



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Posgrado en Ingeniería Química

**Influencia del soporte y la incorporación de
ácido cítrico en catalizadores NiWS para la
hidrodesulfuración profunda**

Tesis que presenta

M en C. Victor Alejandro Suárez Toriello

para la obtención del grado de

Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesor:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Jurado:

Presidente:

Dra. Margarita Viniestra Ramírez

Secretario:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Vocales:

Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Dr. José Antonio Toledo Antonio

Dr. Marco Antonio Sánchez Castillo

Resumen

Las interacciones entre los metales y la superficie de catalizadores heterogéneos soportados resultan cruciales para definir sus propiedades catalíticas en reacciones de interés industrial. Para definir las estructuras de estos catalizadores es necesario considerar la química de las soluciones de impregnación y de la superficie de los soportes catalíticos, entre otros factores. Esto ha hecho de la modificación de estos parámetros una estrategia en la búsqueda de precursores eficientes de las fases activas en reacciones de interés. De manera específica la formación de la fase activa “NiWS” en sistemas catalíticos sulfurados NiW/Al₂O₃ es limitada debido a la formación de interacciones indeseables entre el metal y el soporte. Estas afectan la disponibilidad metálica, la sulfurabilidad del tungsteno y la promoción de los bordes WS₂ con níquel. En conjunto, estas características impactan negativamente en la generación de sitios activos y limitan el potencial catalítico del sistema NiW/Al₂O₃ en la hidrodesulfuración profunda. Por tanto, en este trabajo se estudia la influencia de diversos parámetros de síntesis del catalizador NiW soportado sobre las interacciones metal-soporte y su relación con la actividad catalítica en la hidrodesulfuración.

En una primera etapa, en este trabajo se estudió el efecto del soporte Al₂O₃-TiO₂ (Al/Ti=2; AT), la carga metálica y la calcinación sobre la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno y gasóleo. A partir de la caracterización espectroscópica y físico-química de los materiales, se correlacionaron los cambios en actividad catalítica con la naturaleza de las interacciones metal-soporte en distintas etapas de síntesis (impregnación, secado, calcinación y sulfuración). De aquí, se mostró que el uso del soporte AT en el sistema catalítico NiW tuvo un efecto positivo en la actividad catalítica sobre la hidrodesulfuración (hasta 40 % mayor), en comparación con la utilización de γ -Al₂O₃. El incremento en el desempeño del catalizador estuvo relacionado con la “modulación” de las interacciones metal-soporte. Específicamente, la presencia de las especies [W₁₂O₃₉]⁶⁻ y [Ni(H₂O)₆]²⁺ generaron interacciones electroestáticas moderadas que permitieron una mayor facilidad de reducción y sulfuración de la fase metálica. Estas especies se obtuvieron posteriormente a la etapa de secado (120 °C). La sulfuración de estas especies incrementó la disponibilidad de especies sulfuradas, en contraste con la sulfuración de especies óxido derivadas de la calcinación (400 °C). A diferencia de Al₂O₃, el óxido mixto Al₂O₃-TiO₂ (Al/Ti= 2; AT) permitió la presencia de especies [W₁₂O₃₉]⁶⁻ a menores cargas metálicas. Además, el soporte AT favoreció la interacción superficial de [Ni(H₂O)₆]²⁺ y ocasionó una mejor distribución superficial de níquel. Como resultado de la optimización de parámetros, se encontró que el catalizador más activo resultó ser el

material Ni/W/AT secado a 120 °C, con una carga nominal de 20 % en peso de tungsteno y una relación atómica Ni/(W+Ni)= 0.4.

Posteriormente, en una segunda etapa se estudió la influencia del ácido cítrico y el pH en la solución de impregnación de níquel sobre la interacción metal-soporte de las especies precursoras de la fase activa NiWS. Como resultado se encontró que el ácido cítrico y el pH de la solución influyen en la especiación de níquel acuoso y la naturaleza de las especies níquel y tungsteno superficiales. En particular, se encontró una correlación lineal entre la fracción impregnada del complejo $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ con incrementos sustanciales en la actividad catalítica. Adicionalmente, el injerto de complejos níquel-citrato sobre grupos superficiales de los soportes se evidenció posteriormente a la etapa de secado. Este tipo de interacción se relacionó con una mayor dispersión de níquel superficial posteriormente a la sulfuración. Independientemente del pH de impregnación, la presencia de especies citrato estuvieron relacionadas con la re-dispersión de politungstos y evitaron la interacción directa de politungstos con la superficie. Como consecuencia, se facilitó la sulfuración de tungsteno y ocasionó la homogeneización de especies WS_2 mejor dispersas. Adicionalmente, la descomposición de especies citrato se relacionó con un efecto retardante en la reducción de níquel, efecto que permitiría la sulfuración simultánea de una mayor cantidad de especies NiS_x y WO_xS_y . Este fenómeno fue relacionado con el incremento sustancial de la fase mixta NiWS. En conjunto, la incorporación de ácido cítrico y la regulación del pH produjeron incrementos sustantivos de la actividad catalítica, alcanzando un máximo en pH 5.1. Estos resultados y el avance en el conocimiento para estos sistemas son relevantes para el desarrollo de catalizadores más activos y selectivos en los procesos de hidrodesulfuración.

Índice

Resumen	1
Índice	3
Índice de figuras	5
Índice de tablas	9
1 Capítulo 1. Introducción	11
1.1 Antecedentes	13
1.2 El reto tecnológico	13
1.3 Hidrotratamiento de	15
1.4 Catalizadores de hidrotratamiento	17
1.4.1 Fase activa	18
1.4.2 Efecto del soporte	20
1.4.3 Génesis de la fase activa	25
1.4.4 Agentes acomplejantes	27
1.5 Colofón	30
1.6 Hipótesis y objetivos	31
1.6.1 Hipótesis	31
1.6.2 Objetivo general	31
1.6.3 Objetivos particulares	32
2 Capítulo 2. Métodos experimentales	33
2.1 Síntesis de catalizadores	35
2.1.1 Soportes	35
2.1.2 Catalizadores Ni/W soportados	35
2.1.3 Catalizadores AC-Ni/W soportados	36
2.1.4 Activación de catalizadores	36
2.2 Equilibrio en soluciones acuosas	37
2.3 Espectroscopia de infrarrojo	37
2.4 Espectrofotometría ultravioleta-visible	37
2.5 Fisisorción de nitrógeno	37
2.6 Difracción de rayos-X	38
2.7 Potencial ζ	38
2.8 Reducción a temperatura programada	38
2.9 Espectroscopia Raman	39
2.10 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X	39
2.11 Microscopía de transición de electrones de alta resolución	39
2.12 Evaluación catalítica	40
2.12.1 Reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno	40
2.12.2 Reacciones de hidrodesulfuración de gasóleo	40
3 Capítulo 3. Influencia de la carga y la calcinación en catalizadores Ni/W/Al₂O₃-TiO₂	43
3.1 Introducción	45
3.2 Soportes	46
3.2.1 Fisisorción de nitrógeno	46
3.2.2 Difracción de rayos-X	47
3.2.3 Función de distribución radial	48
3.2.4 Potencial- ζ	52
3.2.5 Espectrofotometría UV-visible de reflectancia difusa	53
3.3 Soluciones de impregnación	54
3.3.1 Predicción termodinámica de especies al equilibrio	54
3.3.2 Espectrofotometría UV-vis	57
3.4 Catalizadores Ni/W soportados	58
3.4.1 Espectrofotometría UV-visible de reflectancia difusa	58

