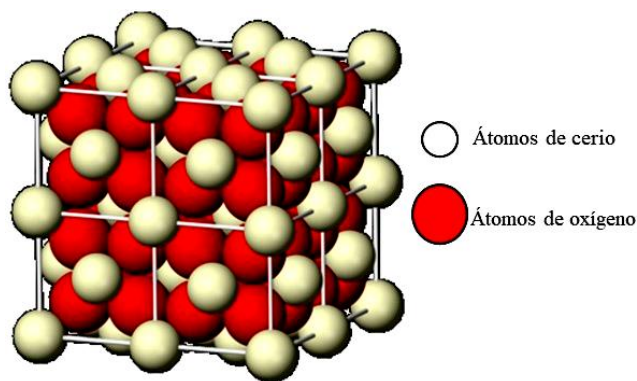


Figura 1. 4 Estructura cúbica tipo fluorita del CeO_2 [23]

Bajo condiciones catalíticas comunes, la estructura fluorita de Ceria es preservada; sin embargo, su eficiencia catalítica puede ser reducida a temperaturas elevadas debido a sinteramiento y una pérdida de área superficial. Ceria se estabiliza siendo dispersado sobre soportes que tienen estabilidad térmica y superficies altas tal como Al_2O_3 o sílice.

El grado de interacción entre CeO_2 y Al_2O_3 está influenciado por varias variables, tales como la dispersión, la carga de Ceria, la naturaleza y el grado de tratamiento térmico. El óxido mixto $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha demostrado tener áreas de superficie altas y una buena dispersión. Esos efectos son fuertemente dependientes sobre los métodos de preparación y sobre las cargas de CeO_2 : Cargas pequeñas de CeO_2 son más efectivas en la promoción de la estabilidad térmica de la alúmina [24].

Se ha encontrado que la adición de Ceria a la Al_2O_3 induce un importante efecto sinérgico en ambos el cual es fuertemente dependiente por las cargas de Ceria: (i) La presencia de Al_2O_3 induce sobre CeO_2 una acidez mejorada de los sitios Ce^{+4} en la superficie, (ii) la presencia de CeO_2 induce en la red Al_2O_3 una textura porosa alterada y un aumento general de acidez Lewis fuerte.

1.7 Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA)

Un agente quelante es una sustancia que tiende a constituir sustancias complejas junto a iones metálicos que tengan una estructura de coordinación octaédrica. Tales compuestos

complejos son llamados quelatos cuyo término procede del griego chele, el cual significa garra debido a que precisamente es la forma que adoptan estas sustancias, una forma de garra que atrapa el metal.

En general los quelatos o no se forman o no son muy estables en condiciones de pH muy bajos (2-3) o muy altos (10-12) [25].

El ácido etilendiaminotetraacético o EDTA es un compuesto utilizado como agente quelante el cual coordina a metales pesados de forma reversible por cuatro posiciones acetato y dos amino, lo que lo convierte en un ligando hexadentado y el más importante de los ligandos quelatos como se muestra en la figura 1.5.

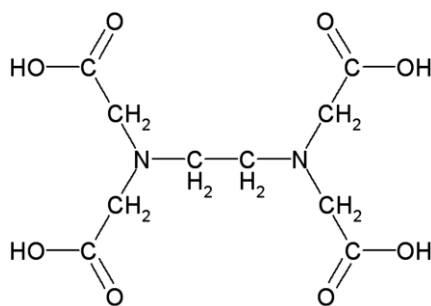


Figura 1. 5 Esquema estructural del aditivo EDTA [26]

Las diaminas quelantes actúan como agentes estabilizadores que evitan tanto la migración de iones Ni (II) en la red de alúmina y a la formación de aluminato de níquel. La presencia de los agentes quelantes mejora el grado de adsorción de iones metálicos.

En reportes previos han sido sintetizados catalizadores para procesos de hidrotratamiento tales como NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ y NiW/Al₂O₃ utilizando aditivos tales como ácido nitrilotriacético (NTA) y EDTA obteniendo una alta hidrosulfuración, así como buena hidrogenación en comparación con los catalizadores preparados sin agente quelante [27].

Es conocido que, el catalizador debe estar en una fase sulfurada (MoS_2) para que se encuentre activo para la HDS. El paso clave para la formación de las fases NiMoS es el orden en el que los precursores de níquel (Ni) y molibdeno (Mo) se transforman a su estado sulfurado.

En los catalizadores convencionales la sulfuración de Ni precede al Mo. Al adicionar agentes orgánicos tales como EDTA, éstos retardan la sulfuración de Ni hasta que el sulfuro de molibdeno (MoS_2) está ya formado, este tipo de catalizadores muestran mejor actividad en HDS de tiofeno. Cuando estos agentes quelantes forman complejos con el Ni ocasiona que se sulfure más lentamente, conduciendo a que la sulfuración de Mo se realice primero, lo que permite obtener las denominadas fases NiMoS ^[28].

Al formarse primero el sulfuro de Mo (MoS_2) permite que los sulfuros de Ni (NiS) se formen sobre los cristales de MoS_2 , favoreciendo las condiciones para que se produzcan las fases NiMoS ^[29].

Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácidos aminopolicarboxílicos (por ejemplo, NTA) y sus sales son muy solicitados para la preparación/modificación del catalizador, principalmente en actividad de HDS (hidrodesulfuración) de catalizadores CoMo y NiMo ^[26].

1.8 Sol-Gel

El método sol-gel es ampliamente utilizado en la elaboración de cerámicos, soportes catalíticos, revestimientos de películas delgadas, catalizadores, etc. Este proceso juega un papel muy importante en la preparación de catalizadores, debido a su excelente control de las características finales de los productos.

El uso del método sol-gel se incrementa cada vez más para producir materiales porosos que pueden ser usados como sensores, membranas de separación, soportes catalíticos y absorbentes; revestimiento de películas delgadas que modifique las propiedades ópticas,

mecánicas, químicas o eléctricas del sustrato, estructuras monolíticas etc., además de las bajas temperaturas del proceso para obtener materiales amorfos o policristalinos. El proceso sol-gel ofrece versatilidad para obtener el material adecuado para alguna de estas aplicaciones [30-33].

El método sol-gel parte de materiales moleculares precursores como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas. El objetivo principal de este método es la obtención de materiales sólidos de alta pureza con alta homogeneidad a escala molecular. Los métodos de síntesis tradicionales se realizan a temperaturas y presiones altas, obteniendo como resultado materiales con tamaño de grano de micras. La síntesis de materiales mediante el proceso sol-gel se obtienen tamaños de grano a nivel molecular de 1-100 nm a temperaturas cercanas al ambiente [31].

El método sol-gel inicia con el desarrollo de una disolución coloidal de los precursores llamada sol el cual es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. La etapa de formación de sol se lleva a cabo mediante las reacciones de los solventes y precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales moleculares que se caracterizan por disolverse fácilmente en agua. En esta etapa se desarrolla el proceso de hidrólisis y condensación. Con la adición de agua se inicia el proceso de hidrólisis y con ello la formulación del tamaño de formación de partículas del sólido [32].

Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren mediante sustitución nucleofílica, involucrando tres especies principales, la molécula nucleofílica entrante (H_2O , $OH-M-$), el grupo saliente (ROH , H_2O) y el átomo metálico (Mg , Si , Al , Ti , Zr , etc.), permitiendo de esta forma la síntesis de productos con el control de sus centros reactivos. La reactividad del alcóxido depende de la carga parcialmente positiva del átomo metálico, dicha reactividad disminuye en la hidrólisis y condensación. La condensación puede ocurrir por medio de reacciones de alcolación (formación de alcohol) y, dependiendo de las condiciones experimentales, dos mecanismos competitivos son descritos, la oxolación (formación de puentes de oxígeno por eliminación de agua o eliminación de alcohol) y la

olación (formación de puentes hidroxilo por eliminación de las moléculas del disolvente)
[30].

Las reacciones de hidrólisis, alcolación, oxolación y olación están involucradas en la transformación del alcóxido metálico a una red del óxido correspondiente. La estructura y morfología de la red resultante dependen de la contribución relativa de cada una de ellas. Conforme la reacción de hidrólisis transcurre, las especies de reacción formadas producen una polimerización y cuando esta avanza lo suficiente, se forman pequeñas estructuras que constituyen el sol, cuando la concentración de éstas es lo suficientemente grande, por el aumento de enlaces entre cruzados M-O-M, colapsan formando un gel.

El gel formado, el cual es un sólido coloidal amorfo con un componente fluido disperso y atrapado en un esqueleto tridimensional, es mantenido en reposo a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo (etapa de añejamiento o envejecimiento) esto provocará que el gel se reduzca y expulse el solvente y agua residual. El término envejecimiento se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades del gel que ocurre al transcurrir el tiempo después de la gelificación. La sinéresis es el encogimiento del esqueleto del gel: la formación de enlaces o la atracción entre las partículas induce a una contracción del esqueleto y a la expulsión del líquido de los poros [32].

Al término de la etapa de añejamiento el gel es sometido a un tratamiento térmico (etapa de secado) con el fin de eliminar solvente y agua que aún se encuentren en el material. La etapa de secado es una parte crítica en la síntesis sol-gel, ya que de la misma van a depender en gran medida las propiedades del material finalmente obtenido.

Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un xerogel o aerogel. Los aerogeles son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (solvente), son procesados por incremento de temperatura y presión arriba del punto crítico. Mientras que los xerogeles son obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada [33]. En la figura 1.6 se muestra el proceso sol-gel en cuestión.

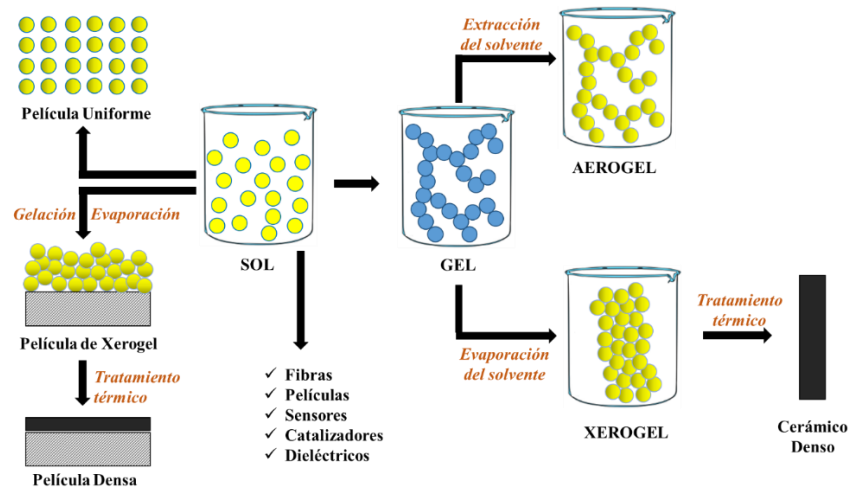


Figura 1. 6 Proceso Sol-Gel ^[30]

La síntesis sol-gel se ha convertido en un método de particular interés para la preparación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido a que permite obtener materiales con alta estabilidad térmica, homogeneidad, pureza de los materiales y alta distribución de poro definido ^[34].

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

- En 1996, Alessandro Trovarelli, ^[23] proporcionó un análisis crítico de los desarrollos recientes en la caracterización de catalizadores basados en CeO₂ y una descripción de algunas de sus aplicaciones catalíticas más relevantes. Prestó especial atención al role de las vacancias en red en CeO₂ y óxidos mixtos basados en CeO₂ y cómo afecta en la química catalítica, así como también los efectos en catálisis debido a la aparición de las interacciones metal-ceria.
- En 1998, Shaobin Wang y G.Q. (Max) Lu, ^[35] probaron catalizadores de Ni soportados en γ -Al₂O₃, CeO₂ y Al₂O₃-CeO₂ en el reformado catalítico de CO₂ del metano en gas de síntesis. Los catalizadores Ni/Al₂O₃-CeO₂ mostraron un funcionamiento catalítico mucho mejor que los soportados con Al₂O₃ y CeO₂. Utilizando CeO₂ como soporte produjo una fuerte interacción metal-soporte lo cual redujo la actividad catalítica y la deposición de carbón. La estabilidad y menos coque sobre catalizadores promovidos con CeO₂ son atribuidas a las propiedades oxidativas del CeO₂. Encontraron que cargas pequeñas de entre 1-5 % peso de CeO₂ son óptimas ya que no afecta en la disminución del área superficial del material.
- En 2008, B. Bonnetot y col., ^[36] realizaron la preparación y caracterización de catalizadores óxidos mixtos Me₂O₃-CeO₂ (Me=B, Al, Ga, In) utilizando el método sol-gel para el mejoramiento de las propiedades catalíticas de estos materiales. El óxido mixto Al₂O₃-CeO₂ obtuvo el área específica más alta. Todos los óxidos mixtos investigados expresan carácter anfótero de superficie; sin embargo, la basicidad superficial derivada de los sitios tipo Brønsted es más pronunciada que la acidez superficial proveniente de los sitios tipo Lewis.
- En 2011, K. Martínez-Juárez y col., ^[37] elaboraron catalizadores NiMo soportados sobre MCM41 con alúmina mediante el método de sol-gel. Lograron un aumento notable de espesor de pared después de la impregnación de los soportes. La

incorporación de los metales NiMo al soporte MCM41-Al₂O₃ produjo una disminución del área superficial entre el 42 y 67% lo cual fue atribuido a la estabilidad del material silíceo. Sin embargo, los materiales preparados tuvieron propiedades texturales muy importantes que los catalizadores convencionales de HDS. Los catalizadores fueron probados mediante hidrodesulfuración de DBT.

- En 2014, Miguel Ángel Calderón-Agdaleno y col., ^[38] prepararon catalizadores NiMo soportados en SBA-15 agregándoles cantidades de ácido cítrico (CA) en las soluciones de impregnación y además también elaboraron un catalizador sin ácido cítrico (NiMo/SBA-15). Variaron las cantidades de ácido cítrico de acuerdo con su proporción molar de CA:Mo de 0.5 a 2. Evaluaron la actividad catalítica de los materiales mediante hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT obteniendo que el catalizador NiMoCA(1) tuvo conversiones más altas del 96% y 92% respectivamente.
- En 2015, G. Hernández Cedeño y col., ^[39] modificaron soportes de MCM41 adicionándoles γ -Al₂O₃ con una proporción molar de Si/Al de 10, 25 y 50. Impregnaron los materiales con soluciones de Ni+W a un pH 7 y pH 9 respectivamente y los evaluaron por HDS de DBT. El catalizador impregnado NiW/AMS50 pH 9 presentó una conversión del 7% la cual fue la mejor conversión de los catalizadores modificados probados en hidrodesulfuración de DBT.
- En 2015, Chenguang Liu y col., ^[40] sintetizaron precursores óxidos metales de transición binarios NiMo, CoMo, NiW y CoW a través de una reacción hidrotérmica. Prepararon los catalizadores para hidrodesulfuración mezclando los precursores con un gel de alúmina, calcinación y sulfuración. Emplearon DBT y FCC del diésel para evaluar el rendimiento HDS. Los catalizadores CoMo sulfurados mostraron una desulfuración directa y los catalizadores NiMo sulfurados tuvieron actividades en hidrodesnitrogenación y HDS más altas hacia FCC diésel que otros catalizadores con conversiones de 99.7% y 99.1% respectivamente.

- En 2015, C.E. Santolalla y col., ^[41] prepararon muestras de NiW/ γ -Al₂O₃ por impregnaciones consecutivas de un catalizador W/ γ -Al₂O₃ con una solución acuosa de sal de níquel adicionándole ácido 1,2-ciclohexanodiamino-N, N, N', N'-tetraacético (CyDTA) como agente quelante e investigaron la influencia del pH de la solución acuosa sobre la formación de la fase de NiWS en catalizadores sulfurados. Probaron los catalizadores por hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Todos los catalizadores preparados con agente quelante exhibieron conversiones entre 17.6-19.8% de 4,6-DMDBT al producto 3,3-Dimetil-ciclohexilbenceno (3,3-DMCHB).
- En 2015, R. Silva-Rodrigo y col., ^[5] investigaron acerca de los catalizadores NiMoP/MCM41- γ -Al₂O₃ (NiMoP/AMx) realizando una modificación al MCM41 utilizando el método de incorporación sol-gel alúmina. La transformación de DBT ocurrió principalmente por desulfuración directa hacia Bifenilo (BP) para todos los catalizadores. Se obtuvo un 40% de conversión y un 77% de selectividad para el catalizador con una proporción molar Si/Al (NiMoP/AM25).
- En 2016, Amin Bazyari y col., ^[42] prepararon catalizadores γ -alúmina, δ -alúmina y θ -alúmina por impregnación de humedad incipiente de Ni(NO₃)₂ tratando bohemita de alta pureza y los evaluaron por medio de desulfuración por adsorción reactiva (RADS) de dibenzotiofeno y 4,6 dimetildibenzotiofeno. Los catalizadores θ -Al₂O₃ y δ -Al₂O₃ comparados con γ -Al₂O₃, mostraron más actividad en RADS, cerca de 31% y 26% para remover DBT y 4,6-DMBT respectivamente. El catalizador Ni/ δ -Al₂O₃ mostró la actividad más alta RADS del 55%.
- En 2018, Arsia Afshar Taroni y Serge Kaliaguine, ^[43] elaboraron catalizadores mesoestructurados NiMo/CoMo soportados en γ -Al₂O₃ para la producción de diesel verde mediante un hidrotatamiento continuo de triglicéridos. Utilizaron el método de co-impregnación de humedad incipiente empleando 15% peso de MoO₃ y 3% peso de NiO o CoO. Percibieron una actividad catalítica ligeramente mejor para

NiMo-S/ γ -Alúmina a mayor velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) en comparación con el catalizador CoMo-S/ γ -Alúmina. Encontraron que la conversión líquida en NiMo-S/ γ -Alúmina es más alta que la de CoMo-S/ γ -Alúmina en el rango de temperatura de 325 a 350 °C y que a 375 °C la conversión alcanzó el 100% en ambos catalizadores.

- En 2020, Zhiwei Liu y col., ^[44] realizaron catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ HDS mediante el método de impregnación convencional utilizando diferentes temperaturas de calcinación (400, 500, 600 y 700 °C). Evaluaron la actividad de HDS utilizando Dibenzotiofeno (DBT) como reactivo modelo a diferentes temperaturas de reacción (240-280 °C). Obtuvieron que las conversiones de DBT de los catalizadores incrementan conforme incrementa la temperatura de reacción y que las actividades HDS de los cuatro catalizadores fueron en el orden siguiente: CAT-400 > CAT-500 > CAT-600 > CAT-700.
- En 2021, André L.A. Marinhoa y col., ^[45] prepararon catalizadores mesoporosos de níquel disperso sobre materiales de CeO₂-Al₂O₃ mediante el método de autoensamblaje inducido por evaporación (EISA) para la producción de gas de síntesis a través de reformado en seco de metano (DRM) a alta temperatura. Encontraron que la presencia de Ce en la estructura interactúa fuertemente con Al₂O₃ promoviendo la movilidad del oxígeno y actuando como sitios de adsorción de CO₂ incrementando la actividad del catalizador y promoviendo el mecanismo de eliminación de carbono.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se lleva a cabo la descripción de los procedimientos de síntesis de los soportes y catalizadores. También se describen las técnicas de caracterización utilizadas en la investigación. La caracterización de los materiales es importante porque proporciona información del tipo química y textural de los mismos. En la figura 3.1 se muestra la metodología general que se utilizó para la realización del proyecto de investigación.