3.4.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	64
3.4.3	<i>Reducción a temperatura programada</i>	66
3.4.4	<i>Microscopía por transmisión de electrones de alta resolución</i>	69
3.4.5	<i>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)</i>	72
3.5	<i>Actividad catalítica de materiales Ni/W soportados</i>	74
3.5.1	<i>Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno</i>	74
3.5.2	<i>Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno</i>	78
3.5.3	<i>Hidrodesulfuración de gasóleo</i>	81
3.6	<i>Discusión</i>	83
3.6.1	<i>Influencia del soporte</i>	83
3.6.2	<i>Influencia de la calcinación</i>	84
3.7	<i>Conclusiones</i>	86
4	<i>Capítulo 4. Influencia del ácido cítrico y el pH de la solución de impregnación de níquel</i>	87
4.1	<i>Introducción</i>	89
4.2	<i>Soluciones de impregnación</i>	89
4.2.1	<i>Predicción termodinámica de especies al equilibrio</i>	89
4.2.2	<i>Espectrofotometría UV-visible</i>	94
4.2.3	<i>Espectroscopia infrarroja</i>	95
4.3	<i>Catalizadores óxido AC-Ni/W soportados</i>	98
4.3.1	<i>Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis</i>	98
4.3.2	<i>Espectroscopia infrarroja</i>	101
4.3.3	<i>Espectroscopia Raman</i>	102
4.3.4	<i>Reducción a temperatura programada</i>	103
4.4	<i>Catalizadores sulfuro AC-Ni/W soportados</i>	105
4.4.1	<i>Microscopía por transmisión de electrónica de alta resolución</i>	105
4.4.2	<i>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X</i>	109
4.4.3	<i>Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno</i>	111
4.4.4	<i>Hidrodesulfuración de gasóleo</i>	114
4.5	<i>Discusión</i>	116
4.5.1	<i>Influencia del ácido cítrico-pH sobre la actividad catalítica</i>	116
4.5.2	<i>El ácido cítrico en la promoción de la fase WS₂</i>	117
4.5.3	<i>Precursores de la fase activa NiWS</i>	118
4.6	<i>Conclusiones</i>	120
5	<i>Capítulo 5. Conclusiones generales y perspectivas</i>	123
5.1	<i>Conclusiones</i>	125
5.2	<i>Perspectivas</i>	126
	Referencias	127
A.	<i>Apéndice A. Conversión de píxeles a datos</i>	135
B.	<i>Apéndice B. Descomposición de espectros XPS</i>	141
C.	<i>Apéndice C. Propiedades del gasóleo OPE-1528-49954</i>	145
D.	<i>Apéndice D. Determinación de energía de borde de especies WO_x en materiales W/Al₂O₃ y W/AT</i>	149

Índice de figuras

Fig. 1.1 Esquema de reacción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (46-DMDBT).	16
Fig. 1.2 Estructura cristalina laminar de la fase (a) MoS ₂ (o WS ₂) y (b) (Co)Ni-Mo-S (o Ni-W-S). Adaptado de [58].	18
Fig. 1.3 Modelo "rim-edge" de las fase MoS ₂ soportada. Adaptado de [78].	19
Fig. 1.4 Morfología y orientación de los conglomerados de MoS ₂ . (a) Co-Mo-S Tipo I; (b) Co-Mo-S Tipo II; y (c) Co-Mo-S Tipo III. Adaptado de [81].	20
Fig. 1.5 Modelo de interacciones superficiales. Adaptado de [79].	22
Fig. 1.6 Coexistencia de cargas superficiales en óxidos metálicos y especies iónicas en solución acuosa. [A], [B] y [C] ⁺ se refiere a especies en solución de carácter aniónico, neutro y catiónico, respectivamente.	26
Fig. 3.1 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de diámetro de poro de los soportes calcinados a 500 °C: (a) Al ₂ O ₃ , (b) AT, y (c) TiO ₂ .	46
Fig. 3.2 Perfiles de difracción de rayos-X de los soportes calcinados a 500 °C: (a) Al ₂ O ₃ , (b) TiO ₂ , y (c) AT. Fases cristalinas: □c-Al ₂ O ₃ ◆t-TiO ₂ .	47
Fig. 3.3 Distribución radial a corto alcance de los óxidos: (a) Al ₂ O ₃ , (b) TiO ₂ , y (c) AT	48
Fig. 3.4 Variación de potencial en función del pH de la solución coloidal de los óxidos metálicos: (a) A, (b) AT, y (c) T.	53
Fig. 3.5 Espectros RD UV-vis de soportes calcinados a 500 °C: (a) Al ₂ O ₃ , (b) AT, y (c) TiO ₂ . Interior: Diagrama Tauc para la determinación de energía de borde.	54
Fig. 3.6 Diagrama de áreas de predominio de especies acuosas W ⁶⁺ como función del pH y la concentración de iones [WO ₄] ²⁻ , calculado a temperatura estándar (25 °C), [NH ₃]= 0.6 mol·L ⁻¹ e I= 3. Incluye trayectoria de pH de la solución (x)W como función de la concentración [WO ₄] ²⁻ .	55
Fig. 3.7 Diagrama de distribución molar de especies acuosas de tungsteno en función del pH de la solución, calculado a temperatura estándar (25 °C), [[WO ₄] ²⁻]=1.2 mol·L ⁻¹ , [NH ₃]= 0.6 mol·L ⁻¹ e I= 3.	55
Fig. 3.8 Diagrama de predominio de especies acuosas de Ni ²⁺ como función del pH y la concentración de iones Ni ²⁺ , calculado a temperatura estándar, [NO ₃] ⁻ = 5.0 mol·L ⁻¹ e I= 7. Incluye trayectoria de pH de la solución (x)Ni como función de la concentración [Ni ²⁺].	56
Fig. 3.9 Diagrama representativo de la distribución molar de especies acuosas de níquel en función del pH de la solución, calculado a temperatura estándar (25 °C), [Ni ²⁺]= 2.5 mol·L ⁻¹ , [NO ₃] ⁻ = 5 mol·L ⁻¹ e I= 7.	57
Fig. 3.10 Espectros UV-vis de soluciones acuosas de níquel nitrato ([Ni ²⁺]= 0.7 molL ⁻¹) a distintos pH de solución: (a) (3.7)Ni; y (b) (9.6)Ni (línea discontinua).	58
Fig. 3.11 Espectros RD UV-vis de los materiales Ni/W no calcinados soportados en (i) Al ₂ O ₃ y (ii) AT, con una relación molar Ni/(W+Ni)= 0.4 y distintas cargas de tungsteno: (a) 10 %W, (b) 20 %W, y (c) 30 %W.	59
Fig. 3.12 Espectros RD UV-vis de los materiales Ni/W calcinados soportados en (i) Al ₂ O ₃ y (ii) AT, con una relación molar Ni/(W+Ni)= 0.4 y distintas cargas de tungsteno: (a) 10 %W, (b) 20 %W, y (c) 30 %W.	59
Fig. 3.13 Corrimiento y aumento en la intensidad de la banda 275-380 nm como consecuencia del incremento de la carga de tungsteno: (a) 10 %W, (b) 20 %W, y (c) 30 %W. (i) Ni/W/Al ₂ O ₃ secado a 120 °C, (ii) Ni/W/AT secado a 120 °C, (iii) Ni/W/Al ₂ O ₃ calcinado a 400 °C, y (iv) Ni/W/AT calcinado a 400 °C. Ni/(W+Ni)= 0.4.	60
Fig. 3.14 Energías de borde de especies WO _x soportadas en Al ₂ O ₃ y AT a distintas condiciones de oxidación y variedad de densidades superficiales. W/Al ₂ O ₃ : ○ seco a 120 °C ● calcinado a 400 °C; W/AT: □ seco a 120 °C ■ calcinado a 400 °C.	62
Fig. 3.15 Espectros Raman de catalizadores Ni/W/Al ₂ O ₃ sin calcinar con distinta carga de tungsteno (a) Al ₂ O ₃ , (b) 10 %W, (c) 20 %W, y (c) 30 %W.	65
Fig. 3.16 Espectros Raman de catalizadores Ni/W/AT sin calcinar con distinta carga de tungsteno (a) AT, (b) 10 %W, (c) 20 %W, y (c) 30 %W.	65
Fig. 3.17 Espectros Raman de catalizadores Ni/W/Al ₂ O ₃ calcinados a 400 °C con distinta carga de tungsteno (a) Al ₂ O ₃ , (b) 10 %W, (c) 20 %W, y (c) 30 %W.	65
Fig. 3.18 Espectros Raman de catalizadores Ni/W/AT calcinados a 400 °C con distinta carga de tungsteno (a) AT, (b) 10 %W, (c) 20 %W, y (c) 30 %W.	65

- Fig. 3.19 Perfiles de TPR de catalizadores no calcinados Ni/W/Al₂O₃ con distintas cargas metálicas: (a) 10 %W; (b) 20 %W; y (c) 30 %W. Ni/(W+Ni)= 0.4. 67
- Fig. 3.20 Perfiles de TPR de catalizadores no calcinados Ni/W/AT con distintas cargas metálicas: (a) 10 %W; (b) 20 %W; y (c) 30 %W. Ni/(W+Ni)= 0.4. 67
- Fig. 3.21 Perfiles de TPR de catalizadores calcinados Ni/W/Al₂O₃ con distintas cargas metálicas: (a) 10 %W; (b) 20 %W; y (c) 30 %W. Ni/(W+Ni)= 0.4. 68
- Fig. 3.22 Perfiles de TPR de catalizadores calcinados Ni/W/AT con distintas cargas metálicas: (a) 10 %W; (b) 20 %W; y (c) 30 %W. Ni/(W+Ni)= 0.4. 68
- Fig. 3.23 Imágenes HRTEM representativas de los catalizadores Ni/W sulfurados, secados a 120 °C previo a la sulfuración. (a) Ni/W/Al₂O₃, y (b) Ni/W/AT. 70
- Fig. 3.24 Imágenes HRTEM representativas de los catalizadores Ni/W sulfurados, calcinados a 400 °C previo a la sulfuración. (a) Ni/W/Al₂O₃, y (b) Ni/W/AT. 70
- Fig. 3.25 Histogramas de (i) número de apilamiento y (ii) longitud de laminillas de WS₂ de los catalizadores secados a 120 °C: ■ Ni/W/Al₂O₃, y ■ Ni/W/AT. 71
- Fig. 3.26 Histogramas de (i) número de apilamiento y (ii) longitud de laminillas de WS₂ de los catalizadores calcinados a 400 °C: ■ Ni/W/Al₂O₃, y ■ Ni/W/AT. 71
- Fig. 3.27 Espectro XPS W4f de catalizadores sulfurados. (a) Ni/W/Al₂O₃, y (b) Ni/W/AT (secos a 120 °C) y (c) Ni/W/Al₂O₃, y (d) Ni/W/AT (calcinada a 400 °C) 73
- Fig. 3.28 Espectro XPS Ni2p de catalizadores sulfurados: (a) Ni/W/Al₂O₃, y (b) Ni/W/AT. Calcinados a 400 °C previo a la sulfuración. 73
- Fig. 3.29 Rol de la carga de tungsteno de catalizadores sulfurados Ni/W soportados (○ Al₂O₃ y □ AT) en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Ni(W+Ni)= 0.4 y calcinados a 400 °C. Evaluado en un reactor por lotes a 320 °C, 5.4 MPa y 500 ppm de azufre inicial. 75
- Fig. 3.30 Variación de la velocidad de reacción inicial en función de la carga de tungsteno de catalizadores Ni/W soportados en: ○ Al₂O₃ y □ AT. Catalizadores con una relación atómica Ni(W+Ni)= 0.4 y secados a 120 °C. Evaluado en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (500 ppm de azufre) en un reactor por lotes a 320 °C y 5.4 MPa. 75
- Fig. 3.31 Variación de la velocidad de reacción inicial en función de la relación molar Ni/(W+Ni) de catalizadores no calcinados Ni/W/AT con 20 %W. Evaluado en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (500 ppm de azufre) en un reactor por lotes a 320 °C y 5.4 MPa. Valor para el catalizador con Ni/(W+Ni)= 0 tomado de [111]. 76
- Fig. 3.32 Esquema de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. 77
- Fig. 3.33 Distribución de rendimiento de productos en función de la conversión de DBT representativa de los catalizadores Ni/W soportados en Al₂O₃ y AT. □ CHB; ◇ BCH; ○ thDBT + hhDBT; △ BF. 77
- Fig. 3.34 Velocidad de reacción inicial en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno del catalizador industrial HR354 (NiW/Al₂O₃) y catalizadores Ni/W secos (120 °C) y calcinados (400 °C) soportados en: □ Al₂O₃ y ■ AT. 78
- Fig. 3.35 Esquema de reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno. 79
- Fig. 3.36 Distribución de rendimiento de productos en función de la conversión de 46-DMDBT para catalizadores Ni/W/Al₂O₃: (a) secados a 120 °C; y (b) calcinados a 400 °C. □ 33-DMCHB; △ 33-DMBF; ○ DMthDBT + DMhhDBT; ◇ 33-DMBCH. 80
- Fig. 3.37 Distribución de rendimiento de productos en función de la conversión de 46-DMDBT para catalizadores Ni/W/AT: (a) secados a 120 °C; y (b) calcinados a 400 °C. □ 33-DMCHB; △ 33-DMBF; ○ DMthDBT + DMhhDBT; ◇ 33-DMBCH. 80
- Fig. 3.38 Velocidad de reacción en la hidrodesulfuración de gasóleo como función de la temperatura para los catalizadores sulfurados: △ HR354, ○ Ni/W/Al₂O₃; □ Ni/W/AT. 82
- Fig. 3.39 Determinación de energía de activación en la hidrodesulfuración de gasóleo para los catalizadores sulfurados: △ HR354, ○ Ni/W/Al₂O₃; □ Ni/W/AT. 82
- Fig. 4.1 Diagrama de áreas de predominio de especies acuosas de Ni²⁺ como función del pH y concentración de contra iones (NH₃ y NO₃⁻), calculado a temperatura estándar (25 °C) y [Ni²⁺]= 0.7 M. La variación de Log[NH₃] considera [NO₃⁻]= 1.4 mol·L⁻¹ proveniente de la disociación del Ni(NO₃)₂. Incluye trayectoria de pH de la solución (x)Ni como función de la concentración de contra iones. 90
- Fig. 4.2 Diagrama representativo de distribución molar de especies acuosas de níquel en función del pH de la solución, calculado a temperatura estándar (25 °C), [Ni²⁺]= 0.7, [NH₃]= 4 M. 91
- Fig. 4.3 Diagrama de área de predominio de especies acuosas de níquel en el sistema níquel-citrato como función del pH y concentración de contra iones (NH₃ y NO₃⁻). Calculado a temperatura estándar (25 °C), [Ni²⁺]= 0.7 y