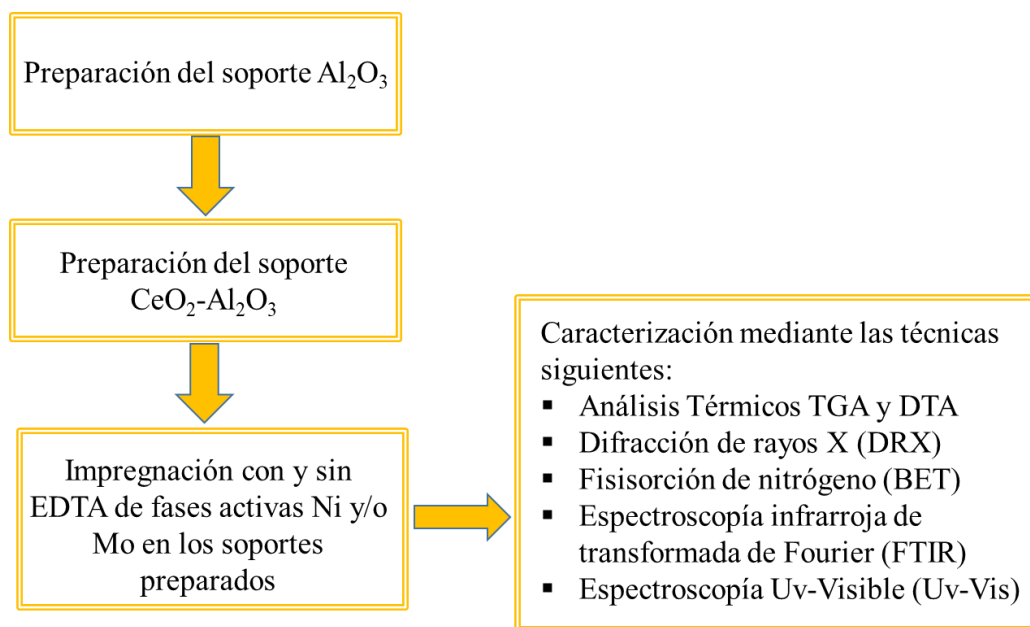


Figura 3. 1 Metodología para la elaboración del proyecto

3.1 Síntesis de gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Los reactivos utilizados en la elaboración de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron los siguientes:

- Agua desionizada (H_2O , Fermont).
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.9 %, Sigma Aldrich).
- Trisecbutóxido de Aluminio ($\text{Al} [\text{OCH}(\text{CH}_3) \text{C}_2\text{H}_5]_3$, 97 %, Sigma Aldrich).

El procedimiento para la preparación de γ -Al₂O₃ se realizó de la siguiente forma:

En una atmósfera inerte se mezcló los reactivos de trisecbutóxido de aluminio y $\frac{3}{4}$ partes del volumen total del etanol y posteriormente se depositó la mezcla en un matraz de reacción de tres bocas bajo una agitación de 650 rpm.

Se calentó la mezcla por 30 min a 70 °C y luego por medio de un embudo de separación, se agregó por goteo lento la $\frac{1}{4}$ parte restante del etanol y el agua desionizada. Se mantuvo el matraz de reacción aislado térmicamente con fibra de vidrio y en una parrilla de agitación a 650 rpm a una temperatura de 70 °C por 3 h fijando en una de las bocas del matraz un refrigerante a contra flujo.

Posteriormente se añejó la mezcla a temperatura ambiente por 24 h. Luego de lo anterior, se decantó el etanol superficial de la solución obtenida y se secó en una estufa a 80 °C por 48 h.

Después en un mortero de ágata, se molió el material seco obtenido y finalmente se calcinó en una atmósfera de aire comprimido en un horno a 600 °C por 12 h.

La síntesis de γ -Al₂O₃ fue realizada mediante el procedimiento descrito en R. Silva-Rodrigo y col. ^[5]. Las cantidades de los reactivos utilizados para preparar 1 g de soporte γ -Al₂O₃ se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Cantidades utilizadas de los reactivos para preparar γ -Al₂O₃

Reactivos	Cantidad (ml)
Agua desionizada	3.02
Etanol	2.6
Trisecbutóxido de Aluminio	18.54

En la figura 3.2 se muestra el procedimiento de síntesis utilizado para el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y en la tabla 3.2 se indica su descripción y nomenclatura.

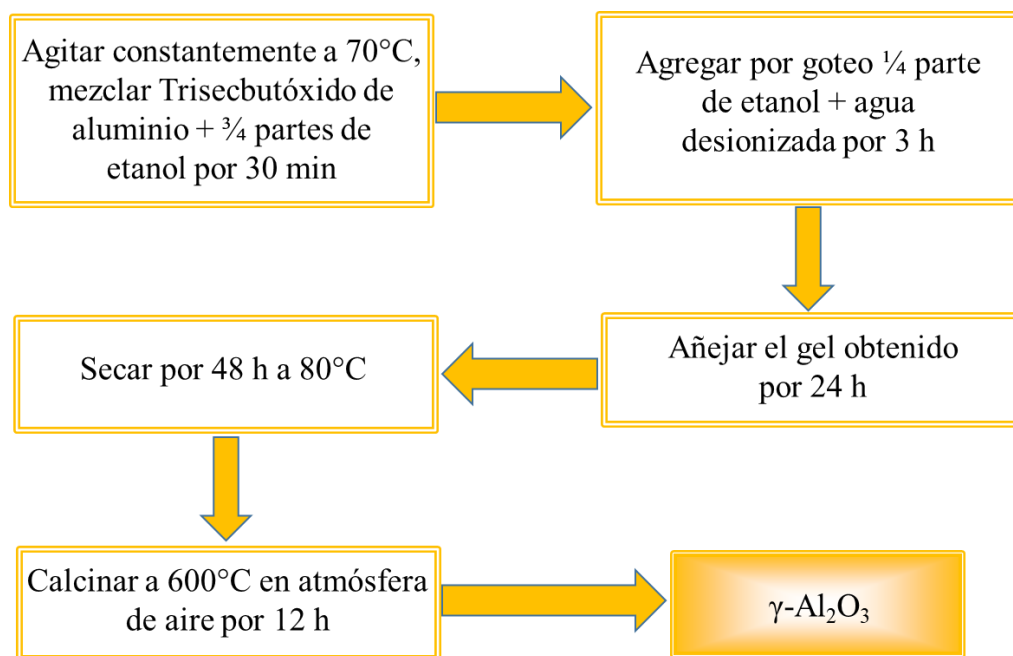


Figura 3. 2 Síntesis del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[5]

Tabla 3.2 Descripción y nomenclatura del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Soporte	Descripción	Nomenclatura
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Soporte gamma-Alúmina	SA

3.2 Síntesis de Óxido de cerio-Alúmina ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)

La impregnación es un método extenso y conveniente para preparar el soporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este método muestra una interacción considerable entre el CeO_2 y Al_2O_3 , pero esta interacción depende fuertemente de las cargas de Ce y de la temperatura de calcinación ^[46].

Los reactivos utilizados en la elaboración de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron los siguientes:

- Agua desionizada [H₂O, Fermont].
- Gamma Alúmina sintetizada [γ -Al₂O₃].
- Nitrato de cerio hexahidratado [Ce(NO₃)₃·6H₂O, 99.9%, Aldrich].

El procedimiento para la preparación de CeO₂-Al₂O₃ se realizó de la siguiente forma:

En un vaso de precipitado se disolvió la cantidad adecuada de nitrato de cerio hexahidratado (Ce(NO₃)₃·6H₂O) correspondiente a 1% peso de óxido de cerio IV (CeO₂) y 2.5 ml de agua desionizada. Inmediatamente después se agregó a la mezcla 1 gr de γ -Al₂O₃ y se agitó.

Se dejó reposar la mezcla por 24 h, tapando el vaso de precipitado con parafilm para evitar contaminación y exceso de humedad. Después se trató la muestra con un secado rápido en una estufa a 90 °C por 1 h y luego se tamizó hasta homogeneizar la muestra y obtener un polvo. Finalmente se secó el soporte CeO₂-Al₂O₃ a 120 °C por 4 h y se calcinó a 550 °C por 4 h.

El soporte obtenido se almacenó en un vial de vidrio sellado y se colocó en un desecador porque estos materiales tienden a absorber humedad con mucha facilidad.

Las cantidades de los reactivos utilizados para preparar el soporte CeO₂-Al₂O₃ a partir de 1 g de γ -Al₂O₃ se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Cantidades utilizadas de los reactivos para preparar CeO₂-Al₂O₃

Reactivos	Cantidad
Agua desionizada	2.5 ml
Nitrato de cerio hexahidratado	25.4 mg
γ -Al ₂ O ₃	1 g

La figura 3.3 muestra el procedimiento de síntesis para la elaboración del soporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y en la tabla 3.4 se indica su descripción y nomenclatura.

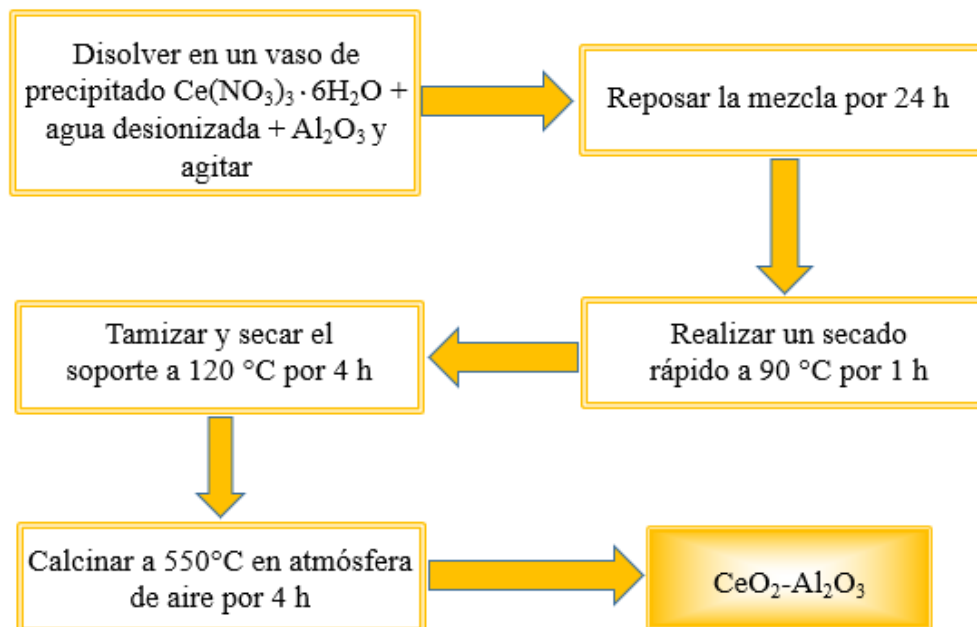


Figura 3. 3 Síntesis del soporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tabla 3.4 Descripción y nomenclatura del soporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Soporte	Descripción	Nomenclatura
$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Soporte Óxido de Cerio-Alúmina	SCA

3.3 Impregnación de fases activas (Ni y Mo)

La impregnación de los metales de níquel (Ni) y molibdeno (Mo) fue basada por una dispersión adecuada de NiO (3 % peso) y MoO₃ (12 % peso) con el fin de obtener una mejor sinergia entre los materiales y lograr una buena dispersión de las especies de sulfuro

de molibdeno para obtener un incremento en la actividad catalítica de los catalizadores NiMo^[47,48]. Los cálculos utilizados para la impregnación de las fases activas son mostrados en el anexo A.

La preparación de los catalizadores fue llevada a cabo mediante el método de impregnación de humedad incipiente utilizando una relación atómica Ni/(Ni+Mo) = 0.3^[5]. Las sales de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) y molibdato de amonio ((NH₄)₂MoO₄) se disolvieron en una solución de impregnación ajustada a pH 7 con NH₄OH. Se utilizó una relación molar de agente quelante (EDTA) de Ni:EDTA = 1:1^[49].

Se trabajó a un pH neutro debido a que en condiciones de pH muy bajos (2-3) o muy altos (10-12) el quelato a obtener o no se forma o no es muy estable^[25].

3.3.1 Preparación de Catalizadores Monometálicos (Ni y Mo)

Los reactivos utilizados para la elaboración de los catalizadores monometálicos fueron los siguientes:

- Nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂·6H₂O, 99.9 %, Aldrich].
- Molibdato de amonio [(NH₄)₂MoO₄, 99.98 %, Aldrich].
- Ácido etilendiamino tetraacético [EDTA, ((HOOCCH₂)₂ NCH₂)₂, 99.95 %, Aldrich].
- Solución de impregnación ajustada a pH 7 con NH₄OH.

El procedimiento para la preparación de catalizadores monometálicos se realizó de la siguiente forma:

En un vaso de precipitado conteniendo la solución de impregnación mencionada anteriormente, se disolvió la cantidad adecuada de aditivo EDTA. Después de la disolución

se agregó una cantidad de nitrato de níquel hexahidratado o molibdato de amonio y se agitó la mezcla hasta lograr que la sal precursora se incorporó totalmente, permitiendo que las moléculas de níquel o molibdeno se depositen en el interior de la estructura de la mezcla.

A temperatura ambiente y en un matraz balón conteniendo el soporte a impregnar, se incorporó la mezcla anterior y se agitó a presión de vacío en un rotavapor R-215 marca BÜCHI a una velocidad de 100 rpm por 30 min.

Cubriendo con papel parafilm, en un vaso de precipitado se dejó reposar la solución a temperatura ambiente por 24 h, posteriormente se secó en un horno de vacío por 24 h a 100 °C. Después se calcinó la muestra bajo un flujo de aire extra seco a 500 °C por 4 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

El procedimiento anterior, pero omitiendo el paso de adición de EDTA, fue utilizado para la preparación de una serie de catalizadores sin agente quelante para emplearlos como referencia en el análisis del efecto de la adición del EDTA. La figura 3.4 muestra el procedimiento de preparación de los catalizadores monometálicos.

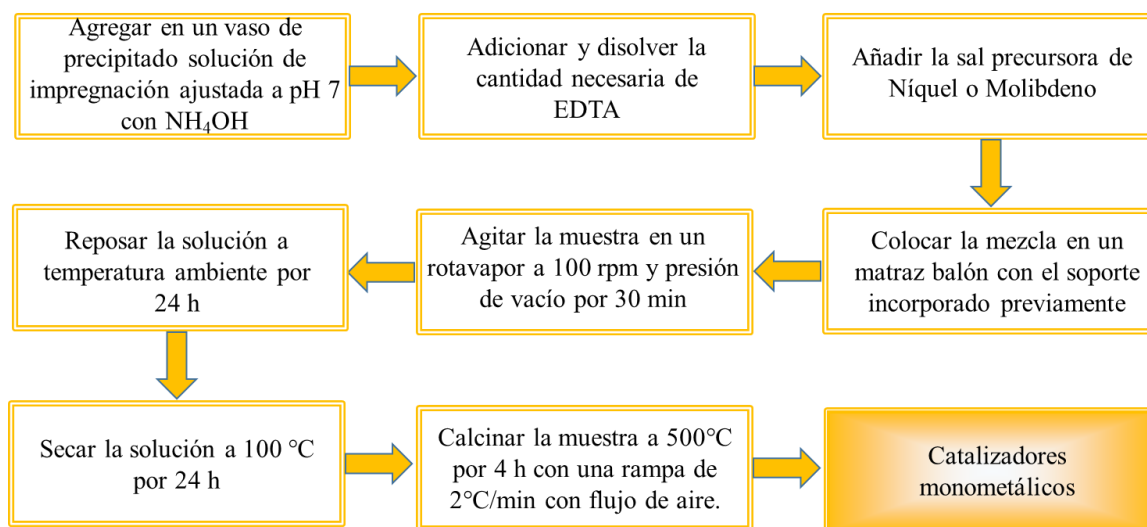


Figura 3. 4 Preparación de catalizadores monometálicos

3.3.2 Preparación de Catalizadores Bimetálicos (Ni y Mo)

Los reactivos utilizados para la elaboración de los catalizadores bimetálicos fueron los siguientes:

- Nitrato de níquel hexahidratado [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9 %, Aldrich].
- Molibdato de amonio [$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 99.98 %, Aldrich].
- Ácido etilendiamino tetraacético [EDTA, $((\text{HOOCCH}_2)_2 \text{NCH}_2)_2$, 99.95 %, Aldrich].
- Solución de impregnación ajustada a pH 7 con NH_4OH .

El procedimiento para la preparación de catalizadores bimetálicos se realizó de la siguiente forma:

En un vaso de precipitado conteniendo la solución de impregnación mencionada anteriormente, se disolvió la cantidad adecuada de aditivo EDTA. Después de la disolución se agregó una cantidad de nitrato de níquel hexahidratado y después molibdato de amonio y se agitó la mezcla hasta lograr que las sales precursoras se incorporaron totalmente, permitiendo que las moléculas de níquel y molibdeno se depositen en el interior de la estructura de la mezcla.

A temperatura ambiente y en un matraz balón conteniendo el soporte a impregnar, se incorporó la mezcla anterior y se agitó a presión de vacío en un rotavapor R-215 marca BÜCHI a una velocidad de 100 rpm por 30 min.

Cubriendo con papel parafilm, en un vaso de precipitado se dejó reposar la solución a temperatura ambiente por 24 h, posteriormente se secó en un horno de vacío por 24 h a 100 °C. Después se calcinó la muestra bajo un flujo de aire extra seco a 500 °C por 4 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

El procedimiento anterior, pero omitiendo el paso de adición de EDTA, fue utilizado para la preparación de una serie de catalizadores sin agente quelante para emplearlos como referencia en el análisis del efecto de la adición del EDTA. La figura 3.5 muestra el procedimiento de preparación de los catalizadores bimetálicos.

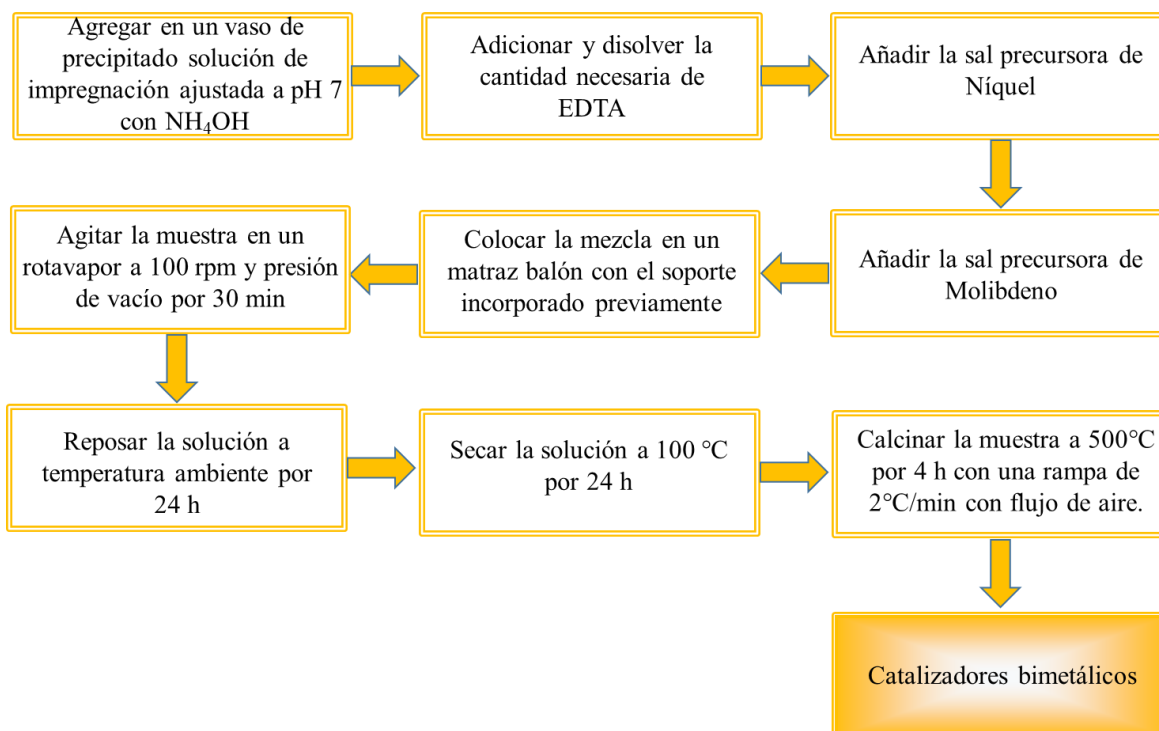


Figura 3. 5 Preparación de catalizadores bimetálicos

En la tabla 3.5 se indica la descripción y nomenclatura de los catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Tabla 3.5 Descripción y nomenclatura de catalizadores monometálicos y bimetálicos

Catalizador	Descripción	Nomenclatura
Ni/Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ impregnado con níquel	N/A
Ni/Al ₂ O ₃ EDTA	γ-Al ₂ O ₃ impregnado con níquel con agente quelante	N/A-E
Mo/Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ impregnado con molibdeno	M/A
Mo/Al ₂ O ₃ EDTA	γ-Al ₂ O ₃ impregnado con molibdeno con agente quelante	M/A-E
NiMo/Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ impregnado con níquel y molibdeno	NM/A
NiMo/Al ₂ O ₃ EDTA	γ-Al ₂ O ₃ impregnado con níquel y molibdeno con agente quelante	NM/A-E
Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	CeO ₂ -Al ₂ O ₃ impregnado con níquel	N/CA
Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ EDTA	CeO ₂ -Al ₂ O ₃ impregnado con níquel con agente quelante	N/CA-E
Mo/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	CeO ₂ -Al ₂ O ₃ impregnado con molibdeno	M/CA
Mo/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ EDTA	CeO ₂ -Al ₂ O ₃ impregnado con molibdeno con agente quelante	M/CA-E
NiMo/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	CeO ₂ -Al ₂ O ₃ impregnado con níquel y molibdeno	NM/CA
NiMo/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ EDTA	CeO ₂ -Al ₂ O ₃ impregnado con níquel y molibdeno con agente quelante	NM/CA-E

3.4 Técnicas de caracterización

Las técnicas analíticas son importantes para la caracterización de un material debido a que permiten conocer cómo está formado el mismo tanto en su superficie como en su composición y qué cambios sufre como consecuencia de un tratamiento térmico. La utilidad de las técnicas de caracterización aplicadas en un material (catalizador y/o soporte)

radica principalmente en la obtención de información relevante de este, dicha información podría ser: composición química, textural, propiedades mecánicas, actividad y selectividad catalítica.