$[Cit^{3-}]/[Ni^{2+}]=2$. La variación de $\text{Log}[\text{NH}_3]$ considera $[\text{NO}_3^-]=1.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ proveniente de la disociación del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Incluye trayectoria de pH de la solución (x)Ni-Cit como función de la concentración de contra iones.

92

- Fig. 4.4 Diagrama de área de predominio de especies acuosas de citrato en el sistema níquel-citrato como función del pH y concentración de contra iones (NH_3 y NO_3^-). Calculado bajo las mismas consideraciones que en la Fig. 4.3. 93
- Fig. 4.5 Diagrama de distribución molar de especies acuosas níquel-citrato (global) en función del pH de la solución, calculado a temperatura estándar (25°C), $[\text{Ni}^{2+}]=0.7$ y $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Ni}^{2+}]=2$. 93
- Fig. 4.6 Espectros UV-vis de soluciones acuosas de níquel nitrato y ácido cítrico ($[\text{Ni}^{2+}]=0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Ni}^{2+}]=2$) a distintos pH de solución: (a) (0.3)Ni-Cit; (b) (3.4)Ni-Cit; (c) (5.1)Ni-Cit; y (d) (8.7)Ni-Cit 95
- Fig. 4.7 Espectros FT-IR de la solución de (a) nitrato de níquel (pH 3.7; $[\text{Ni}^{2+}]=0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), (b) ácido cítrico (pH 1.8; $[\text{Cit}^{3-}]=1.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) y las soluciones níquel-citrato ($[\text{Ni}^{2+}]=0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Ni}^{2+}]=2$) a varios valores de pH: (c) (0.3)Ni-Cit; (d) (3.4)Ni-Cit; (e) (5.1)Ni-Cit; y (f) (8.7)Ni-Cit. Temperatura ambiente 25°C . 96
- Fig. 4.8 Espectros RD UV-vis del catalizador óxido (a) W/ Al_2O_3 , (b) Ni/W/ Al_2O_3 y (x)AC-Ni/W/ Al_2O_3 impregnados a diferentes pH: (c) 0.3, (d) 3.4, (e) 5.1 y (f) 8.7. Secados a 120°C . 98
- Fig. 4.9 Espectros RD UV-vis de catalizadores óxido (a) W/AT, (b) Ni/W/AT y (x)AC-Ni/W/AT impregnados a diferentes pH: (c) 0.3, (d) 3.4, (e) 5.1 y (f) 8.7. Secados a 120°C . 98
- Fig. 4.10 Relación de intensidad de bandas W^{Oh}/W^{Th} en RD UV-Vis para catalizadores óxido AC-Ni/W soportados en Al_2O_3 en función del pH de la solución de impregnación de níquel (segunda etapa de impregnación). Los catalizadores W y Ni/W soportados en Al_2O_3 se muestran como referencia. 100
- Fig. 4.11 Espectros FTIR de (a) Al_2O_3 y catalizadores (x)AC-Ni/W/ Al_2O_3 preparados a distintos valores de pH: (b) 0.3 (c) 3.4, (d) 5.1, y (e) 8.7. Las muestras fueron diluidas al 5% en peso de catalizador/KBr. 101
- Fig. 4.12 Espectros FTIR de (a) AT y catalizadores (pH)AC-Ni/W/ Al_2O_3 preparados a distintos valores de pH: (b) 0.3 (c) 3.4, (d) 5.1, y (e) 8.7. Las muestras fueron diluidas al 5% en peso de catalizador/KBr. 101
- Fig. 4.13 Espectros Raman de catalizadores soportados en Al_2O_3 : (a) (0.3)AC-Ni/W, y (b) (5.1)AC-Ni/W. 102
- Fig. 4.14 Espectros Raman de catalizadores soportados en AT: (a) (0.3)AC-Ni/W, y (b) (5.1)AC-Ni/W. 102
- Fig. 4.15 Perfiles TPR de catalizadores soportados en Al_2O_3 . (a) (3.7)Ni/W y (x)AC-Ni/W preparados a distintos valores de pH: (b) 0.3, (c) 3.4, (d) 5.1, y (e) 8.7. 104
- Fig. 4.16 Perfiles TPR de catalizadores soportados en AT. (a) (3.7)Ni/W y (x)AC-Ni/W preparados a distintos valores de pH: (b) 0.3, (c) 3.4, (d) 5.1, y (e) 8.7. 104
- Fig. 4.17 Perfiles TPR y espectros MS de H_2 , CO_2 , CO y CH_4 del catalizador (5.1)AC-Ni/W. 105
- Fig. 4.18 Imágenes HRTEM representativas de los catalizadores sulfurados: (a) Ni/W/ Al_2O_3 , (b) (0.3)AC-Ni/W/ Al_2O_3 , y (c) (5.1)AC-Ni/W/ Al_2O_3 . 106
- Fig. 4.19 Imágenes HRTEM representativas de los catalizadores sulfurados: (a) Ni/W/AT, (b) (0.3)AC-Ni/W/AT, y (c) (5.1)AC-Ni/W/AT. 106
- Fig. 4.20 Histogramas de (i) número de apilamiento y (ii) longitud de laminillas de WS_2 sobre la superficie de catalizadores sulfurados soportados en Al_2O_3 : ■ (3.7)Ni/W, ■ (0.3)AC-Ni/W, y □ (5.1)AC-Ni/W. 107
- Fig. 4.21 Histogramas de (i) número de apilamiento y (ii) longitud de laminillas de WS_2 sobre la superficie de catalizadores sulfurados soportados en AT: ■ (3.7)Ni/W, ■ (0.3)AC-Ni/W, y □ (5.1)AC-Ni/W. 107
- Fig. 4.22 Espectro XPS W4f de catalizadores sulfurados (a) (3.7)Ni/W/ Al_2O_3 , (b) (0.3)AC-Ni/W/ Al_2O_3 , y (c) (5.1)AC-Ni/W/ Al_2O_3 , (d) (3.7)Ni/W/AT y (e) (5.1)AC-Ni/W/AT 110
- Fig. 4.23 Espectro XPS Ni2p de catalizadores sulfurados: (a) (3.7)Ni/W/ Al_2O_3 , (b) (0.3)AC-Ni/W/AT, y (c) (5.1)AC-Ni/W/ Al_2O_3 , (d) (3.7)Ni/W/AT y (e) (5.1)AC-Ni/W/AT. 110
- Fig. 4.24 Velocidades de reacción inicial en la hidrodesulfuración de 46-DMDBT para catalizadores sulfurados (3.7)Ni/W y (x)AC-Ni/W soportados en: □ Al_2O_3 y ○ AT. 112
- Fig. 4.25 Distribución de rendimiento de productos en función de la conversión de 46-DMDBT para catalizadores soportados en Al_2O_3 representativos: (a) (3.7)Ni/W; y (b) (5.1)AC-Ni/W. □ 33-DMCHB; ◇ 33-DMBCH; ○ DMthDBT; △ 33-DMBF. 112
- Fig. 4.26 Distribución de rendimiento de productos en función de la conversión de 46-DMDBT para catalizadores soportados en Al_2O_3 representativos: (a) (3.7)Ni/W; y (b) (5.1)AC-Ni/W. □ 33-DMCHB; ◇ 33-DMBCH; ○ DMthDBT; △ 33-DMBF. 112
- Fig. 4.27 Velocidad de reacción en la hidrodesulfuración de gasóleo como función de la temperatura para los catalizadores sulfurados: □ Ni/W/AT; + (0.3)AC-Ni/W/AT; △ Ni(W)/AC; x (0.3)AC-Ni/W/AT; △ Ni(W)/AC. 115