En la figura 3.6 son mostradas las técnicas de caracterización utilizadas en el presente trabajo de investigación.

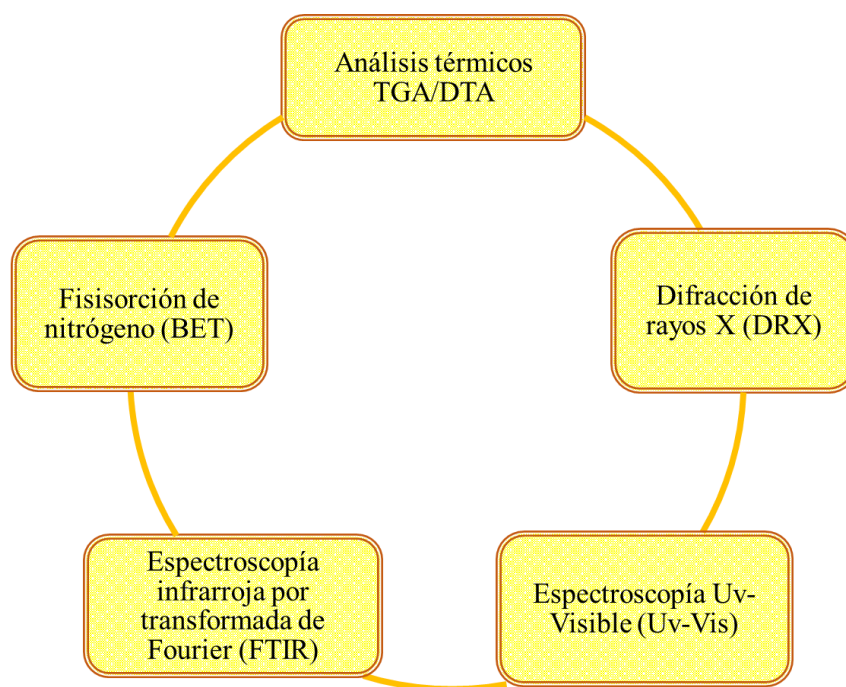


Figura 3. 6 Técnicas de caracterización

3.4.1 Análisis térmicos TGA y DTA

Los análisis térmicos son un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física o química de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado ^[50]. Los análisis térmicos como el gravimétrico (TGA) y el diferencial (DTA) son aplicados para el control de calidad y en la investigación de productos industriales.

El análisis termogravimétrico (TGA) consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal). Este tipo de procedimiento termogravimétrico se conoce como análisis dinámico. Como resultado del análisis termogravimétrico se obtienen los datos de cambio de masa con respecto a la temperatura o al tiempo y un termograma, el cual representa gráficamente las variaciones porcentuales de la masa ^[51].

El análisis térmico diferencial (DTA) estudia el desarrollo de diferentes fases cristalinas con respecto a la temperatura. Es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura.

En un Analizador Térmico Simultáneo (SDT) marca TA Instrument modelo Q600, fueron analizados los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin calcinar. Ambos soportes se probaron bajo una atmósfera de aire con una rampa de temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ partiendo de $30\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $610\text{ }^\circ\text{C}$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de $27\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $560\text{ }^\circ\text{C}$ para $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Se colocó 10 mg de muestra sin calcinar en una microcharola de aluminio la cual, en un horno, fue colocada sobre un soporte de cuarzo horizontal manteniéndose en una posición estable (posición cero). A medida que aumenta la temperatura debido a la corriente que circula por medio de la bobina el peso de la muestra es registrado. Cualquier cambio de peso de la muestra provoca una desviación del soporte misma que es detectada y registrada.

3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

La Difracción de rayos X es una poderosa técnica para la caracterización de materiales cristalinos. Proporciona información sobre estructura, fases, orientaciones del cristal y parámetros estructurales tales como tamaño de la partícula, cristalinidad, deformación y defectos de cristales ^[53].

Los picos de difracción de rayos X se producen por interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersos en ángulos específicos de cada conjunto de planos de en una muestra. Las intensidades de los picos están determinadas por la distribución de átomos dentro de la red. En consecuencia, el patrón de difracción de rayos X es la huella digital de arreglos atómicos periódicos en un determinado material.

La difracción de rayos X está basada en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrado para producir radiación monocromática, colimado para concentrarse y ser dirigida hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg ^[52,53].

Los patrones de difracción de rayos X de catalizadores en polvo dan información acerca de la distancia interplanar a través de la ecuación de Bragg (Ecuación 3.1) ^[54].

$$2d_{100}\sin\theta = n\lambda \quad \dots\text{Ec. 3.1}$$

Donde:

d_{100} = Distancia interplanar (Å)

θ = Es el ángulo entre los planos y la difracción del haz de rayos X

λ = Es la longitud de onda de los rayos x (1.5406 Å)

n = Es el orden de reflexión de Bragg

La muestra se pulverizó en un mortero de ágata y se colocó el material bien compactado en una celda la cual se situó en el portamuestras del instrumento. El equipo utilizado para el análisis tanto de los soportes como de los catalizadores fue un Difractómetro D8 Advance. Los materiales fueron sometidos a un haz de rayos X bajo un ángulo amplio de 20° a 70° en escala 2θ.

3.4.3 Fisisorción de nitrógeno (BET)

Esta técnica se lleva a cabo mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa que no reaccione con el sólido, tal es el caso del nitrógeno. La utilización de un gas para estas mediciones está basada en las propiedades que tienen las moléculas de un gas por ser atraídas por la superficie de cualquier sólido formando una interfase, donde la capa adsorbida puede eliminarse por simple evacuación, este fenómeno describe el proceso de adsorción y constituye el principio del método descrito por Brunauer, Emmet y Teller (BET) ^[55,56].

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción ^[56].

A partir de las isotermas de adsorción, la técnica de fisisorción de nitrógeno permite determinar propiedades texturales de sólidos catalíticos tales como área específica, distribución de diámetro de poro y volumen de poro.

El equipo utilizado para realizar el análisis fue el Quantachrome Autosorb IQ. Se utilizó el método propuesto por Brunauer, Emmet y Teller (BET) para el cálculo de las áreas específicas mientras que para el cálculo del volumen y distribución de tamaño de poro el método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (método BJH) fue el empleado.

Previamente de llevar a cabo la adsorción de nitrógeno (N₂) a una temperatura de nitrógeno líquido (-195 °C), 60 mg de muestra para cada material en estudio fueron desgasificadas (estación de desgasificación) a 300 °C durante 4 horas. Posteriormente la muestra es colocada en la estación de análisis en donde es sumergida en un recipiente con nitrógeno líquido. Luego de haber realizado lo anterior, el análisis da inicio y el programa

arroja una isoterma con los datos generados. La duración del análisis es de 3 a 5 h aproximadamente y este tiempo depende del área específica que la muestra del material en estudio pudiera tener.

La información sobre el análisis de fisisorción de nitrógeno particularmente acerca de los tipos de isotermas e histéresis que pudieran presentar los materiales es mostrada en el anexo B.

3.4.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El principio de funcionamiento de esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada [57].

La técnica consiste en analizar la radiación infrarroja que es absorbida al atravesar esta un compuesto dado, de tal manera que el espectro infrarrojo registra la radiación transmitida frente a la frecuencia de la radiación incidente.

Las muestras se pueden analizar tanto en fase gaseosa como en fase sólida o líquida. Pudiendo en este último caso tratarse de un líquido puro o una disolución. En general, la muestra se soporta entre dos placas de un material transparente a la radiación infrarroja (cloruro sódico o bromuro potásico) que posteriormente se sitúan directamente en la trayectoria del haz de luz.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material, determina los grupos funcionales presentes en los sólidos catalíticos.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas) ^[57].

El equipo que se utilizó para esta prueba fue un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 100. Las muestras se sometieron a un tratamiento de secado a 120 °C durante un periodo de 48 h para eliminar exceso de humedad y después fueron soportadas en pastillas de KBr.

3.4.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD Uv-Vis)

Los espectros UV-vis se obtienen mediante el análisis de la emisión o reflectancia de la radiación ultravioleta visible por una sustancia absorbente. Normalmente los catalizadores son polvos opacos los cuales reflejan la radiación ^[6]. La reflectancia de la muestra (R_{∞}) está definida en la ecuación 3.2:

$$R_{\infty} = \frac{I}{I_0} \quad (0 < R < 1) \quad \dots \text{Ec. 3.2}$$

Donde, I_0 es la intensidad de la radiación antes de atravesar la muestra e I es la intensidad de la radiación después de atravesar la muestra, ésta última siempre es menor a la I_0 . Ahora bien, para una lámina de espesor infinito se determina la cantidad relativa la cual está dada en función de la reflectancia de la muestra y la de la referencia (ver ecuación 3.3)

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty}}{R_{\text{Ref}}} \quad \dots \text{Ec. 3.3}$$

Para relacionar cantidad relativa con los coeficientes de absorción molar y de dispersión, se hace uso de la ecuación de Kubelka-Munk, la cual está definida en la ecuación 3.4:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \dots \text{Ec. 3.4}$$

La ecuación anterior brinda información cualitativa sobre las especies que existen en la muestra al graficar sus valores contra la longitud de onda, así mismo, también se puede obtener información cualitativa de la coordinación (tetraédrica u octaédrica) del metal de transición asignando las señales de absorción ^[58].

La espectroscopía UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas y, además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados. Específicamente se usa para identificar la simetría de las especies de Ni y Mo.

El equipo utilizado para la obtención de los espectros UV-vis fue el espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 900. La muestra analizada fue secada previamente para remover la mayor cantidad posible de humedad en su estructura, posteriormente fue pulverizada, homogeneizada, tamizada y finalmente fue colocada en una celda de cuarzo para iniciar su estudio.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización aplicadas a los materiales en estudio (soportes y catalizadores). En el primer punto se muestran los resultados de los soportes y después de éstos se exponen los resultados de los catalizadores.

4.1 Caracterización de los soportes (γ -Al₂O₃ y CeO₂-Al₂O₃)

4.1.1 Análisis térmicos TGA y DTA

Para este tipo de análisis se utilizaron como muestras los soportes sin calcinar de γ -Al₂O₃ y CeO₂-Al₂O₃ con el fin de estudiar el comportamiento que pudieran tener durante el proceso de su calcinación y verificar que la temperatura usada en la calcinación no involucre algún daño en la estructura de los materiales en estudio.

En la figura 4.1 se muestra los resultados de los análisis TGA y DTA del soporte γ -Al₂O₃ (SA) y se observan dos cambios notables de pérdida de peso, el primero se encuentra en el rango de 75 a 125 °C y es atribuido a la eliminación de alcohol y desorción de agua superficial; el segundo se observa entre 425 a 520 °C y está relacionado con la descomposición de la bohemita a la fase γ -Al₂O₃, lo anterior involucra eliminación de grupos OH [$2\text{AlO}(\text{OH}) \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$] de acuerdo con lo reportado con G. Urretavizcaya y col. ^[59]. También se observa una pérdida total de peso del 22.5 % al elevar la temperatura hasta 600 °C.

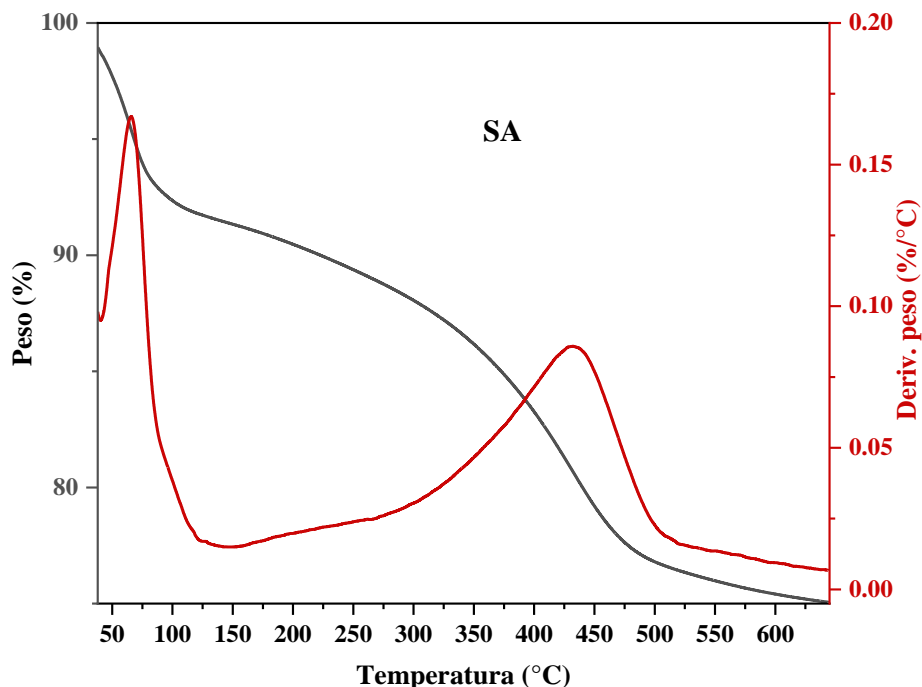


Figura 4. 1 Termograma del soporte SA

En la figura 4.2 se muestra los resultados de los análisis TGA y DTA del soporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SCA) y se observan tres cambios de pérdida de peso, el primero se encuentra en aproximadamente a una temperatura de $127\text{ }^\circ\text{C}$ y es atribuido a la desorción de agua unida físicamente y al solvente residual (alcohol); el segundo se observa a 127 a $327\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente y está relacionado a la desorción de agua unida químicamente y a moléculas orgánicas entre las capas intermedias. La tercera pérdida de peso se observa entre 327 a $507\text{ }^\circ\text{C}$ y es debida a la dehidroxilación causada por la descomposición de la fase pseudobohemita a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [60].

Se observa una pérdida total de peso de aproximadamente del 16% al elevar la temperatura hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$. A.P. Ferreira y col. [60] mencionan que la pérdida de peso aumenta por el incremento del contenido de cerio en los xerogeles. Por tanto, para contenidos pequeños de CeO_2 en el material existe una disminución de contenido de agua en las intercapas provocando menores pérdidas de peso.

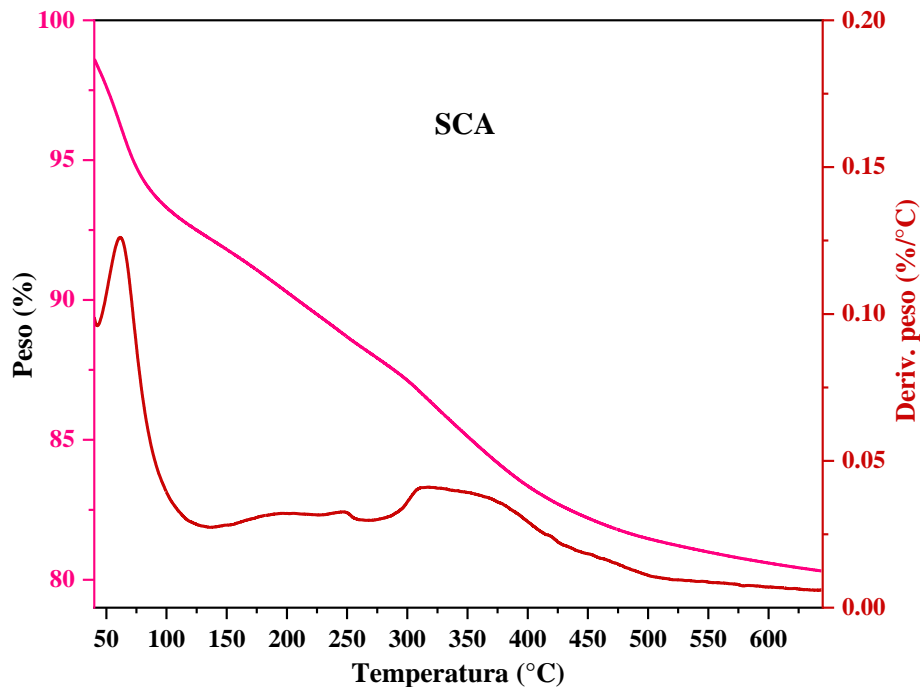


Figura 4. 2 Termograma del soporte SCA

Comparando la figura 4.1 y 4.2, se puede observar que en la figura 4.2 la pérdida de peso es menor que en la figura 4.1 esto puede ser atribuido a la presencia de cargas pequeñas de CeO_2 el cual evita que existan grandes cantidades de pérdidas de peso en el soporte. De acuerdo con los resultados anteriores, la técnica de análisis térmicos contribuyó a verificar que la temperatura de calcinación para los soportes es la adecuada y que esta temperatura no afecta en la modificación de la estructura de los materiales.

4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Mediante DRX se determinó la simetría y estructura de los soportes calcinados SA y SCA. Este análisis se llevó a cabo a ángulo amplio $20 < 2\theta < 70$ (WAXS, por sus siglas en inglés de Wide Angle X-Ray Scattering). En la figura 4.3 se muestra el difractograma del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SA) sintetizada por el método sol-gel mostrando los picos característicos de los planos $d_{[222]}$, $d_{[400]}$ y $d_{[440]}$ a 39° , 47° y 67° respectivamente, en escala 2θ , correspondiente a la estructura cúbica centrada en caras de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo con la

tarjeta JCPDS No. 43-1308 ^[61]. Lo anterior demuestra que el material sintetizado corresponde a γ - Al_2O_3 .