Fig. 4.28 Determinación de energía de activación aparente para la hidrodesulfuración de gasóleo para los catalizadores sulfurados: \square Ni/W/AT ; + (0.3)AC-Ni/W/AT; Ni/W/AT ; x (0.3)AC-Ni/W/AT; Ni/W/AT .	115
Fig. 4.29 Representación esquemática de especies carbonosas actuando como soporte intermediario. Adaptado de [132].	118
Fig. 4.30 Esquema del complejo superficial MO-Ni-Cit (M= Al o Ti). Adaptado de [191].	119
Fig. 4.31 Correlación: fracción molar del complejo acuoso $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ en la solución de impregnación y la velocidad de reacción inicial en la hidrodesulfuración de 46-DMDBT para catalizadores (x)AC-Ni/W soportados: \square Al_2O_3 y \circ AT.	120
Fig. A.1 Imagen original de la descomposición del espectro XPS (Tamaño original: 847 x 407 pixeles). Representativa de la señal W4f del catalizador sulfurado Ni/W/AT.	138
Fig. B.2 Imagen recortada del espectro XPS original. Tamaño de la imagen: 761 x 269 pixeles, equivalente a: x= Binding Energy (eV)= 44-25; y= Intensity (cps)= 0-44.	138
Fig. A.3 Espectro XPS recuperado a partir del cómputo de la imagen	139
Fig. D.1 Espectros DR UV-Vis de materiales W/ Al_2O_3 calcinados a 400 °C con distintos porcentajes en peso de W: (a) Al_2O_3 , (b) 10 %W/ Al_2O_3 , (c) 10 %W/ Al_2O_3 , (d) 20 %W/ Al_2O_3 , (e) 25 %W/ Al_2O_3 , y (f) 30 %W/ Al_2O_3 .	151
Fig. D.2 Espectros DR UV-Vis de materiales W/ Al_2O_3 secados a 120 °C con distintos porcentajes en peso de W: (a) Al_2O_3 , (b) 10 %W/ Al_2O_3 , (c) 10 %W/ Al_2O_3 , (d) 20 %W/ Al_2O_3 , (e) 25 %W/ Al_2O_3 , y (f) 30 %W/ Al_2O_3 .	152
Fig. D.3 Espectros DR UV-Vis de materiales W/AT calcinados a 400 °C con distintos porcentajes en peso de W: (a) AT, (b) 10 %W/ Al_2O_3 , (c) 10 %W/ AT, (d) 20 %W/ AT, (e) 25 %W/ AT, y (f) 30 %W/ AT.	152
Fig. D.4 Espectros DR UV-Vis de materiales W/AT secados a 120 °C con distintos porcentajes en peso de W: (a) Al_2O_3 , (b) 10 %W/ Al_2O_3 , (c) 10 %W/ Al_2O_3 , (d) 20 %W/ Al_2O_3 , (e) 25 %W/ Al_2O_3 , y (f) 30 %W/ Al_2O_3 .	153
Fig. D.5 Diagrama Tauc para los espectros de los catalizadores W/ Al_2O_3 calcinados a 400 °C con distinta carga de tungsteno: (a) Al_2O_3 , (b) 10 %W/ Al_2O_3 , (c) 10 %W/ Al_2O_3 , (d) 20 %W/ Al_2O_3 , (e) 25 %W/ Al_2O_3 , y (f) 30 %W/ Al_2O_3 .	153
Fig. D.6 Diagrama Tauc para los espectros de los catalizadores W/ Al_2O_3 no calcinados (120 °C) con distinta carga de tungsteno: (a) Al_2O_3 , (b) 10 %W/ Al_2O_3 , (c) 10 %W/ Al_2O_3 , (d) 20 %W/ Al_2O_3 , (e) 25 %W/ Al_2O_3 , y (f) 30 %W/ Al_2O_3 .	154
Fig. D.7 Diagrama Tauc para los espectros de los catalizadores W/AT calcinados a 400 °C con distinta carga de tungsteno: (a) Al_2O_3 , (b) 10 %W/ Al_2O_3 , (c) 10 %W/ Al_2O_3 , (d) 20 %W/ Al_2O_3 , (e) 25 %W/ Al_2O_3 , y (f) 30 %W/ Al_2O_3 .	154
Fig. D.8 Diagrama Tauc para los espectros de los catalizadores W/AT no calcinados (120 °C) con distinta carga de tungsteno: (a) Al_2O_3 , (b) 10 %W/ Al_2O_3 , (c) 10 %W/ Al_2O_3 , (d) 20 %W/ Al_2O_3 , (e) 25 %W/ Al_2O_3 , y (f) 30 %W/ Al_2O_3 .	154