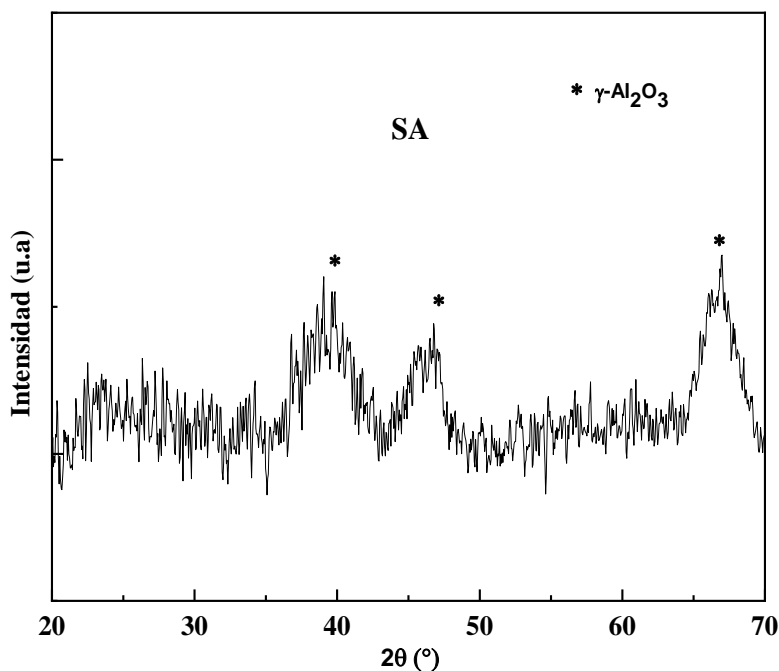


Figura 4. 3 Difractograma del soporte SA

En la figura 4.4 se muestra el difractograma del soporte CeO_2 - Al_2O_3 (SCA) en el cual, de igual manera que en la figura anterior, se observan los picos característicos de γ - Al_2O_3 . La reflexión [1 1 1] de la estructura cúbica de tipo fluorita (CeO_2) comienza a discernirse en 28.6° lo que indica alguna oxidación de Ce_2O_3 a CeO_2 . A.P. Ferreira y col. ^[60] mencionan que las especies de óxido de cerio pequeñas bien dispersadas sobre la alúmina interactúan fuertemente con la superficie del soporte para formar CeO_{2-x} no estequiométrico favoreciendo la formación de CeAlO_3 .

Comparando la figura 4.4 con la 4.3, debido al efecto que produce la presencia de pequeñas cargas de CeO_2 en el material en estudio, se aprecia un aumento en la intensidad del pico característico de la alúmina localizado a 47° del plano $d_{[400]}$, debido al empalme de éste con el pico característico que corresponde al CeO_2 ubicado a 47.5° del plano $d_{[220]}$ de

acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 34-0394. Lo anterior indica la presencia de CeO_2 en el soporte SCA.

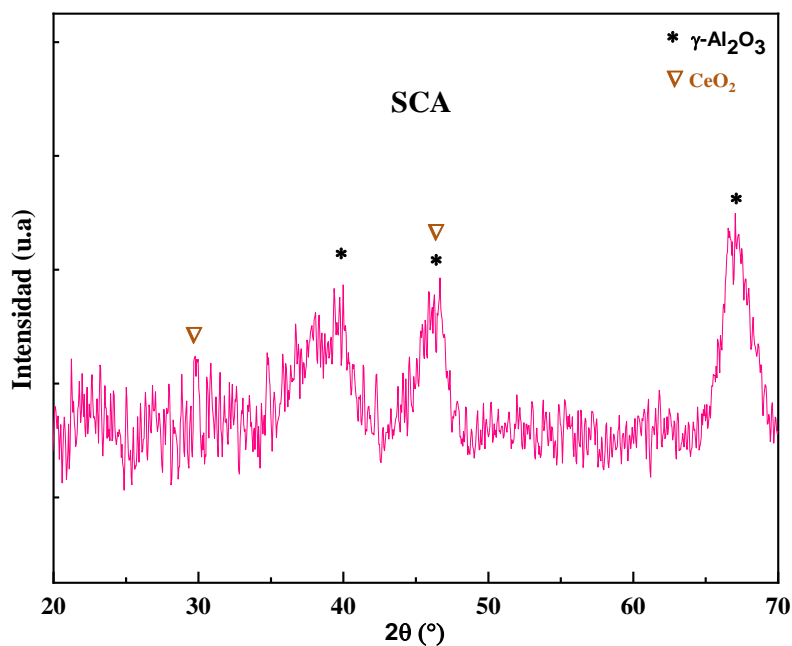


Figura 4. 4 Difractograma del soporte SCA

Las distancias interplanares para cada uno de los soportes analizados se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Distancias interplanares de los soportes analizados

Soportes	Plano	Distancia interplanar (Å)
SA	(2 2 2)	1.22
	(4 0 0)	1.05
	(4 4 0)	0.84
SCA	(1 1 1)	1.61
	(2 2 0)	1.04

4.1.3 Fisisorción de nitrógeno (BET)

Mediante la técnica de caracterización de fisisorción de nitrógeno fueron obtenidas las propiedades texturales del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SA). En la figura 4.5 se muestra las isotermas de adsorción-desorción del soporte SA, las cuales fueron del tipo V con una histéresis H1 indicando que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida corresponde a un material mesoporoso con poros cilíndricos definidos. Lo anterior concuerda con los resultados reportados por R. Silva-Rodrigo y col. ^[5].

En la figura 4.6 se muestra la distribución del diámetro de poro del soporte SA la cual fue uniforme con un comportamiento monomodal lo cual sugiere que existe un solo tipo de poro y corresponde a mesoporos debido a que el valor del diámetro de poro fue de 124 Å y se encuentra dentro del intervalo de 20-500 Å según la IUPAC. Esto indica que el material es de estructura homogénea lo cual concuerda con K. Martínez-Juárez y col. ^[37]. Lo anterior favorecerá una impregnación de Ni y Mo más ordenada. Las propiedades estructurales del soporte SA se muestran en la tabla 4.2

Tabla 4.2 Propiedades texturales de soportes

Soportes	As (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
SA	294	1.13	124

Donde:

As: Área superficial (m²/g)

Vp: Volumen de poro (cm³/g)

Dp: Diámetro de poro (Å)

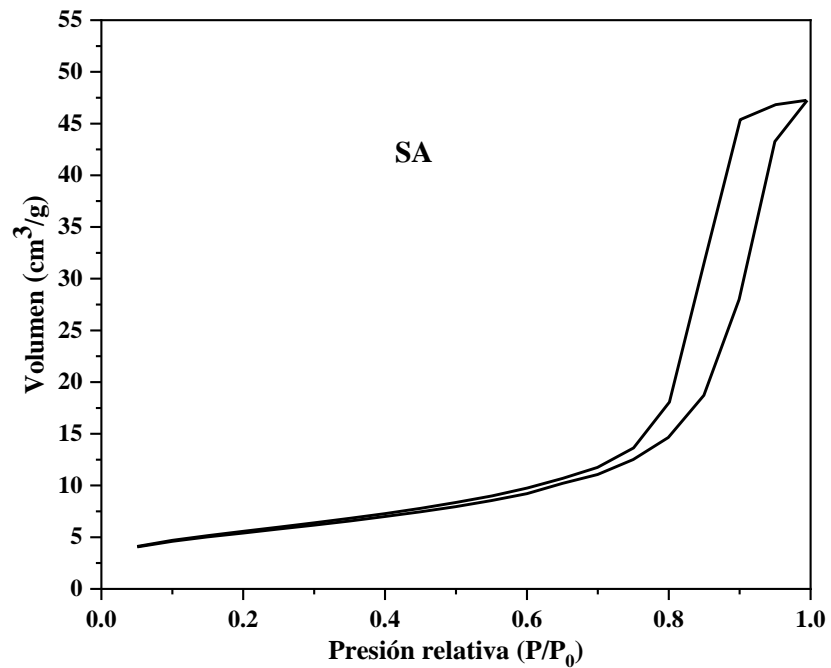


Figura 4. 5 Isotherma de adsorción-desorción del soporte SA

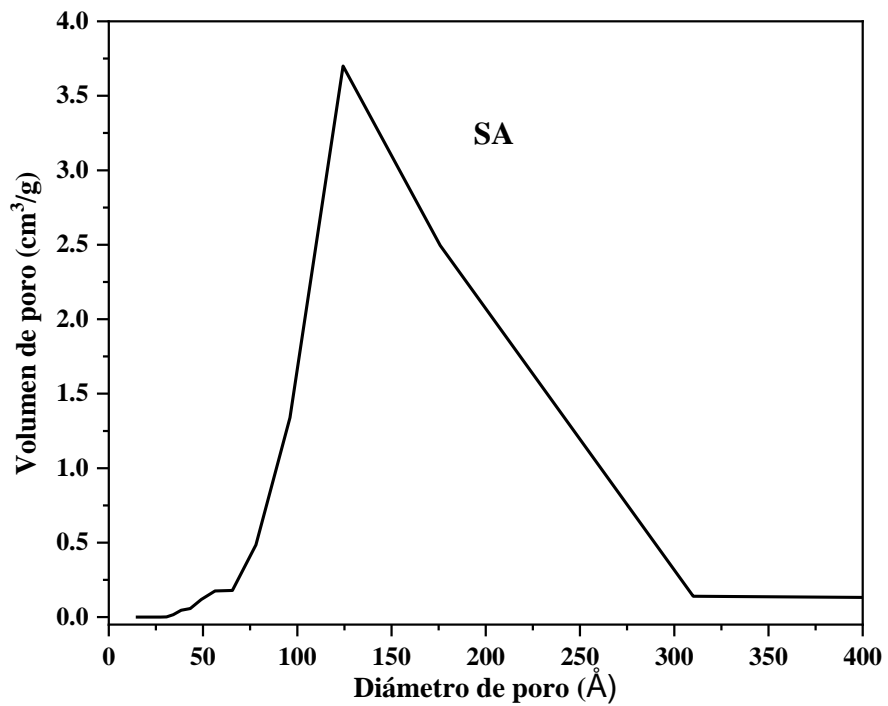


Figura 4. 6 Distribución de diámetro de poro del soporte SA

4.1.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica fue llevada a cabo para identificar los grupos funcionales que se encuentran contenidos en los soportes calcinados y para saber si todo el material orgánico fue desalojado de los mismos. La humedad contenida en los soportes calcinados es un aspecto relevante al analizar la región vibracional de tensión OH del espectro, por lo que los materiales fueron sometidos térmicamente a 120 °C por 48 h con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de humedad que tuvieran previamente al análisis FTIR.

En la figura 4.7 se muestra el espectro FTIR del soporte SA en el cual se muestra una banda amplia a 3477 cm^{-1} producida por las vibraciones de tensión de los iones OH del agua residual mientras que su vibración de flexión generó una banda a 1635 cm^{-1} . Así mismo se muestran dos pequeñas bandas a 2969 y 2929 cm^{-1} debido a vibraciones asimétricas de flexión de uniones C-H en grupos butoxi no condensado y finalmente se observa una pequeña banda localizada a 1071 cm^{-1} generada por uniones Al-O, lo anterior concuerda con lo reportado en A. Vázquez y col. ^[62].

Las bandas producidas a 1578, 1463 y 1385 cm^{-1} son obtenidas debido a vibraciones de tensión de grupos Al-OH mientras que su vibración asimétrica por flexión se muestra a 1260 cm^{-1} ^[16]. En el espectro SA también se observa un patrón amplio con bandas sin resolver extendiéndose de 450 a 950 cm^{-1} aproximadamente. Este patrón es típico de una estructura cristalográfica compleja.

Las bandas localizadas a 566 y 615 cm^{-1} corresponden a vibraciones de tensión de AlO_6 mientras que aquellas a 775 y 828 cm^{-1} pueden ser atribuidas a vibraciones de tensión AlO_4 según lo reportado por Amin Bazyari y col. ^[42]. En la tabla 4.3 se muestran los grupos funcionales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ identificados en el espectro de la figura 4.7.

Tabla 4.3 Grupos funcionales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada	
Grupo funcional	ν (cm^{-1})
O-H	3477
C-H	2969
C-H	2929
O-H	1635
Al-OH	1578
Al-OH	1463
Al-OH	1385
Al-OH	1260
Al-O	1071

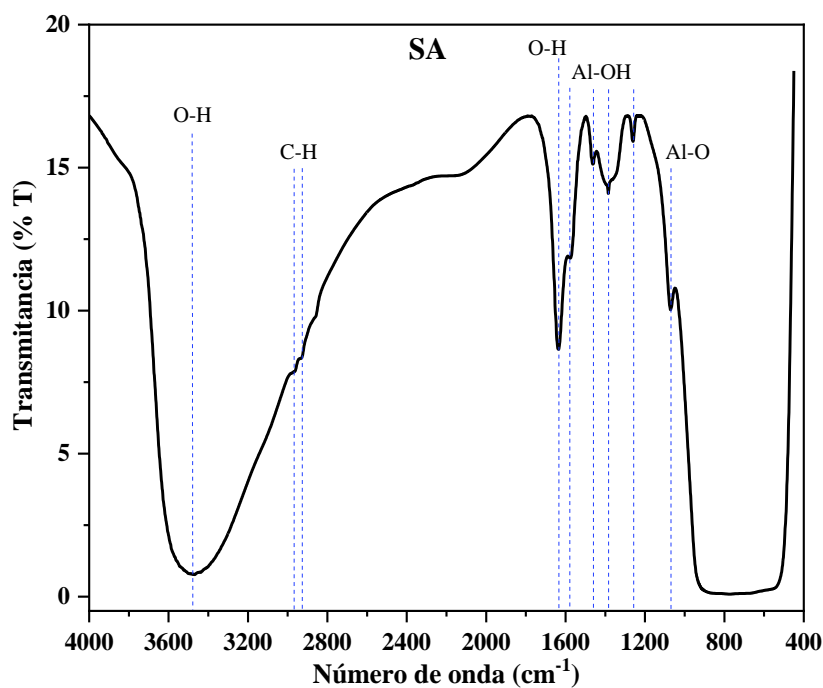


Figura 4. 7 Espectro infrarrojo del soporte SA

El espectro infrarrojo del soporte SCA de la figura 4.8 muestra una banda amplia a 3486 cm^{-1} producida por las vibraciones de tensión de los iones OH del agua residual

mientras que su vibración de flexión generó una banda a 1639 cm^{-1} . Vibraciones asimétricas de flexión de uniones C-H de grupos butoxi no condensado son observadas en dos pequeñas bandas a 2977 y 2934 cm^{-1} de acuerdo con A. Vázquez y col. ^[62]. También se producen bandas a 1463 , 1385 y 1260 cm^{-1} en donde las dos primeras son atribuidas a vibraciones de tensión y la última a vibración asimétrica por flexión de grupos Al-OH.

En la región entre $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ las bandas de cerio correspondientes a Ce-O-Al y Ce-O no pueden asociarse porque se traslapan con las bandas anchas de AlO_4 y AlO_6 ubicadas a 798 y 620 cm^{-1} respectivamente. En la tabla 4.4 se muestran los grupos funcionales de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ identificados en el espectro de la figura 4.8.

Tabla 4.4 Grupos funcionales de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

CeO₂-Al₂O₃ calcinado	
Grupo funcional	ν (cm⁻¹)
O-H	3486
C-H	2977
C-H	2934
O-H	1639
Al-OH	1463
Al-OH	1385
Al-OH	1260
AlO ₄	798
AlO ₆	620

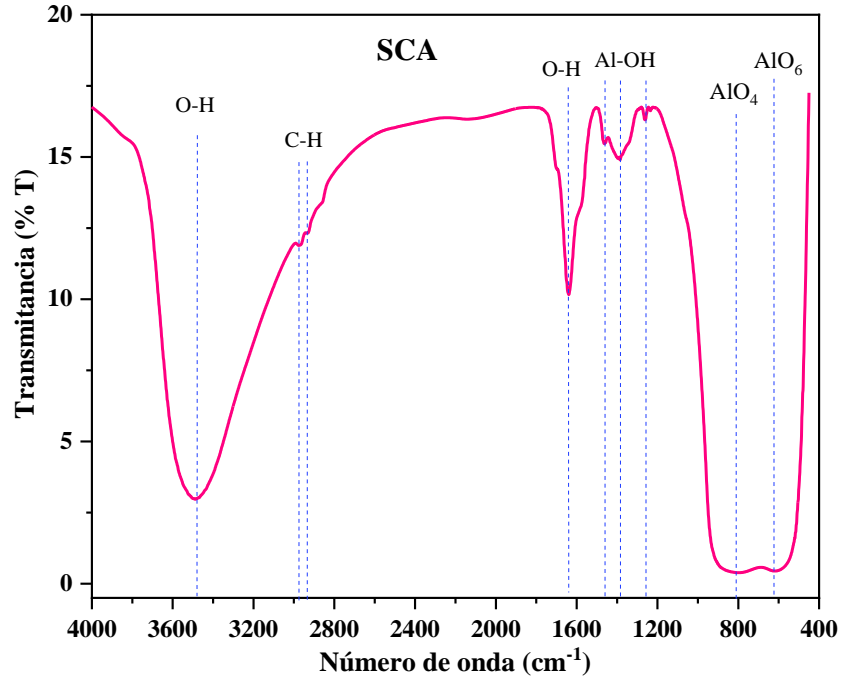


Figura 4. 8 Espectro infrarrojo del soporte SCA

4.1.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD Uv-Vis)

Los Espectros de Reflectancia Difusa de Uv-Vis (ERD Uv-Vis) de los soportes calcinados SA y SCA mostrados en la figura 4.9 fueron obtenidos en la región de 200 – 1000 nm. En dicha figura se observa que en el espectro del soporte SA no existen señales significantes, es decir, no se muestran formaciones de bandas ya que es bien conocido que la alúmina no da lugar a ninguna absorción, en la región de longitud de onda de 200-2200 nm del espectro, excepto las bandas ubicadas cerca de 1400 y 1900 nm, que son transiciones vibracionales de grupos hidroxilo en la superficie de acuerdo con lo reportado por Jorge Ramírez y col. [64].

El espectro correspondiente al soporte calcinado SCA observado en la figura 4.9, el soporte presenta una banda intensa con un máximo a 302 nm, la cual puede asociarse a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$. Adicionalmente, la presencia de menores contribuciones desde 250 nm, no pueden descartarse y pueden relacionarse a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$ [65].

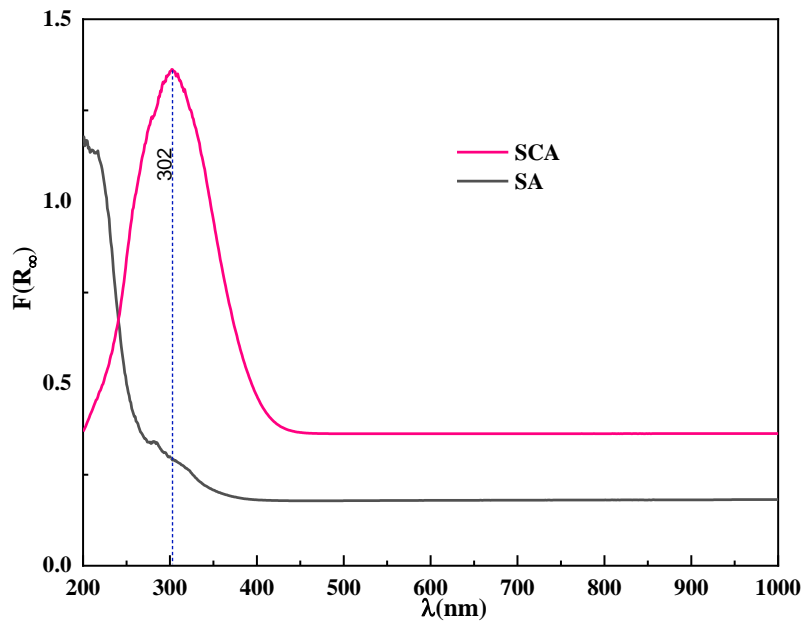


Figura 4. 9 Espectro Uv-Vis de los soportes SA y SCA

4.2 Caracterización de los catalizadores

4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La Difracción de rayos X se utilizó para verificar la formación de los óxidos metálicos de las fases activas depositadas mediante los picos característicos que se muestran en los difractogramas de los catalizadores. Lo anterior se llevó a cabo a ángulo amplio $20 < 2\theta < 70$ (WAXS, por sus siglas en inglés de Wide Angle X-Ray Scattering).

En la figura 4.10 se muestran los difractogramas a ángulo amplio de los catalizadores N/A y N/A-E. En el difractograma del catalizador N/A señala la presencia de gamma alúmina debido a se observan picos característicos de los planos $d[222]$, $d[400]$ y $d[440]$ a 39° , 47° y 67° respectivamente, en escala 2θ , correspondiente a la estructura cúbica centrada en caras de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 43-1308 reportado en Thanh Khoa Phung y col. ^[61].

Así mismo en el difractograma del catalizador N/A-E se muestran los picos característicos de los planos $d[220]$, $d[222]$ y $d[440]$ a 30° , 39° y 67° respectivamente, en escala 2θ , correspondiente a la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ corroborándose la presencia de éste en el material.

En el catalizador N/A se muestran dos picos a 37° y 43° , en escala 2θ , ubicados en los planos $d_{[111]}$ y $d_{[200]}$ respectivamente correspondientes a la estructura cúbica centrada en cara de NiO de acuerdo con tarjeta JCPDS No. 71-1179 [39,67,69]. Estos picos observados a 37° y 43° en el catalizador N/A no son percibidos en el difractograma del catalizador N/A-E esto es atribuido a la presencia del EDTA el cual mejora el grado de adsorción de iones metálicos indicando que el agente quelante promueve la dispersión de la fase activa sobre el soporte. Se observa que las intensidades de los picos característicos de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ubicados en los planos $d_{[400]}$ y $d_{[440]}$ del material N/A-E disminuyen con respecto a los del catalizador N/A, es decir, presentan señales de intensidad débil, esto puede ser atribuido a la baja presencia de fases cristalinas segregadas de óxido de aluminio [39].

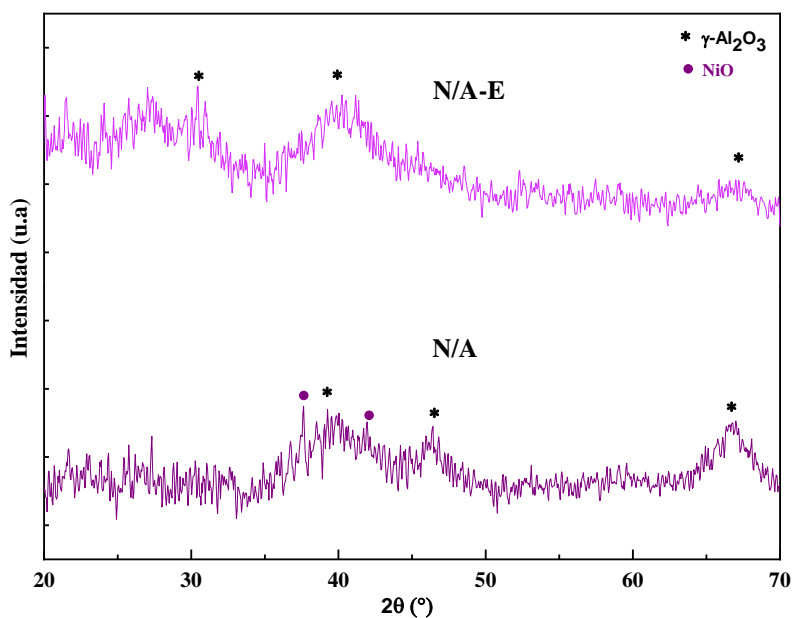


Figura 4. 10 Difractograma de los catalizadores N/A y N/A-E

En la Figura 4.11 se muestran los difractogramas a ángulo amplio de los catalizadores M/A y M/A-E. Éstos difractogramas muestran señales correspondientes a la estructura cúbica centrada en caras de la fase γ -Al₂O₃ de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 43-1308 [61] ubicadas en los planos d_[222], d_[400] y d_[440] a 39°, 47° y 67° respectivamente, en escala 2 θ , para el catalizador M/A y para el catalizador M/A-E en los planos d_[222], d_[440] a 39° y 67° respectivamente, en escala 2 θ .

Igual que en el catalizador M/A, en el difractograma del catalizador M/A-E se aprecia un pequeño pico característico del plano d_[110] a 23°, en escala 2 θ , correspondiente a la fase ortorrómbica de MoO₃ de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 05-0508 [34] indicativo de que hubo poca dispersión de la fase activa sobre el soporte. Las intensidades de los picos característicos de la fase γ -Al₂O₃ ubicados en los planos d_[400] y d_[440] del material M/A-E disminuyen con respecto a los del catalizador M/A, es decir, presentan señales de intensidad débil, esto puede ser atribuido a la baja presencia de fases cristalinas segregadas de óxido de aluminio [39].

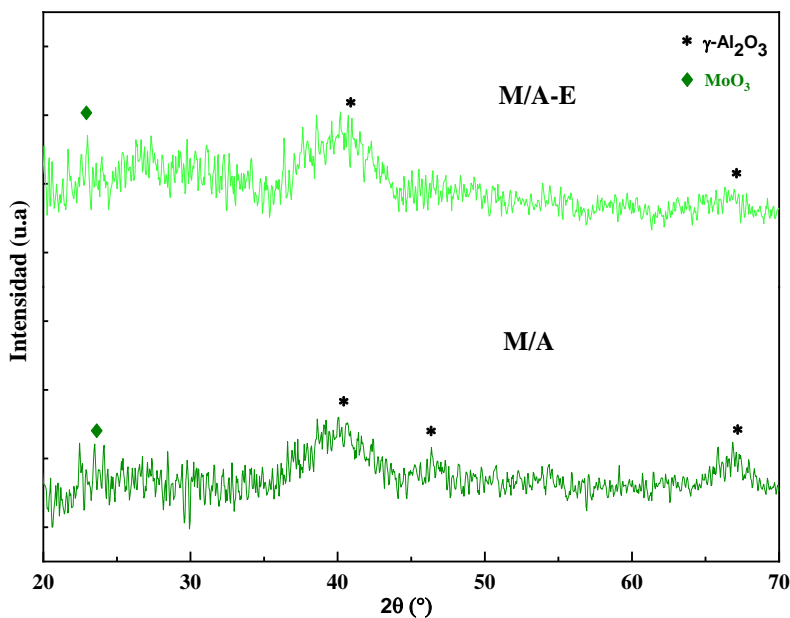


Figura 4. 11 Difractograma de los catalizadores M/A y M/A-E

En la Figura 4.12 se muestran los difractogramas a ángulo amplio de los catalizadores NM/A y NM/A-E. Los dos difractogramas de los catalizadores muestran los picos característicos de los planos $d_{[222]}$, $d_{[400]}$ y $d_{[440]}$ a 39° , 47° y 67° respectivamente, en escala 2θ , correspondiente a la estructura cúbica centrada en caras de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 43-1308 y coincidiendo con lo reportado en Thanh Khoa Phung y col. [61].

En el difractograma del catalizador NM/A, se observa un pico el cual está ubicado a 37° , en escala 2θ , del plano $d_{[111]}$, correspondiente a la estructura centrada en cara de NiO de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 71-1179 [39,67,69]. De igual manera se aprecia un pico a 23° , en escala 2θ , del plano $d_{[110]}$, correspondiente a la fase ortorrómbica de MoO_3 de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 05-0508 [34]. Los picos observados en el catalizador NM/A correspondientes a las estructuras NiO y MoO_3 , no se aprecian en el espectro del catalizador NM/A-E podría ser atribuido a la presencia del EDTA el cual mejora el grado de adsorción de iones metálicos indicando que el agente quelante promueve la dispersión de la fase activa sobre el soporte.

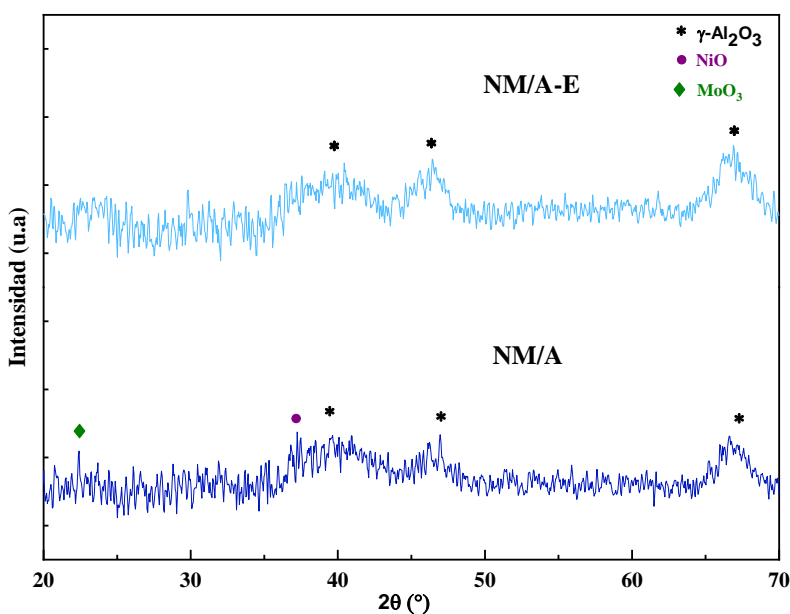


Figura 4. 12 Difractograma de los catalizadores NM/A y NM/A-E

En la figura 4.13 se muestran los difractogramas a ángulo amplio de los catalizadores N/CA y N/CA-E. Al igual con lo reportado en Thanh Khoa Phung y col. ^[61], en ambos difractogramas de los catalizadores muestran los picos característicos de los planos $d_{[222]}$, $d_{[400]}$ y $d_{[440]}$ a 39° , 47° y 67° respectivamente, en escala 2θ , correspondiente a la estructura cúbica centrada en caras de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 43-1308.

En el catalizador N/CA, además de aparecer los picos característicos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se aprecia también una señal en el plano $d_{[111]}$ a 28.6° , en escala 2θ , correspondiente a la estructura de CeO_2 , de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 34-0394 ^[60,63], corroborando la presencia de éste en el material de análisis.

En el catalizador N/CA-E no se muestran picos característicos de la estructura de NiO podría ser atribuido a la presencia del EDTA. Lo anterior puede ser indicativo de una buena dispersión del óxido metálico depositado en el soporte ^[70].

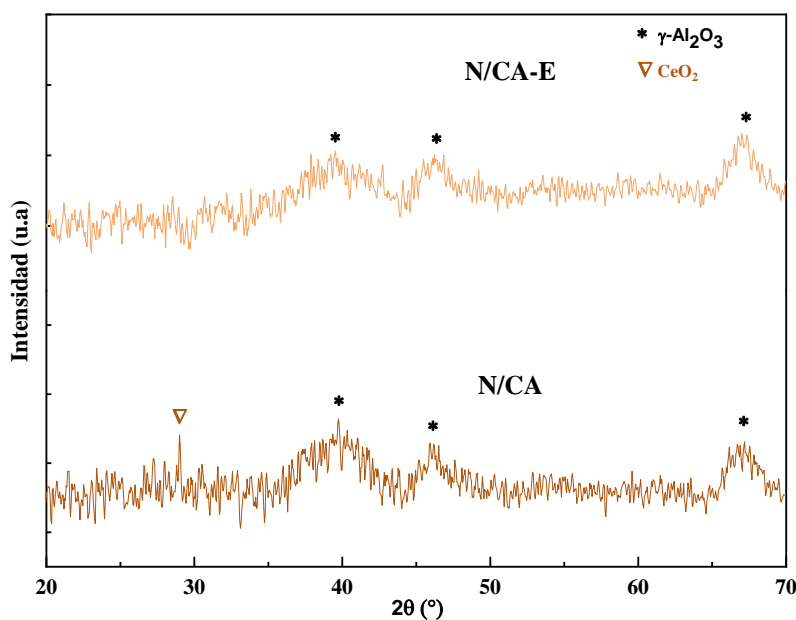


Figura 4. 13 Difractograma de los catalizadores N/CA y N/CA-E

En la figura 4.14 se muestran los difractogramas a ángulo amplio de los catalizadores M/CA y M/CA-E. En los dos difractogramas de los catalizadores muestran los picos característicos de los planos $d_{[222]}$, $d_{[400]}$ y $d_{[440]}$ a 39° , 47° y 67° respectivamente, en escala 2θ , correspondiente a la estructura cúbica centrada en caras de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 43-1308 [61].

En el catalizador M/CA, además de aparecer los picos característicos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se aprecia también una señal en el plano $d_{[021]}$ a 27.5° , en escala 2θ , correspondiente a la fase ortorrómbica de MoO_3 de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 05-0508 [34], corroborando la presencia de éste en el material de análisis.

En el catalizador M/CA-E no se muestran picos característicos de la estructura de MoO_3 lo cual puede ser indicativo de una buena dispersión del óxido metálico depositado en el soporte [70].

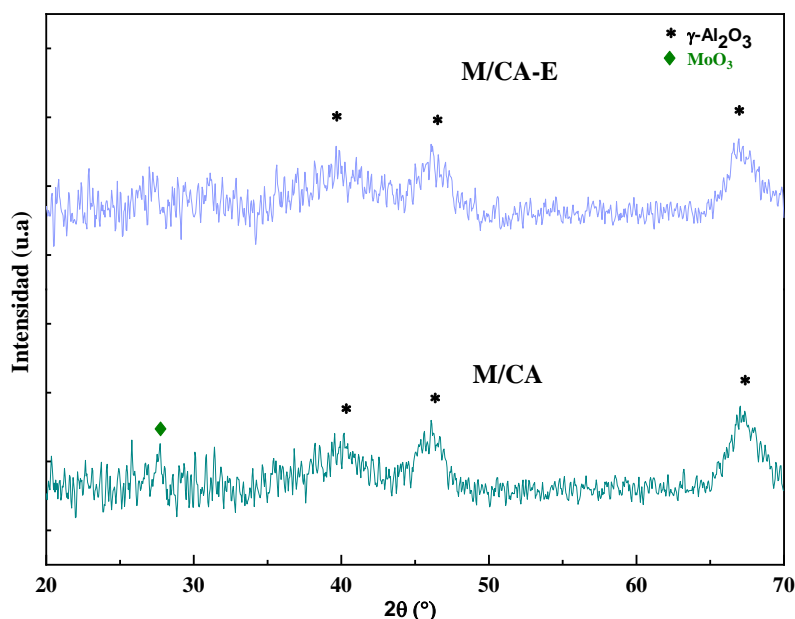


Figura 4. 14 Difractograma de los catalizadores M/CA y M/CA-E

En la Figura 4.15 se muestran los difractogramas a ángulo amplio de los catalizadores NM/CA y NM/CA-E. Los dos difractogramas de los catalizadores muestran los picos característicos de los planos $d_{[222]}$, $d_{[400]}$ y $d_{[440]}$ a 39° , 47° y 67° respectivamente, en escala 2θ , correspondiente a la estructura cúbica centrada en caras de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 43-1308 [61].

Tanto en el espectro del catalizador NM/CA como del NM/CA-E no se observan reflexiones correspondientes a las estructuras NiO y MoO₃, indicativo de una buena dispersión de los óxidos metálicos sobre el soporte.

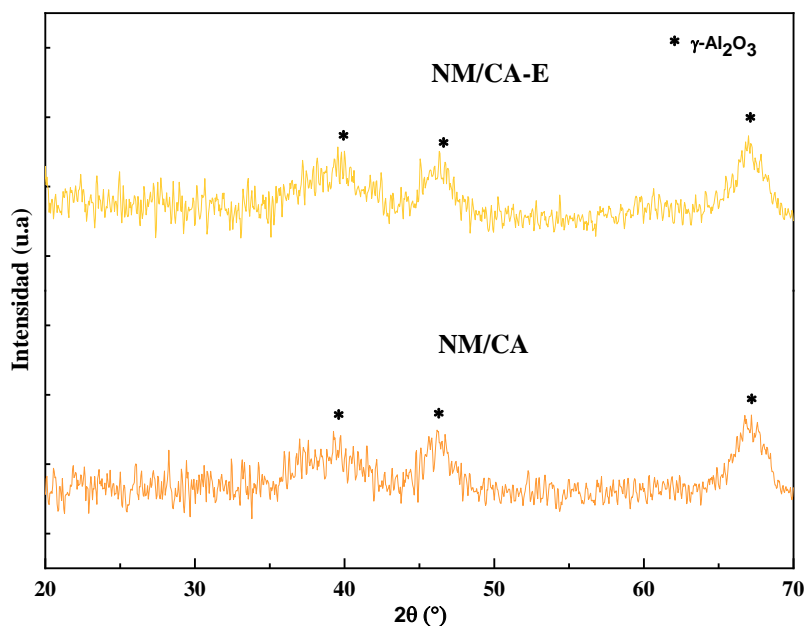


Figura 4. 15 Difractograma de los catalizadores NM/CA y NM/CA-E

4.2.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los catalizadores calcinados fueron sometidos térmicamente a 120°C por 48 h con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de humedad que tuvieran previamente al análisis FTIR.

El espectro infrarrojo de los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestra en la figura 4.16 observándose una banda amplia a 3490 cm^{-1} producida por las vibraciones de tensión de los iones OH del agua residual mientras que su vibración de flexión generó una banda a 1638 cm^{-1} . Se aprecian bandas producidas a 1570 , 1473 y 1395 cm^{-1} son obtenidas debido a vibraciones de tensión de grupos Al-OH mientras que su vibración asimétrica por flexión se muestra a 1262 cm^{-1} según lo reportado por A. Boumaza y col. ^[16].

En la región de la huella dactilar también se observa un patrón amplio con bandas sin resolver extendiéndose de 450 a 950 cm^{-1} aproximadamente. De acuerdo con A. Boumaza y col. ^[16] este patrón es típico de una estructura cristalográfica compleja.

En la tabla 4.5 se muestran los grupos funcionales de los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ identificados en los espectros de la figura 4.16. En esta figura se observa una banda atribuida de vibraciones de tensión AlO_6 a 631 cm^{-1} y la banda que aparece a 823 cm^{-1} es atribuida a vibraciones de tensión AlO_4 abarcando el rango de energía más bajo ^[16].

Tabla 4.5 Grupos funcionales de los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Catalizadores	
Grupo funcional	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
O-H	3490
O-H	1638
Al-OH	1570
Al-OH	1473
Al-OH	1395
Al-OH	1262
AlO_6	631
AlO_4	823

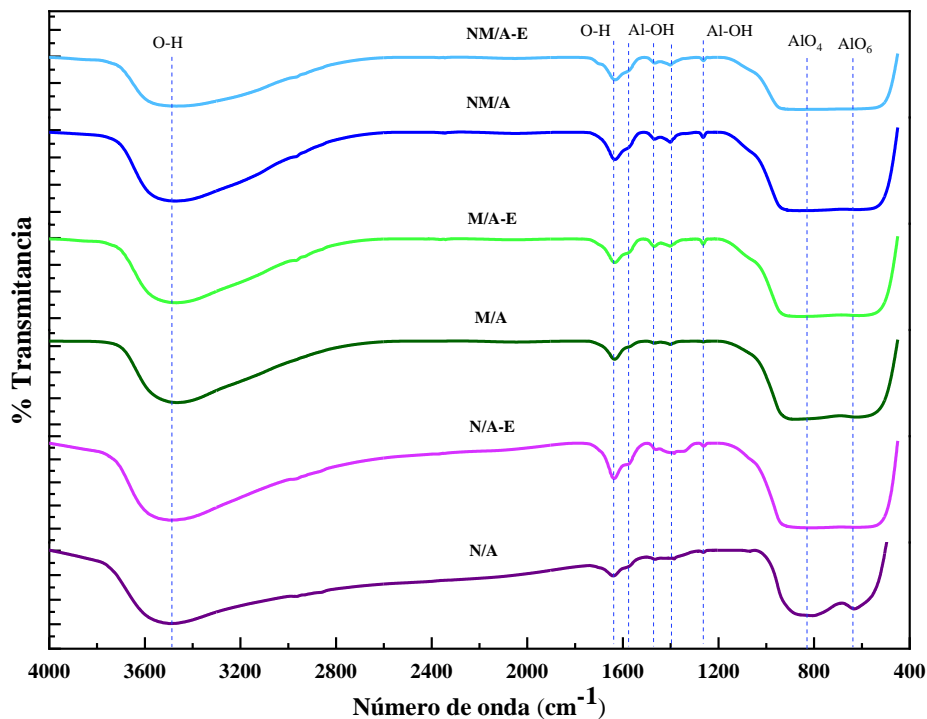


Figura 4. 16 Espectro infrarrojo de los catalizadores soportados en γ - Al_2O_3

El espectro infrarrojo de los catalizadores soportados en CeO_2 - Al_2O_3 se muestra en la figura 4.17 observándose una banda amplia a 3487 cm^{-1} producida por las vibraciones de tensión de los iones OH del agua residual mientras que su vibración de flexión generó una banda a 1639 cm^{-1} . También se producen bandas a 1570 , 1469 , 1398 y 1263 cm^{-1} en donde las tres primeras son atribuidas a vibraciones de tensión y la última a su vibración asimétrica por flexión de grupos Al-OH respectivamente.