Índice de tablas

<i>Tabla 1.1 Catalizadores utilizados en procesos industriales de hidrotratamiento y su actividad hidrogenante [12]</i>	17
<i>Tabla 2-1 Composición de los soportes catalíticos</i>	35
<i>Tabla 2-2 Nomenclatura utilizada para la identificación de catalizadores soportados en Al_2O_3 y $Al_2O_3-TiO_2$ (AT)</i>	36
<i>Tabla 2-3 Condiciones de operación del sistema de reacción</i>	41
<i>Tabla 3-1 Composición metálica, propiedades texturales, punto de carga cero y estructura cristalina de soportes calcinados a 500°C.</i>	45
<i>Tabla 3-2 Asignación de bandas FDR a distancias interatómicas del modelo cristalino de $c-Al_2O_3$ [182].</i>	49
<i>Tabla 3-3 Distancia interatómica para el modelo cristalino $t-TiO_2$ [183] y asignación a bandas FDR del material TiO_2.</i>	50
<i>Tabla 3-4 Número de apilamiento (\bar{N}) y longitud de laminillas (\bar{L}) promedio de cristalitos WS_2 soportados en los catalizadores sulfurados $Ni/W/Al_2O_3$ y $Ni/W/AT$.</i>	72
<i>Tabla 3-5 Composición y relación atómica superficial de especies de W y Ni en catalizadores sulfurados (3.7)Ni/W, (0.3)AC-Ni/W y (5.1)AC-Ni/W, obtenidos a partir de los espectros XPS Ni4f y Ni2p.</i>	74
<i>Tabla 3-6 Rendimiento de productos y relación de selectividad a 15 % de conversión de 46-DMDBT para catalizadores sulfurados $Ni/W/Al_2O_3$ y $Ni/W/AT$. Secados a 120 °C o calcinados a 400 °C previo a la sulfuración.</i>	79
<i>Tabla 3-7 Conversión, constantes cinéticas aparentes y energía de activación en la hidrodesulfuración de gasóleo obtenido para distintos catalizadores Ni/W.</i>	82
<i>Tabla 4-1 Características de las soluciones (x)Ni y (x)Ni-Cit representativas de cada zona de predominio.</i>	94
<i>Tabla 4-2 Asignación de bandas de absorción de infrarrojo para especies de ácido cítrico en solución.</i>	97
<i>Tabla 4-3 Comparación de la segunda banda de transferencia electrónica d-d de níquel en solución y en catalizadores Ni/W y AC-Ni/W soportados en Al_2O_3 y AT.</i>	99
<i>Tabla 4-4 Número de apilamiento (un.) y longitud de laminillas (nm) promedio de cristalitos WS_2 soportados en catalizadores sulfurados.</i>	108
<i>Tabla 4-5 Abundancia metálica en la superficie de catalizadores sulfurados (3.7)Ni/W y (x)AC-Ni/W soportados en Al_2O_3 y AT.</i>	108
<i>Tabla 4-6 Composición y relación atómica superficial de especies de W y Ni en catalizadores sulfurados (3.7)Ni/W, (0.3)AC-Ni/W y (5.1)AC-Ni/W, obtenidos a partir de los espectros XPS Ni4f y Ni2p.</i>	111
<i>Tabla 4-7 Rendimiento de productos y relación de selectividad a 15 % de conversión de 46-DMDBT para catalizadores sulfurados (3.7)Ni/W y (x)AC-Ni/W soportados en Al_2O_3 y AT.</i>	113
<i>Tabla 4-8 Conversión, constantes cinéticas aparentes y energía de activación en la hidrodesulfuración de gasóleo obtenido para distintos catalizadores Ni/W.</i>	116
<i>Tabla B-1 Parámetros de ajuste para la descomposición del espectros XPS W4f de catalizadores sulfurados Ni/W soportados</i>	143
<i>Tabla B-2 Parámetros de ajuste para la descomposición del espectros XPS Ni2p de catalizadores sulfurados Ni/W soportados</i>	143
<i>Tabla C-1 Propiedades del gasóleo OPE-1528-49954.</i>	147
<i>Tabla C 2 Composición (ppm de azufre) de moléculas azufradas</i>	148

Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes

El desarrollo sostenible, equilibrio entre el progreso socio-económico y la conservación del medio ambiente, es un paradigma moderno [1]. Por ello las estrategias energéticas actuales se concentran en el desarrollo y uso de sistemas energéticos limpios, eficientes y regulados por estrictos controles de emisiones [2-4]. En particular para el sector transporte, acciones como la implementación de motores más eficientes, el consumo de combustibles de mayor calidad, las mejoras tecnológicas en dispositivos de control de emisiones y programas de verificación vehicular contribuyen activamente a la disminución de las emisiones nocivas al ambiente [5].

En la actualidad, la presencia de compuestos azufrados en los combustibles es uno de los mayores obstáculos para continuar con la supresión de emisiones al ambiente. Producto de la combustión de estos compuestos se genera óxidos de azufre (SO_x), el cual es responsable directo de la lluvia ácida y de material particulado (MP) [5]. El óxido de azufre también tiene afecta la funcionalidad de los motores e instrumentos de control de emisiones, lo que incrementa la producción de contaminantes, CO_x , SO_x , NO_x y entre otros. Actualmente, las tecnologías diésel permiten la disminución de emisiones de escape hasta en ~95 %, siempre y cuando se utilice diésel con ultra bajo contenido en azufre (DUBA) [6]. A fin de mejorar la calidad del aire y el desempeño de los motores, se encuentran vigentes regulaciones ambientales que limitan la concentración máxima de azufre en diésel (EUA, México y Canadá: 15 partes por millón de azufre (ppmS) [7-9]; Europa y Asia-Pacífico: 10 ppmS) [10,11] y cuya tendencia [2,3] apunta a la producción y consumo de combustibles virtualmente libres de azufre. Como consecuencia se prevén incrementos a los requerimientos de las normas ambientales. Aunque la producción y consumo de fuentes de energía limpias es crucial para la atenuación de la contaminación ambiental, este distinguido propósito afronta continuamente retos tecnológicos que deben ser afrontados.

1.2 El reto tecnológico

El cumplimiento de las normas ambientales vigentes (<15 ppm de azufre en diésel) e incluso la producción de combustibles virtualmente libres de azufre requiere incrementos continuos, es crucial en la atenuación de la contaminación ambiental. Sin embargo, estar dentro del margen de las regulaciones representa incrementos continuos en el desempeño de las unidades de hidrotratamiento, constituyendo enormes desafíos a la industria de refinación. La complejidad del desafío se

incrementa si se tiene en cuenta que las refinerías no tienen total control sobre la composición del crudo.

Típicamente, las corrientes de hidrotratamiento de diésel (gasóleo) contienen los compuestos más difíciles de desulfurar [20-23]. Adicionalmente, la creciente demanda de diésel comienza a ser cubierta mediante la revalorización de crudos de baja calidad. Esto implica incrementos sustanciales en la concentración de compuestos azufrados refractarios en la hidrosulfuración tradicional. Como consecuencia, las exigencias al proceso se incrementarán considerablemente. Por ejemplo, el contenido de azufre en una corriente de gasóleo varía entre 0.7 y 2.0 % en peso de azufre (7,000-20,000 ppm de azufre) [12,13], mientras que el diésel que cumpla las normas ambientales vigentes no deberá superar las 15 ppm de azufre [7-9]. Esto implica eliminar más del 99.8 % del azufre total de las corrientes, lo cual incluye la dificultad de convertir moléculas azufradas refractarias. El incremento en la severidad de las condiciones de operación, tales como temperatura y presión, así como la disminución del flujo y recirculación de las corrientes de hidrotratamiento favorece el rendimiento de desulfuración, aunque el margen de manipulación es limitado. El incremento de cualquiera de estos parámetros acelera la desactivación de los catalizadores de hidrotratamiento, la disminución de producto líquido y el incremento en los costos de operación. Dadas estas limitantes, se considera que el mejoramiento de los catalizadores de hidrotratamiento, en términos de eficiencia y resistencia, representa una opción con alto potencial para la mejora de las unidades de hidrotratamiento [12,14-16]. En general, la evolución del sistema catalítico provee de flexibilidad a los procesos para afrontar continuas exigencias, tales como la variabilidad en la composición de la alimentación, el incremento en la complejidad de las moléculas azufradas y el aumento en la severidad de las condiciones de operación.

El panorama anterior refleja estrechamente el ámbito mexicano donde la red de refinerías se encuentra desactualizado y no logra cumplir con las normatividades y su disponibilidad de crudo se concentra en su mayoría en crudo pesado (Maya: 22.2 ° API y 3.4 % en peso de azufre). En consecuencia, dentro de las estrategias de inversión para incrementar la competitividad del sector de refinación se considera el incremento en la capacidad de producción de gasolinas y gasóleo mediante la revalorización de corrientes pesadas [17]. Adicionalmente, el proyecto de “Calidad de Combustibles” de Petróleos Mexicanos (PEMEX) tiene como objetivo homologar la calidad de gasolina y diésel nacional con los estándares internacionales [18]. Para ello, el proyecto de “Calidad de Combustibles Fase Diésel” contempla de manera prioritaria la modernización de las unidades de hidrotratamiento de gasóleo [17,18]. En contribución a lo anterior, partir del año 2009 arrancó el Fondo Sectorial CONACyT-SENER-Hidrocarburos [19], cuyo objetivo es desarrollar proyectos de investigación científica y tecnológica aplicada en materia de hidrocarburos enfocados a las necesidades tecnológicas

de Petróleos Mexicanos (PEMEX). Cabe destacar que entre las cuatro prioridades que atiende este fondo se encuentra el desarrollo de catalizadores para la hidrodesulfuración de diésel.

1.3 *Hidrotratamiento de*

La unidad central del hidrotratamiento es generalmente uno o una serie de reactores de lecho escurrido (en inglés: trickle bed). El lecho catalítico de estos reactores es constituido por múltiples camas de catalizador, los cuales dependen de la alimentación y especificaciones del producto [12,20]. Convencionalmente, el hidrotratamiento de gasóleo se lleva a cabo entre 1.5-10 MPa y 320-400 °C, y utiliza catalizadores soportados de molibdeno promovidos con cobalto o níquel, CoMo y NiMo. El contenido metálico en estos catalizadores está en el orden de 10-30 y 3-6 % en peso de molibdeno y cobalto (o níquel), respectivamente. El soporte catalítico es usualmente γ -Al₂O₃ con alta área superficial (150-400 m²·g⁻¹), muy baja acidez superficial y alta estabilidad térmica y mecánica [12]. Por lo general, el catalizador que conforman el lecho catalítico dentro de los reactores de hidrotratamiento poseen una geometría esférica, cilíndrica o polilobular de aproximadamente un milímetro de diámetro, lo que minimiza la caída de presión dentro del reactor. La geometría, en combinación con la porosidad adecuada, distribución unimodal de mesoporos (7-15 nm), permite minimizar las limitaciones por difusión molecular intrapartícula [12,13].

Existen distintos procesos de hidrotratamiento, los cuales tratan corrientes de alimentación que van desde nafta hasta residuos de vacío. En particular, el hidrotratamiento de gasóleo tiene como objetivo la remoción de impurezas (principalmente azufre y nitrógeno) de gran variedad de compuestos orgánicos presentes en las corrientes que dan origen al diésel. La eliminación de impurezas, además de contribuir a la mejora de la calidad del diésel, también evita la inhibición de otras reacciones de hidrotratamiento y ayuda a proteger las unidades subsecuentes del proceso de la corrosión y envenenamiento de sus catalizadores [12,14,20]. Para ello, el proceso de hidrotratamiento de gasóleo involucra varias reacciones simultáneas, entre las que destaca la hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN). Como se puede inferir en sus nombres, estas reacciones involucran la remoción de los heteroátomos, azufre y nitrógeno, respectivamente. Además, el hidrotratamiento permite en algunos casos la hidrodesoxigenación, la hidrogenación de aromáticos y la saturación de olefinas. En específico, las reacciones de hidrotratamiento consisten en la saturación de enlaces C=C (hidrogenación) y en la ruptura los enlaces C-heteroátomo (hidrogenólisis) [21,22].