En la región de frecuencia más baja entre 900 - 400 cm^{-1} se observan bandas a 823 y 631 cm^{-1} atribuidas a bandas de AlO_4 y AlO_6 respectivamente. Estas bandas impiden la asociación de bandas de cerio correspondientes a Ce-O-Al y Ce-O.

En la tabla 4.6 se muestran los grupos funcionales de los catalizadores soportados en CeO_2 - Al_2O_3 identificados en los espectros de la figura 4.17.

Tabla 4.6 Grupos funcionales de los catalizadores soportados en CeO₂-Al₂O₃

Catalizadores	
Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
O-H	3487
O-H	1639
Al-OH	1570
Al-OH	1469
Al-OH	1398
Al-OH	1263
AlO ₆	631
AlO ₄	823

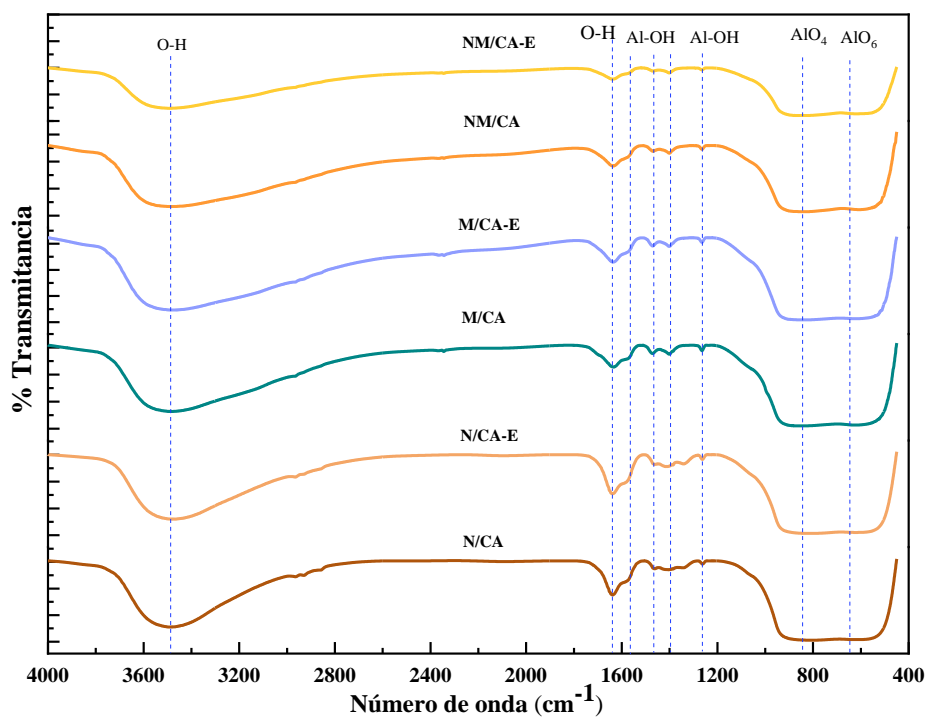
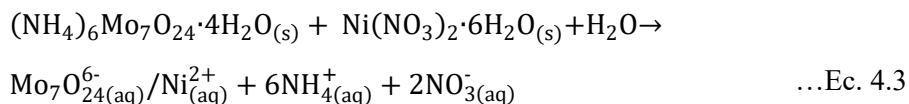
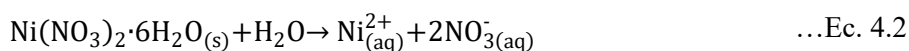
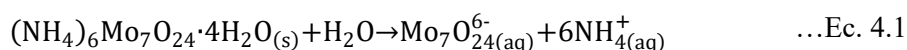


Figura 4. 17 Espectro infrarrojo de los catalizadores soportados en CeO₂-Al₂O₃

4.2.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD Uv-Vis)

Los espectros de reflectancia difusa de Uv-Visible (ERD Uv-Vis) de los catalizadores calcinados fueron obtenidos en la región de 200-1000 nm. La espectroscopia es útil para confirmar la adsorción de las soluciones acuosas de Nitrato de níquel, y Molibdato de amonio. Estos espectros son muy sensibles a la coordinación Ni y Mo y su remplazo de agua por otros ligantes (formación de complejos) para ser claramente distinguidos [68].

La presencia de especies de Mo y Ni en una solución de impregnación puede ser predicha a partir de diagramas de zonas de predominio. Estos diagramas representan concentraciones acuosas de oxo-especies de Ni^{2+} o Mo^{6+} como una función de solución a cierto pH. Referente a lo anterior, los diagramas de Mo^{6+} y Ni^{2+} muestran que una solución a pH 7, contiene iones del tipo $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}(\text{aq})$ y $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$ respectivamente. Estos diagramas sugieren que disoluciones a pH 7 conducirían a soluciones de impregnación conteniendo combinaciones de $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}(\text{aq})$. Sin embargo, estos diagramas de zonas de predominio son generalmente obtenidas usando soluciones electrolíticas, como por ejemplo NaCl, K_2SO_4 , NaNO_3 , como electrolitos de soporte [66]. La disolución de las sales de Nitrato de níquel y Molibdato de amonio en agua desionizada sin un electrolito de soporte debería de favorecer la interacción $\text{Ni}^{2+}/\text{Mo}^{6+}$:



Además, a pH 7, Ni puede presentar ambas simetrías locales, la tetraédrica $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ y octaédrica $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$. Por tanto, la solución de impregnación a pH 7 podría contener una combinación de especies de $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]/[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]/[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}(\text{aq})]$ de acuerdo con lo reportado con A. López-Benítez y col. [66].

En los espectros de Reflectancia Difusa Uv-Vis (ERD Uv-Vis) el níquel puede presentarse en complejos octaédricos y tetraédricos en la región entre 300 – 1100 nm donde se puede determinar la simetría local para los iones de níquel tanto en su forma tetraédrica como octaédrica ^[71]. Las bandas de absorción observadas en la región entre 205-375 nm están relacionadas a las transferencias de cargas de NiO, más específicamente a transferencias de carga de especies octaédricas de Ni²⁺ ^[65].

Los espectros Uv-Vis de los catalizadores monometálicos N/A y N/A-E son mostrados en la figura 4.18. En el espectro del material N/A, se aprecian bandas de absorción a 207, 254 y 273 nm y para el espectro del material N/A-E, se muestra dos bandas de absorción estrechas a 219 y 268 nm, estas bandas antes mencionadas son debido a la transición de nitratos y atribuidas a una coordinación de iones Ni²⁺ octaédrica (Ni²⁺6O²⁻) (Oh) de acuerdo con lo reportado por Luciene P.R. Profeti y col. ^[65].

En el catalizador N/A además de las bandas antes mencionadas, presenta tres bandas de absorción, una banda pequeña a 314 nm y dos bandas amplias a 411 y 637 nm, la dos primeras son debidas a transiciones electrónicas atribuidas a especies de níquel con simetría octaédrica (Ni²⁺6O²⁻) (Oh) acomplejada con moléculas de agua como ligantes; la tercer banda es provocada por especies de níquel en su forma octaédrica (Ni²⁺6O²⁻) (Oh) coordinada con agua. La banda alrededor de 400 nm está asociada a interacciones entre el metal y el soporte y puede relacionarse con la formación de la espinela Ni-Al₂O₃ de acuerdo con A. López-Benítez y col. ^[66]. Se observa que la adición del EDTA en el catalizador N/A-E favoreció la dispersión de las especies metálicas sobre el soporte ya que no se muestran bandas en el rango de 900-400 cm⁻¹ como en el caso del catalizador N/A.

Una simetría tetraédrica del Ni²⁺ puede estar asociada a una gran interacción del Ni-soporte, consecuentemente estas especies de Ni²⁺ son difíciles de sulfurar y ocasionan una disminución en la actividad ^[39].

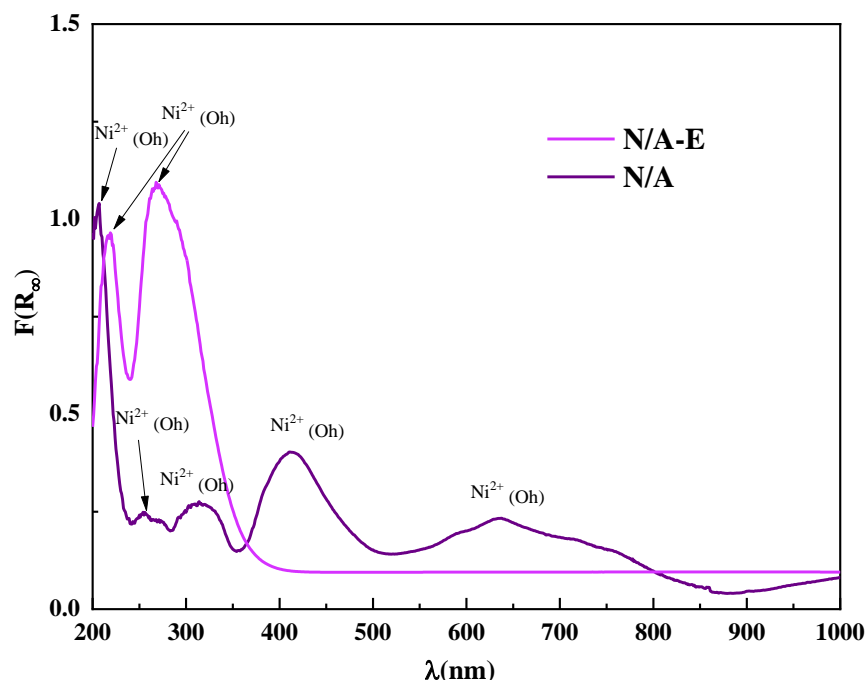


Figura 4. 18 Espectro Uv-Vis de los catalizadores N/A y N/A-E

Las bandas de adsorción correspondientes a la carga de transferencia de las especies de óxido de Molibdeno se pueden observar en la región de 200-400 nm con simetrías tetraédrica (260-280 nm) y octaédrica (300-320 nm) [72].

En la figura 4.19 se muestran los espectros Uv-Vis de los catalizadores monometálicos M/A y M/A-E. En particular, el espectro M/A muestra tres bandas de absorción, la primera localizada a 420 nm atribuida a la especie de Mo con simetría octaédrica (Oh). La segunda y tercer banda se observan a 634 y 767 nm respectivamente, estas bandas pueden ser el resultado de la formación de $Al_2(MoO_4)_3$ y/o al decrecimiento del tamaño de los grupos de MoO_3 teniendo a especies de Mo en una coordinación octaédrica según lo reportado por Tatiana Klimova y col. [47]. Por lo que se observa que la adición del EDTA mejora las propiedades del catalizador M/A-E favoreciendo la dispersión del metal evitando una interacción fuerte entre el mismo y el soporte.

En el espectro del catalizador M/A-E se observan dos bandas de absorción a 218 y 270 nm asignadas a especies de molibdeno con simetría tetraédrica (Td).

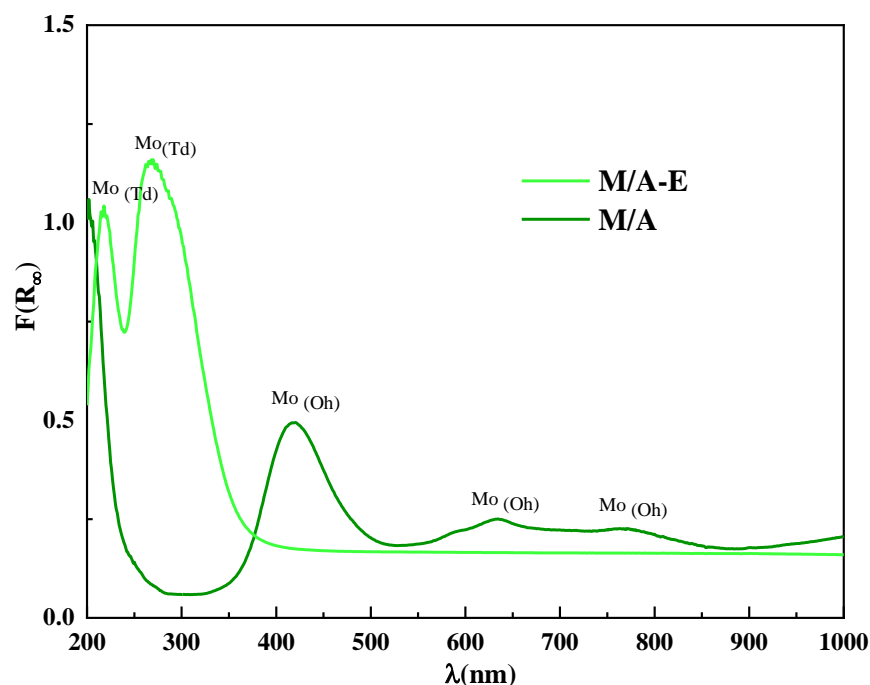


Figura 4. 19 Espectro Uv-Vis de los catalizadores M/A y M/A-E

R. Silva-Rodrigo y col. ^[5] mencionan que el enlace Mo=O referente al molibdeno tetraédrico y el enlace Mo-O-Mo de especie octaédrica exhiben una adsorción electrónica a 220-250 nm y 320 nm, respectivamente.

Los espectros Uv-Vis de los catalizadores bimetalicos NM/A y NM/A-E son mostrados en la figura 4.20. En el espectro del catalizador NM/A se observan dos bandas de absorción a 219 y 266 nm las cuales son debidas a especies de níquel con simetría octaédrica Ni(Oh) y a especies de Mo en su forma tetraédrica Mo(Td) respectivamente.

De la misma manera, el catalizador NM/A-E muestra dos bandas a 218 y 258 nm, la primer banda es debida a transiciones electrónicas debida a especies de níquel con simetría octaédrica Ni(Oh) y la segunda es asignada a especies de molibdeno con coordinación

tetraédrica Mo(Td) lo cual concuerda con lo reportado por R. Silva-Rodrigo y col. [5] y Michel Fournier y col. [73]. Los dos espectros Uv-Vis de la figura 4.20 son muy similares, la adición del EDTA no produjo cambio alguno en cuanto a la dispersión de las especies metálicas en el soporte indicando que existe una interacción fuerte entre los metales con el

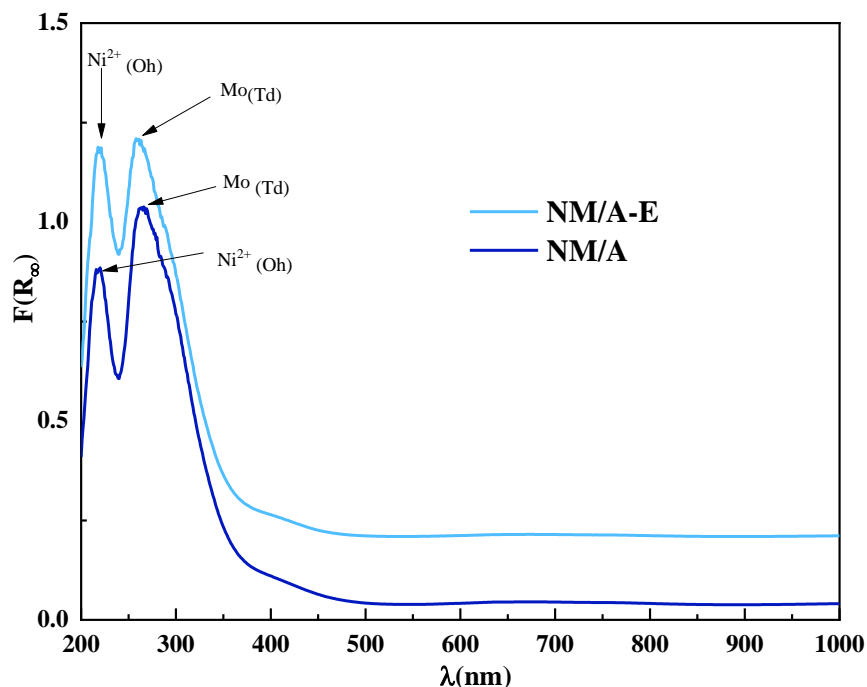


Figura 4. 20 Espectro Uv-Vis de los catalizadores NM/A y NM/A-E

En la figura 4.21 se muestran los espectros de los catalizadores monometálicos N/CA y N/CA-E. En estos espectros se observan dos bandas atribuidas a especies de níquel con coordinación octaédrica (Oh). Dichas bandas se encuentran a 211 y 302 nm para N/CA y a 213 y 306 para N/CA-E. El efecto del aditivo EDTA promueve la formación de iones de níquel de coordinación tetraédrica ($Ni^{2+}4O^{2-}$) (Td) a octaédrica ($Ni^{2+}6O^{2-}$) (Oh) [71].

Comparativamente hablando, en la figura 4.21 las intensidades de las bandas de absorción ubicadas a 302 y 306 nm son más grandes que las ubicadas a 211 y 213 nm respectivamente, esto es debido a la presencia de cerio en los materiales y a formaciones de níquel con coordinación octaédrica (Oh) provocando bandas con intensidades grandes.

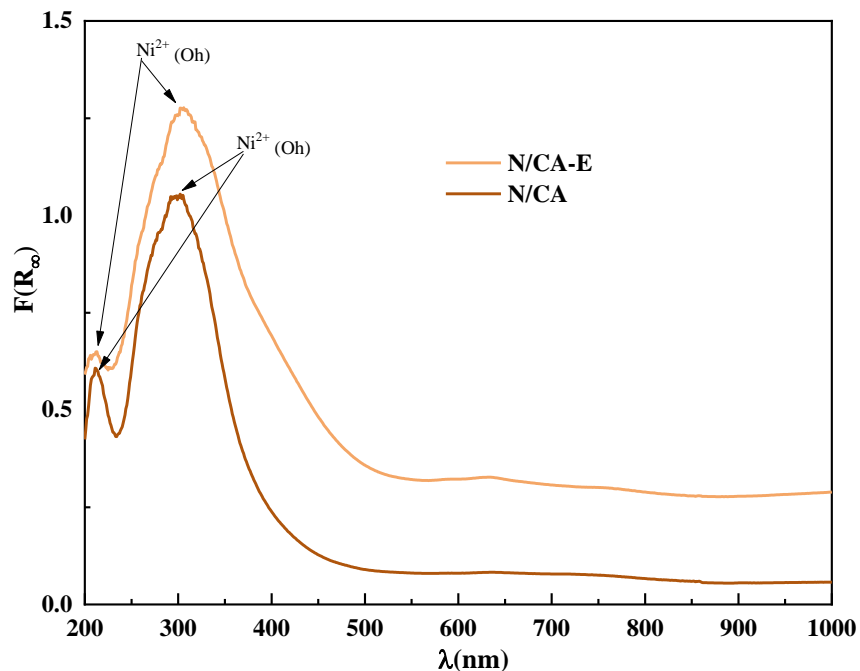


Figura 4. 21 Espectro Uv-Vis de los catalizadores N/CA y N/CA-E

Los espectros de los catalizadores monometálicos M/CA y M/CA-E son mostrados en la figura 4.22. En estos espectros se observan dos bandas atribuidas a especies de molibdeno con coordinación tetraédrica (Td) ^[5]. Dichas bandas se encuentran a 221 y 266 nm para M/CA y a 220 y 269 para M/CA-E.

Los espectros Uv-Vis de los catalizadores bimetálicos NM/CA y NM/CA-E son mostrados en la figura 4.23. En el espectro del catalizador NM/CA se observan dos bandas de absorción a 218 y 274 nm las cuales son debidas a especies de níquel con simetría octaédrica Ni(OH) y a especies de Mo en su forma tetraédrica Mo(Td) lo cual concuerda con lo descrito por A. Guevara-Lara y col. ^[72]. De la misma manera, el catalizador NM/CA-E muestra dos bandas a 218 y 264 nm, la primer banda es debida a transiciones electrónicas debida a especies de níquel con simetría octaédrica Ni(OH) y la segunda es asignada a especies de molibdeno con coordinación tetraédrica Mo(Td) ^[5,72].

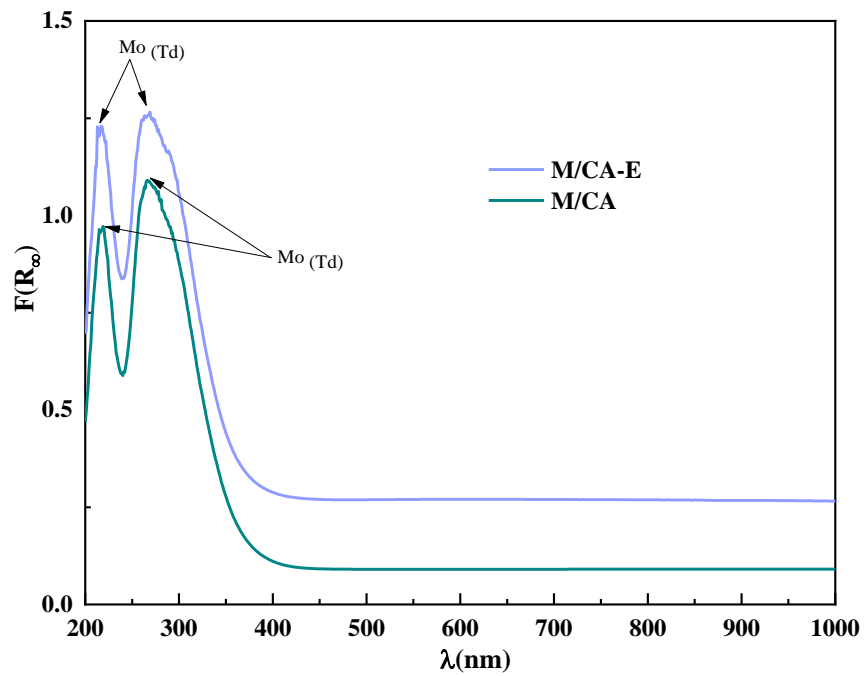


Figura 4. 22 Espectro Uv-Vis de los catalizadores M/CA y M/CA-E

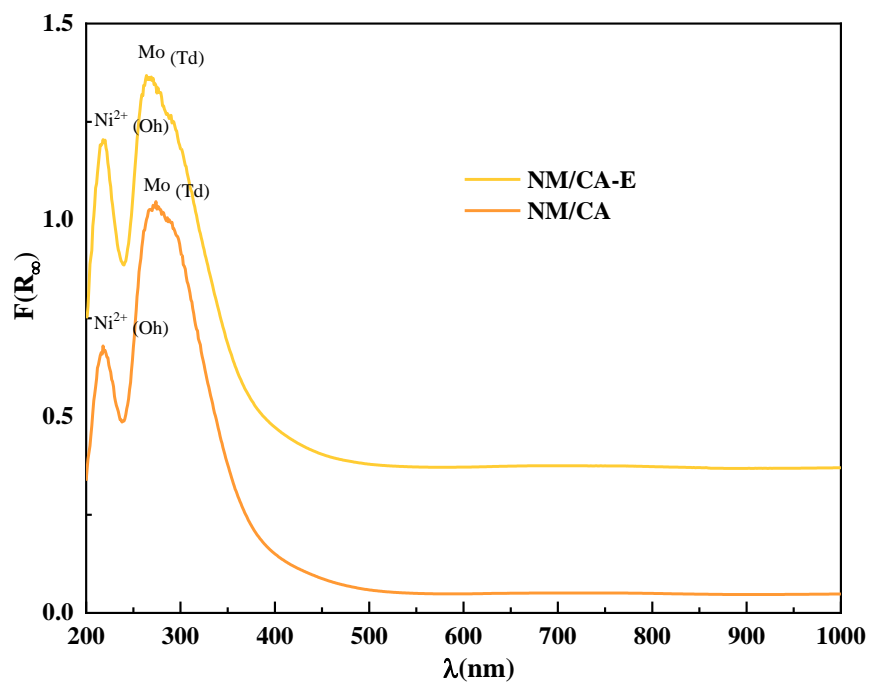


Figura 4. 23 Espectro Uv-Vis de los catalizadores NM/CA y NM/CA-E

En todos los espectros Uv-Vis de los catalizadores soportados en $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observa que la adición del EDTA no muestra un efecto benéfico con respecto al mejoramiento en la dispersión de las especies en su estado óxido en el soporte. Lo anterior puede ser debido a la existencia de una interacción fuerte entre las especies metálicas con el soporte.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Durante el desarrollo del proyecto de investigación fue llevada a cabo de manera exitosa la síntesis de los soportes γ -Al₂O₃ (SA) y CeO₂-Al₂O₃ (SCA) y las impregnaciones de Ni y/o Mo sobre los soportes a un pH 7 utilizando agente quelante (EDTA). En particular, el soporte CeO₂-Al₂O₃ fue preparado con 1% peso de CeO₂. Las impregnaciones con Ni y/o Mo fueron realizadas considerando las concentraciones de 3 % peso de NiO y/o 12 % peso de MoO₃ respectivamente.

La metodología propuesta para realizar la síntesis de los catalizadores del presente trabajo utilizando CeO₂ como soporte no ha sido empleada aún en catalizadores de HDS.

Los análisis térmicos (TGA y DTA) muestran que la temperatura de calcinación de 550 y 600 °C para los materiales SCA y SA respectivamente, es adecuada ya que no se genera un daño por pérdida de peso en la estructura de los materiales.

Los difractogramas de los soportes SA y SCA exhibieron los picos característicos de γ -Al₂O₃ y CeO₂ respectivamente, corroborando su existencia en la composición de los materiales. La adición del CeO₂ en los catalizadores N/CA-E y M/CA-E mejora las propiedades de la alúmina provocando un aumento en la cristalinidad de los materiales debido a que las intensidades de los picos ubicados a 47° y 67°, en escala 2 θ , son mayores que la de los catalizadores N/A-E y M/A-E.

La técnica de Fisisorción de Nitrógeno permitió determinar las propiedades estructurales del soporte γ -Al₂O₃ el cual obtuvo un área superficial adecuada de 294 m²/g. Las isothermas de adsorción-desorción fueron del tipo V con una histéresis H1 indicando que la γ -Al₂O₃ obtenida corresponde a un material mesoporoso con poros cilíndricos definidos. La distribución de diámetro de poro fue uniforme con un comportamiento

monomodal lo cual indica materiales con estructura bien definida. El diámetro de poro fue de 124 Å indicando que corresponde a mesoporos debido a que se encuentra dentro del intervalo de 20-500 Å según la IUPAC. Lo anterior señala que el material es de estructura homogénea favoreciendo que la impregnación de Ni y Mo sea más ordenada.

El análisis FTIR confirma la existencia de la fase gamma alúmina en el material SA debido a la presencia de una banda característica amplia observada en el rango de 900-400 cm^{-1} y a la presencia de enlaces Al-OH y Al-O. En los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se corroboró la existencia de este soporte debido a las bandas observadas a 631 y 823 cm^{-1} atribuidas a vibraciones de tensión de AlO_6 y AlO_4 respectivamente.

En el análisis de Espectroscopía de Reflectancia Difusa Uv-Vis, la adición del EDTA mejora las propiedades de la alúmina de los catalizadores monometálicos N/A-E y M/A-E debido a que favorece la dispersión de las especies en estado óxido y evita una interacción fuerte entre el metal y el soporte. Los espectros Uv-Vis de los catalizadores monometálicos N/CA y M/CA muestran que la presencia del CeO_2 mejora las propiedades de la alúmina debido a que existe una mejor dispersión de las especies metálicas sobre el soporte ya que no se muestran formaciones de espinelas metálicas en el rango de 900-400 cm^{-1} como en el caso de N/A y M/A. En los espectros Uv-Vis del catalizador bimetalico NM/A-E y de los catalizadores monometálicos y bimetalicos soportados en $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ la adición del agente quelante no provocó cambios en las propiedades del soporte indicando de que existe una interacción fuerte entre las especies metálicas con el soporte.

PERSPECTIVAS

Es importante considerar que durante la preparación de los materiales se debe tener sumo cuidado en la manipulación de los metales durante la impregnación, siguiendo puntualmente el procedimiento de síntesis de los materiales y cumpliendo con las condiciones de operación y tiempos de realización ya que de esto dependerá los resultados que se obtengan al momento de su caracterización.

Además de las técnicas de caracterización aplicadas en los materiales elaborados en el presente proyecto, es necesario emplear técnicas adicionales que por cuestiones de tiempo y de la pandemia (que actualmente se está presentando), no fue posible realizarlas. Lo anterior es con el fin de complementar el estudio de los catalizadores para y conocer mejor sus propiedades físicas y químicas. Algunas de las técnicas adicionales serían: Espectroscopía de absorción atómica, Espectroscopía Raman y Espectroscopia infrarroja de adsorción de piridina.

BIBLIOGRAFÍA

1. Jesús Blanco, R. L. (1976). “*Catálisis, Fundamentos y aplicaciones industriales*”. Mexico, Editorial Trillas.
2. Petróleos mexicanos: PEMEX. Petróleo. Noviembre de 2019, <http://www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo.aspx>.
3. Sergio Fuentes, G. D. (1997). “*CATALIZADORES ¿La piedra filosofal del siglo XX?*”. México, Fondo de la cultura económica.
4. Wauquier, J.P., “*El refino del petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*”, ed. E. Díaz-de-Santos 2004.
5. R. Silva-Rodrigo, H. Castillo Jiménez, A. Guevara-Lara, J. A. Melo-Banda, A. Olivas Sarabia, A. I. Reyes de la Torre, F. Morteo Flores, A. Catillo Mares (2015). “SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES OF NiMoP/MCM41- γ Al₂O₃ CATALYSTS FOR DBT HYDRODESULFURIZATION”. *Catalysis Today*, 2-11.
6. Christy, A.A., Kvalheim, O.M. y Velapoldi, R.A., (1995). “QUANTITATIVE ANALYSIS IN DIFFUSE REFLECTANCE SPECTROMETRY: A MODIFIED KUBELKA-MUNK EQUATION”. *Vibrational Spectroscopy* 9 19-27.
7. Suárez, L. M. (2002). “*Introducción a la catálisis heterogénea*”. Bogotá, Universidad Nacional de Colombia.
8. Chao Gao, Yan-Jun Lin, Yang Li, David G. Evans, and Dian-Qing Li, (2009). “PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SPHERICAL MESOPOROUS CeO₂-Al₂O₃ COMPOSITES WITH HIGH THERMAL STABILITY”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 6544–6549.
9. Robert J. Farrauto, Ronald M. Heck, (1999). “CATALYTIC CONVERTERS: STATE OF THE ART AND PERSPECTIVES”. *Catalysis Today*, 351-360.
10. Shaoxia Yang, Yujie Feng, Jiafeng Wan, Wanpeng Zhu, Zhanpeng Jiang, (2005). “EFFECT OF CeO₂ ADDITION ON THE STRUCTURE AND ACTIVITY OF RuO₂/g-Al₂O₃ CATALYST”. *Applied Surface Science*, 222–228.
11. Guo Jiaxiu, Shi Zhonghua, Wu Dongdong, Yin Huaqianga, Gong Maochu, Chen Yaoqiang, (2013). “STUDY OF Pt–Rh/CeO₂–ZrO₂–MxOy (M = Y, La)/Al₂O₃ THREE-WAY CATALYSTS”. *Applied Surface Science*, 527– 535.
12. Hugo Alberto Nava Morales, Tesis “*Síntesis y caracterización de catalizadores trimetálicos no soportados de sulfuro de níquel-molibdeno-tungsteno*”. México, 2005.
13. James H. Gary, G.E. (2001). “*Refining Technology and Economics*”. New York, Marcel Dekker, Inc., Fourth Edition, 175-178.
14. Ferrer, D. M. (13 de diciembre de 2012). *Slideshare*. Obtenido de Slideshare: <https://es.slideshare.net/mtrodavidmaciasferrer/alumina>
15. Mónica Benítez Guerrero, Luis Pérez Maqueda, Pilar Pena Castro, José Pascual Cosp. (2013). “ALÚMINAS POROSAS: EL MÉTODO DE BIO-RÉPLICA PARA LA SÍNTESIS DE ALÚMINAS ESTABLES DE ALTA SUPERFICIE ESPECÍFICA”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol 52, 6, 251-267.

16. A. Boumaza, L.Favaro, J.Le´dion, G.Sattonnay, J.B.Brubach, P.Berthet, A.M.Huntz, P.Roy, R.Te´ tot (2009). "TRANSITION ALUMINA PHASES INDUCED BY HEAT TREATMENT OF BOEHMITE: AN X-RAY DIFFRACTION AND INFRARED SPECTROSCOPY STUDY", *Journal of Solid State Chemistry*, 1171-1176.
17. Satterfield C.H. (1991). "*Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*", Second Edition.
18. Alessandro Trovarelli, Carla de Leitenburg, Marta Boaro, Giuliano Dolcetti, (1999). "THE UTILIZATION OF CERIA IN INDUSTRIAL CATALYSIS". *Catalysis Today* 50, 353-367.
19. J. Lahaye, S. Boehm, PH. Chambrion and P. Ehrburger, (1996). "INFLUENCE OF CERIUM OXIDE ON THE FORMATION AND OXIDATION OF SOOT". *Combustion and flame*, 199-207.
20. Yurii I. Matatov-Meytal y Moshe Sheintuch, (1998). "CATALYTIC ABATEMENT OF WATER POLLUTANTS". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 309-326.
21. Wei Liu, Maria Flytzani-Stephanopoulos, (1996). "TRANSITION METAL-PROMOTED OXIDATION CATALYSIS BY FLUORITE OXIDES: A STUDY OF CO OXIDATION OVER Cu-CeO₂". *The Chemical Engineering Journal*, 283-294.
22. M. Sahibzada, B.C.H. Steele, K. Zheng, R.A. Rudkin, I.S. Metcalfe, (1997). "DEVELOPMENT OF SOLID OXIDE FUEL CELLS BASED ON A Ce(Gd)O_{2-x} ELECTROLYTE FILM FOR INTERMEDIATE TEMPERATURE OPERATION". *Catalysis Today*, 459-466.
23. Alessandro Trovarelli (1996). "CATALYTIC PROPERTIES OF CERIA AND CeO₂-CONTAINING MATERIALS", *Catalysis Reviews*, 439-520.
24. N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, B. I. Lundqvist. (2000). "ELECTRONIC, BONDING, AND OPTICAL PROPERTIES OF CeO₂ AND Ce₂O₃ FROM FIRST PRINCIPLES", *Physical Review B*, Volume 64 115108.
25. Walco, S.A. (1997). "*Todo sobre los quelatos. Guía actualizada y completa sobre el uso de quelatos*". Santa Fé de Bogotá , Colombia.
26. Ryczkowski, J. (2007). "SPECTROSCOPIC EVIDENCES OF EDTA INTERACTION WITH INORGANIC SUPPORTS DURING THE PREPARATION OF SUPPORTED METAL CATALYSTS", *Vibrational Spectroscopy*. 43 203-209.
27. Takehiro Shimizu, Kazutaka Hiroshima, Takehide Honma, Takeo Mochizuki, Muneyoshi Yamada, (1998). "HIGHLY ACTIVE HYDROTREATMENT CATALYSTS PREPARED WITH CHELATING AGENTS". *Catalysis Today* 45 271-276.
28. Khalida Al-Dalama, Antony Stanislaus, (2011). "TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION OF SiO₂-Al₂O₃ SUPPORTED Ni, Mo AND NiMo CATALYSTS PREPARED WITH EDTA". *Thermochimica Acta* 520, 67-74.
29. L. Courier, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen and J.W. Niemantsverdriet, (2001). "CORRELATION BETWEEN HYDRODESULFURIZATION ACTIVITY AND ORDER OF Ni AND Mo SULFIDATION IN PLANAR SILICA-SUPPORTED

- NiMo CATALYSTS: THE INFLUENCE OF CHELATING AGENTS”. *Journal of catalysis*, Volumen 197, 26-33.
30. Brinker C.J. and G.W. Scherer (1990). *SOL-GEL Science “The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”*. Boston USA. Academia Press Inc.
 31. Reyes Gómez, Juan (2005). “*Aplicación de la Técnica sol- Gel*”. Universidad de Colima.
 32. Cervantes, M. L. Rojas. (2015). “*Diseño y síntesis de materiales mediante el método sol-gel*”. Madrid: UNED.
 33. Ramírez Palma, María Teresa, Huirache Acuña Rafael, Espinosa Acosta Guillermo, Hernández Padrón Genoveva. (2010). *Estado del arte del proceso sol-gel en México*. Ciencia Ergo Universidad Autónoma del Estado de México Toluca. 183-188.
 34. Silva-Rodrigo, R., Hernández-López, F., Martínez-Juarez, K., Castillo-Mares, A., Melo Banda, J.A., Olivas-Sarabia, A., Ancheyta, J., y Rana, M.S. (2008). “SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES OF NiMo/Al₂O₃-MCM-41 CATALYST FOR DIBENZOTHIOPHENE HYDRODESULFURIZATION”, *Catalysis Today*. 309-319.
 35. Shaobin Wang y G.Q. (Max) Lu (1998). “ROLE OF CeO₂ IN Ni/ CeO₂ - Al₂O₃ CATALYSTS FOR CARBON DIOXIDE REFORMING OF METHANE”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 267-277.
 36. B. Bonnetot, V. Rakic, T. Yuzhakova, C. Guimon, y A. Auroux (2008). “PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ME₂O₃-CEO₂ (ME) B, Al, Ga, In) MIXED OXIDE CATALYSTS. 2. PREPARATION BY SOL-GEL METHOD”, *Chem. Mater*, 1585–1596.
 37. K. Martínez-Juárez, R. Silva-Rodrigo, A. Castillo-Mares, A. Guevara-Lara, J.A. Melo-Banda, A. Vázquez-Rodríguez, E. Terres-Rojas (2011). “SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF SUPPORTED NiMo CATALYSTS”. *Top Catal*, 535-546.
 38. Miguel Ángel Calderón-Magdaleno, Juan Arturo Mendoza-Nieto, Tatiana E. Klimova (2014). “EFFECT OF THE AMOUNT OF CITRIC ACID USED IN THE PREPARATION OF NiMo/SBA-15 CATALYSTS ON THEIR PERFORMANCE IN HDS OF DIBENZOTHIOPHENE-TYPE COMPOUNDS”. *Catalysis Today*, 78-88.
 39. G. Hernández Cedeño, R. Silva-Rodrigo, A. Guevara-Lara, J.A. Melo-Banda, A.I. Reyes de la Torre, F. Morteo Flores, A. Castillo-Mares (2015). “ROLE OF THE Si/Al MOLAR RATIO AND pH IN NiW/MCM41- Al₂O₃ CATALYSTS FOR HDS OF DBT”. *Catalysis Today*, 64-79.
 40. Chenguang Liu, Huan Liu, Changlong Yin, Xueping Zhao, Bin Liu, Xuehui Li, Yanpeng Li, Yunqi Liu (2015). “PREPARATION, CHARACTERIZATION, AND HYDRODESULFURIZATION PROPERTIES OF BINARY TRANSITION-METAL SULFIDE CATALYSTS”. *Fuel*, 88-94.
 41. C.E. Santolalla-Vargas, V.A. Suárez Toriello, J.A. de los Reyes, D.K. Cromwell, B. Pawelec, J.L.G. Fierro (2015). “EFFECTS OF pH AND CHELATING AGENTO N THE NiWS PHASE FORMATION IN NiW/ γ -Al₂O₃ HDS CATALYSTS”. *Materials Chemistry and Physics*, 1-11.
 42. Amin Bazyari, Yadollah Mortazavi, Abbas A. Khodadadi, Levi T. Thompson, Reza Tafreshi, Azadeh Zaker, Olabode T. Ajenifujah (2016). “EFFECTS OF ALUMINA

- PHASES AS NICKEL SUPPORTS ON DEEP REACTIVE ADSORPTION OF (4,6-DIMETHYL) DIBENZOTHIOPHENE: COMPARISON BETWEEN γ , δ , θ -ALUMINA”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 312-323.
43. Arsia Afshar Taromi, Serge Kaliaguine, (2018). “GREEN DIESEL PRODUCTION VIA CONTINUOUS HYDROTREATMENT OF TRIGLYCERIDES OVER MESOSTRUCTURED γ -ALUMINA SUPPORTED NiMo/CoMo CATALYSTS”. *Fuel Processing Technology*, 171, 20-30.
 44. Zhiwei Liu, Wei Han, Dawei Hu, Shuling Sun, Anpeng Hu, Zhen Wang, Yanzi Jia, Xinqiang Zhao, Qinghe Yang, (2020). “EFFECTS OF Ni-Al₂O₃ INTERACTION ON NiMo/Al₂O₃ HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS”. *Journal of Catalysis*, 387, 62-72.
 45. Andre L.A. Marinhoa, Fabio S. Toniolob, Fabio B. Noronhac, Florence Eprona, Daniel Dupreza, Nicolas Biona, (2021). “HIGHLY ACTIVE AND STABLE Ni DISPERSED ON MESOPOROUS CeO₂-Al₂O₃ CATALYSTS FOR PRODUCTION OF SYNGAS BY DRY REFORMING OF METHANE”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 281, 119459.
 46. Minhong Jiang, Baowei Wang, Yuqin Yao, Zhenhua Lia, Xinbin Maa, Shaodong Qinq, Qi Sun, (2013). “A COMPARATIVE STUDY OF CeO₂-Al₂O₃ SUPPORT PREPARED WITH DIFFERENT METHODS AND ITS APPLICATION ON MoO₃/ CeO₂-Al₂O₃ CATALYST FOR SULFUR-RESISTANT METHANATION”. *Applied Surface Science*, 267– 277.
 47. Tatiana Klimova, Mario Calderón, Jorge Ramírez, (2003). “Ni AND Mo INTERACTION WITH Al-CONTAINING MCM-41 SUPPORT AND ITS EFFECT ON THE CATALYTIC BEHAVIOR IN DBT HYDRODESULFURIZATION”. *Applied Catalysis A*, 29–40.
 48. Tatiana Klimova, Javier Reyes, Oliver Gutiérrez, Lilia Lizama, (2008). “NOVEL BIFUNCTIONAL NiMo/Al-SBA-15 CATALYSTS FOR DEEP HYDRODESULFURIZATION: EFFECT OF SUPPORT Si/Al RATIO”. *Applied Catalysis A*, 159–171.
 49. Escobar, J., Barrera, M.C., de los Reyes, J.A., Toledo, J.A., Santes, V., y Colín, J.A., (2008). “EFFECT OF CHELATING LIGANDS ON Ni–Mo IMPREGNATION OVER WIDE-PORE ZrO₂–TiO₂”. *Journal of Molecular Catalysis A*, 33-40.
 50. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, (2001). “*Principios de análisis instrumental*”, Quinta edición. McGrawHill.
 51. Ellen Rodríguez, Ernesto Villegas, (2012). “CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS APLICANDO EL MÉTODO TERMOGRAVIMÉTRICO”. *Métodos y Materiales*, Volumen 2, 25-32.
 52. Andrei A. Bunaciu, Elena Gabriela Udristioiu y Hassan Y. Abouñ-Enein, (2015). “X-RAY DIFFRACTION: INSTRUMENTATION AND APPLICATIONS”. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 289–299.
 53. Brent Fultz y James Howe. “*Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*”. Springer, Fourth Edition.
 54. Clausen B., Topsøe, H. y Frahm, R., (1998). “APPLICATION OF COMBINED X-RAY DIFFRACTION AND ABSORPTION TECHNIQUES FOR IN SITU

- CATALYST CHARACTERIZATION, IN ADVANCES IN CATALYSIS”, W.O.H.B.G. D.D. Eley and K. Helmut, Editors. *Academic Press*. 315-344.
55. K.Sing, D. Everett, J. Rouquerol and T. Siemieniesks, (1985). “REPORTING PHYSISORTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS WITH SPECIAL REFERENCE TO THE DETERMINATION OF SURFACE AREA AND POROSITY”. *Pure and Appl. Chem.*, vol. 57, 603-619.
 56. S.J.Gregg y K.S.W. Sing, “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”. Academic Press, Second edition.
 57. Janusz Ryczkowski, (2001). “IR SPECTROSCOPY IN CATALYSIS”. *Catalysis Today*, 263–381.
 58. Denney, R.C. and R. Sinclair, (1993). “*UV-Vis Spectroscopy*”. Ed. ACOL, 26-28.
 59. G. Urretavizcaya, A. L. Cavalieri, J. M. Porto Lopez, I. Sobrados and J. Sanz, (1998). “THERMAL EVOLUTION OF ALUMINA PREPARED BY THE SOL-GEL TECHNIQUE”. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Vol. 6, No. 1.
 60. A.P. Ferreira, D. Zanchet, R. Rinaldi, U. Schuchardt, S. Damyanova, J.M.C. Bueno, (2010). “EFFECT OF THE CeO₂ CONTENT ON THE SURFACE AND STRUCTURAL PROPERTIES OF CeO₂-Al₂O₃ MIXES OXIDES PREPARED BY SOL-GEL METHOD”. *Applied Catalysis A: General* 388, 45–56.
 61. Thanh Khoa Phung, Alberto Lagazzo, Miguel Angel Rivero Crespo, Vicente Sánchez Escribano, Guido Busca, (2014). “A STUDY OF COMMERCIAL TRANSITION ALUMINAS AND OF THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN THE DEHYDRATION OF ETHANOL”. *Journal of Catalysis* 311, 102–113.
 62. A. Vázquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, and O. Novarot (1997). “X-RAY DIFRACTION, FTIR, AND NMR CHARACTERIZATION OF SOL-GEL ALUMINA DOPED WITH LANTHANUM AND CERIUM”, *Journal of solid state chemistry*, 161-168.
 63. Andrés Polo Hernández, Esneyder Puello-Polo, Carlos Díaz-Uribe, (2017). “INFLUENCE OF Ce IN THE THIOPHENE HIDRODESULFURIZATION USING CATALYTIC PRECURSOR OF ALUMINA SUPPORTED ANDERSON-TYPE NICKEL HETEROPOLYOXOMOLYBDATES”. *Prospectiva*, Vol. 15, 74-82.
 64. Jorge Ramírez, Luis Cedeño, and Guido Busca, (1999). “THE ROLE OF TITANIA SUPPORT IN Mo BASED HIDRODESULFURIZATION CATALYSTS”, *Journal of Catalysis*, 59–67.
 65. Luciene P.R. Profeti, Edson A. Ticianelli, Elisabete M. Assaf, (2009). “PRODUCTION OF HYDROGEN VIA STEAM REFORMING OF BIOFUELS ON Ni/CeO₂-Al₂O₃ CATALYSTS PROMOTED BY NOBLE METALS”, *International Journal of hydrogen energy*, 5049-5060.
 66. A. López-Benítez, G. Berhault, A. Guevara-Lara, (2016). “ADDITION OF MANGANESE TO ALUMINA AND ITS INFLUENCE ON THE FORMATION OF SUPPORTED NiMo CATALYSTS FOR DIBENZOTHIOPHENE HIDRODESULFURIZATION APPLICATION”, *Journal of Catalysis*, 59–76.
 67. Busca G., (2014). “CHAPTER 3 – STRUCTURAL, SURFACE, AND CATALYTIC PROPERTIES OF ALUMINAS”, *Advances in Catalysis* 57, 319-404.
 68. Tatiana E. Klimova, Diego Valencia, Juan Arturo Mendoza-Nieto, Patricia Hernández-Hipólito, (2013). “BEHAVIOR OF NiMo/SBA-15 CATALYSTS

- PREPARED WITH CITRIC ACID IN SIMULTANEOUS HYDRODESULFURIZATION OF DIBENZOTHIOPHENE AND 4,6 DIMETHYLDIBENZOTHIOPHENE”, *Journal of Catalysis* 304, 29-46.
69. Anabel D. Delgado, Lorena Alvarez-Contreras, Karen A. Beltrán, C. Leyva-Porras, A. Aguilar-Elguezabal, (2019). “COMPARISON OF THREE-DIMENSIONAL VERSUS TWO-DIMENSIONAL STRUCTURE OF MESOPOROUS ALUMINA AS SUPPORT OF (Ni)MoS₂ CATALYSTS FOR HDS”, *Catalysis Today*, doi:10.1016/j.cattod.2019.06.012.
 70. Mendoza, J.A., Vera, O., Escobar, L., Solís, D. y Klimova, T., (2013). “HYDRODESULFURIZATION OF HINDERED DIBENZOTHIOPHENES ON BIFUNCTIONAL NiMo CATALYSTS SUPPORTED ON ZEOLITE–ALUMINA COMPOSITES”, *Fuel* 110, 268-277.
 71. F. Iova, Ath. Trutia, (2000). “ON THE STRUCTURE OF THE NiO-Al₂O₃ SYSTEMS, STUDIED BY DIFFUSE-REFLECTANCE SPECTROSCOPY”, *Optical Materials*, 455-458.
 72. A. Guevara-Lara, Robert Bacaud, M. Vrinat, (2007). “HIGHLY ACTIVE NiMo/TiO₂–Al₂O₃ CATALYSTS: INFLUENCE OF THE PREPARATION AND THE ACTIVATION CONDITIONS ON THE CATALYTIC ACTIVITY”. *Applied Catalysis A: General*, 99–108.
 73. Michel Fournier, Catherine Louis, Michel Che, Patrick Chaquin and Daniel Masures, (1989). “POLYOXOMETALLATES AS MODELS FOR OXIDE CATALYSTS. PART I. AN UV-VISIBLE REFLECTANCE STUDY OF POLYOXOMOLYBDATES: INFLUENCE OF POLYHEDRA ARRANGEMENT ON THE ELECTRONIC TRANSITIONS AND COMPARISON WITH SUPPORTED MOLYBDENUM CATALYSTS”, *Journal of Catalysis*, 400-414.

ANEXO A. Cálculos de impregnación

A continuación, se muestran los pesos moleculares y las ecuaciones para la impregnación de los catalizadores con las sales de Nitrato de níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ y Molibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$.

Pesos moleculares

$$PM_{\text{Ni}} = 58.69 \text{ g/mol}$$

$$PM_{\text{Mo}} = 95.94 \text{ g/mol}$$

$$PM_{\text{NiO}} = 74.69 \text{ g/mol}$$

$$PM_{\text{MoO}_3} = 143.93 \text{ g/mol}$$

$$PM_{[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]} = 290.79 \text{ g/mol}$$

$$PM_{[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]} = 196.01 \text{ g/mol}$$

Impregnación de NiO al 3 %

$$NiO = \frac{g_{NiO}}{g_{NiO} + g_{soporte}} \quad \text{Ec. A.1}$$

$$0.03 = \frac{g_{NiO}}{g_{NiO} + g_{soporte}} \quad \text{Ec. A.2}$$

$$g_{Ni} = g_{NiO} \left(\frac{PM_{Ni}}{PM_{NiO}} \right) \quad \text{Ec. A.3}$$

$$g_{[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]} = g_{Ni} \left(\frac{PM_{[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]}}{PM_{Ni}} \right) \quad \text{Ec. A.4}$$

Impregnación de MoO₃ al 12 %

$$MoO_3 = \frac{g_{MoO_3}}{g_{MoO_3} + g_{soporte}} \quad \text{Ec. A.5}$$

$$0.12 = \frac{g_{MoO_3}}{g_{MoO_3} + g_{soporte}} \quad \text{Ec. A.6}$$

$$g_{Mo} = g_{MoO_3} \left(\frac{PM_{Mo}}{PM_{MoO_3}} \right) \quad \text{Ec. A.7}$$

$$g_{[(NH_4)_2MoO_4]} = g_{Mo} \left(\frac{PM_{[(NH_4)_2MoO_4]}}{PM_{Mo}} \right) \quad \text{Ec. A.8}$$

Impregnación catalizadores bimetálicos relación atómica 0.3

$$0.3 = \frac{Promotor}{Promotor + metal} \quad \text{Ec. A.9}$$

$$0.3 = \frac{n Ni}{n Ni + n Mo} \quad \text{Ec. A.10}$$

$$n Ni = \frac{(0.3)(n Mo)}{(1 - 0.3)} \quad \text{Ec. A.11}$$

$$n Mo = \frac{g Mo}{PM_{Mo}} \quad \text{Ec. A.12}$$

ANEXO B. Fisisorción de nitrógeno

Llevada a cabo a una temperatura de ebullición de 77 K, la técnica de fisisorción de nitrógeno es mayormente usada para la caracterización de texturas porosas y la determinación del área específica de materiales en investigación. Primeramente, se comienza con definir la de isoterma de adsorción la cual es el volumen de nitrógeno adsorbido con respecto a su presión relativa. La forma de la isoterma depende de la textura porosa del sólido. Posteriormente, se define el tipo de isoterma de acuerdo con la forma de esta y a la clasificación IUPAC existente. Esta clasificación distingue seis tipos de isotermas.

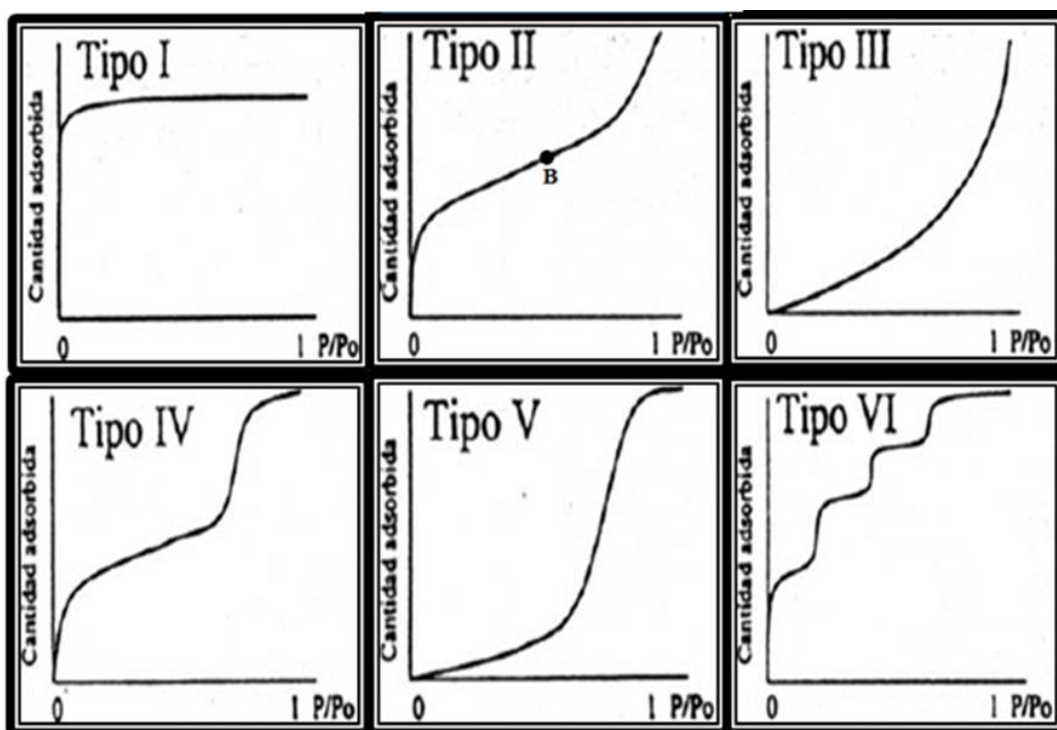


Figura B.1 Tipos de Isotermas de adsorción

Isoterma Tipo I.- La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), aumenta rápidamente a baja presión ($P/P_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales

mesoporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones lo que produce el citado plateau o meseta.

Isoterma Tipo II.- A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), luego aumenta en forma lineal y finalmente se vuelve hacer convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada se asume que en el punto B (el punto donde empieza la sección cuasilínea de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (también conocida como monocapa) y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa; la superficie del sólido con una capa monomolecular (conocido como capacidad de monocapa). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir la ausencia del lazo de histéresis es una condición que se cumple en este tipo de isothermas.

Isoterma Tipo III.- Es convexa respecto al eje de la presión relativa (P/P_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles, entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

Isoterma Tipo IV.- A bajas presiones se comportan como la del tipo II, siendo el rango distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de sólidos mesoporosos, la aparición del ciclo de histéresis en este tipo de isoterma se debe al que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Isoterma Tipo V.- Del mismo que las del tipo III, esta clase de isotermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros en la práctica es poco usual encontrar este tipo de isotermas.

Isoterma Tipo VI.- También conocida como isoterma escalonada. Es poco frecuente, sólidos ultramicroporosos. Se le asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que no son altamente homogéneas respecto del adsorbato. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no tan porosa muy uniforme. Es característico de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes.

Histéresis

La histéresis se presenta cuando el proceso de adsorción sigue una trayectoria y el proceso de desorción otra diferente, aparece en el rango de multicapa de las isotermas de fisorción y se asocia normalmente con la condensación en capilares de forma irregular lo cual es debido a la forma de poro. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC existen cuatro tipos de ciclos de histéresis los cuales se muestran en la figura B.2.

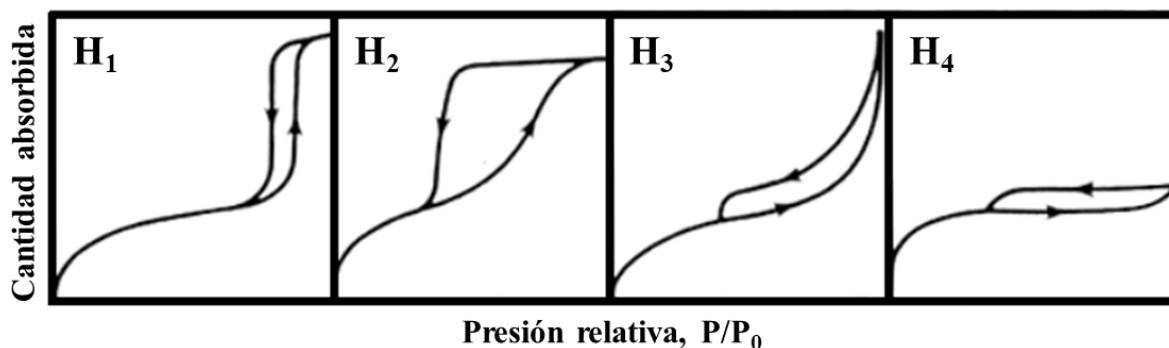


Figura B.2 Tipos de ciclos de histéresis

Tipo H1.- Este ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente verticales y paralelas. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme. Presentado por materiales que exhiben una zona pequeña de mesoporos uniformes como algunos vidrios de poros controlados y ordenados, carbones mesoporosos, así como materiales que consisten en poros con canales cilíndricos bien definidos o aglomerados compactos de esferas rígidas de diámetros aproximadamente uniformes.

Tipo H2.- Este tipo de histéresis, mucho más ancha que el caso anterior, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida, como el gel de silicio. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis de tipo H1. Dada por estructuras de poro más complejas donde los efectos de red son importantes, es decir, substratos desordenados donde la distribución de tamaño de poros y forma de éstos no está bien definida o presentan cuellos de botella.

Tipo H3.- Este tipo de ciclo, a diferencia de los tipos H1 y H2, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Tipo H4.- Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados. Como en el tipo anterior, este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Este efecto puede ser asociado a una retención intensa de las moléculas de adsorbato en microporos de tamaños muy cercanos a los correspondientes a las moléculas de adsorbato o a la existencia de cavidades porosas no rígidas que se expanden o contraen

con la entrada o salida de moléculas hacia o desde su interior o incluso pueden quedar atrapadas para siempre por el sólido. Se encuentran en agregados de cristales de zeolitas, algunas zeolitas mesoporosas y carbones micro-mesoporosos.