Durante el hidrotratamiento de gasóleo, los compuestos azufrados suelen ser las impurezas más abundantes y constituir los compuestos más refractarios. Dada la naturaleza de las corrientes de alimentación, existe una gran variedad de compuestos orgánicos azufrados que simultáneamente

toman parte en la hidrodesulfuración. Entre ellos, el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y especialmente el 4,6-dimetildibenzotiofeno (46-DMDBT), llamados alquil-DBT, se consideran moléculas refractarias a la hidrodesulfuración [23-26] y representan el principal impedimento para alcanzar mayores rendimientos de desulfuración. Por ejemplo, en un catalizador tradicional CoMo o NiMo soportado en Al₂O₃, el 46-DMDBT suele ser ~10 veces menos reactivo que el dibenzotiofeno (DBT) [26-31].

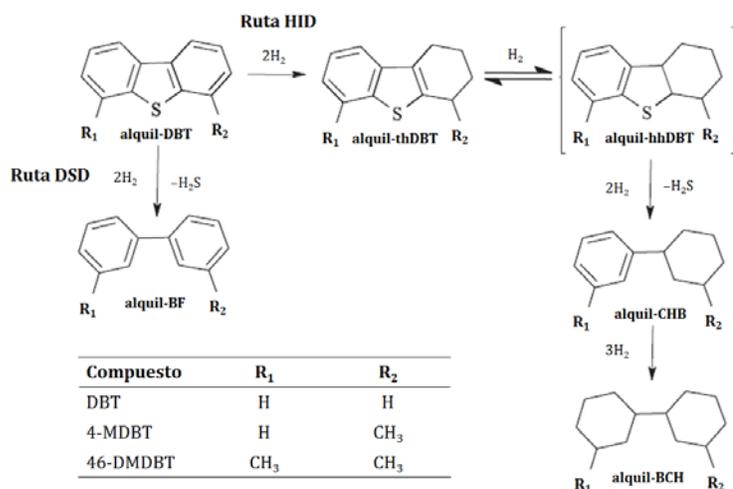


Fig. 1.1 Esquema de reacción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (46-DMDBT).

Diversos estudios cinéticos [29,30,32] coinciden en que el mecanismo de hidrodesulfuración del DBT y compuestos alquil-DBT se lleva a cabo a través de dos rutas de reacción paralelas [Fig. 1.1]: (i) desulfuración directa (DSD), y (ii) la hidrogenación (HID). La DSD involucra la ruptura directa del enlace C-S, resultando en la formación del alquil-bifenil (alquil-BF). La HID involucra la hidrogenación de un anillo aromático previo a la hidrogenólisis del enlace C-S. Por esta ruta se producen los compuestos desulfurados alquil-ciclohexilbenceno (alquil-CHB), vía los compuestos pre-hidrogenados intermedios, alquil-tetrahidodibenzotiofeno (alquil-thDBT) y alquil-hexahidrodibenzotiofeno (alquil-hhDBT). Una vez formado el alquil-CHB, un segundo paso de hidrogenación lleva a la formación del alquil-biciclohexil (alquil-BCH).

Independientemente del compuesto alquil-DBT, la fase MoS₂ (o WS₂) no promovida favorece la ruta de HID. Cuando estas fases son promovidas con cobalto, la ruta DSD se beneficia significativamente, aunque únicamente para el caso del DBT. Para el resto de los compuestos alquil-DBT este efecto es limitado [30,33]. Lo anterior está relacionado con la presencia de grupos alquil adyacentes al átomo de azufre (especialmente en la posición 4 y 6, por ejemplo: 4,6-dimetildibenzotiofeno) los cuales son responsables de impedimentos estéricos y de la polarización del enlace C-S [29-31,34-37]. No obstante, se ha sugerido que la adsorción lateral de la molécula, la cual involucraría los elec-

trones- π de los anillos aromáticos, no estaría impedida estéricamente [29,30,34]. En consecuencia, la desulfuración a través de la ruta HID representa una alternativa para superar las limitaciones del 46-DMDBT en la DSD.

1.4 Catalizadores de hidrotratamiento

Tradicionalmente, los sulfuros binarios cobalto- y níquel-molibdeno (CoMo y NiMo respectivamente) y níquel-tungsteno (NiW) soportados en γ -Al₂O₃, son utilizados como catalizadores industriales de hidrotratamiento de gasóleo. Estos catalizadores, sin ser los más eficientes, suelen ser los más rentables para su utilización en la industria debido a su aceptable rendimiento y resistencia a las condiciones del proceso [20].

Tabla 1.1 Catalizadores utilizados en procesos industriales de hidrotratamiento y su actividad hidrogenante [12]

Metales	Aplicación ^a				Activación	Actividad Hidrogenante
	HDS	HDN	HDA	HC		
CoMo	✓				Sulfuración	Moderada
NiMo		✓		✓	Sulfuración	Alta
NiW		✓	✓	✓	Sulfuración	Muy alta

^a Hidrodesulfuración (HDS); hidrodensnitración (HDN); hidrodensaromatización (HDA); hidrocrackeo (HC).

Dada su naturaleza, el sistema CoMo se utiliza principalmente para la hidrodesulfuración tradicional debido a su potencial en la desulfuración directa, mientras que la capacidad hidrogenante moderada del sistema NiMo es útil cuando la hidrodensnitración (HDN) se vuelve importante. No obstante, ambos sistemas catalíticos presentan relativamente bajo desempeño en la hidrodesulfuración de compuestos alquil-DBT [27,38,39]. En tanto, el sulfuro binario níquel-tungsteno (NiW) ha demostrado capacidades sobresalientes en la hidrogenación [12,13,30,33,40-43] y es utilizada ampliamente en procesos de refinación con altos requerimientos de hidrogenación [Tabla 1.1]. Además, ha sido evaluado satisfactoriamente en la hidrodesulfuración de DBT [33,44-48] y en la hidrodensnitración de aromáticos [49-51] a escala laboratorio. Por tanto, el sistema NiW representa un alto potencial para ser implementación en la hidrodesulfuración profunda de gasóleos. No obstante, el sistema NiW/Al₂O₃ involucra aspectos que desfavorecen la formación de la fase activa que limitan su máximo potencial catalítico. Entre los problemas identificados se encuentra aspectos relacionados a fenómenos superficiales que dificultan la formación óptima de la fase activa.

1.4.1 Fase activa

Los avances más significativos en el mejoramiento de catalizadores heterogéneos se ha alcanzado mediante el entendimiento de las propiedades catalíticas que influyen en el desempeño del catalizador y los fenómenos que intervienen en la formación de la fase activa [20,41,52-55]. En los catalizadores de hidrodesulfuración no es la excepción. Aunque la cantidad de estudios relacionados con la fase activa de catalizadores sulfurados NiW es limitada [56-60], existen diversos trabajos enfocados al sistema (Co)Ni-Mo [57,61-67] que proveen un punto de referencia para entender los fundamentos del sistema NiW. Lo anterior se apoya en que ambas fases comparten una estructura equivalente [56-58,67] y pueden ser descritas a partir del mismo modelo geométrico [Fig. 1.2].

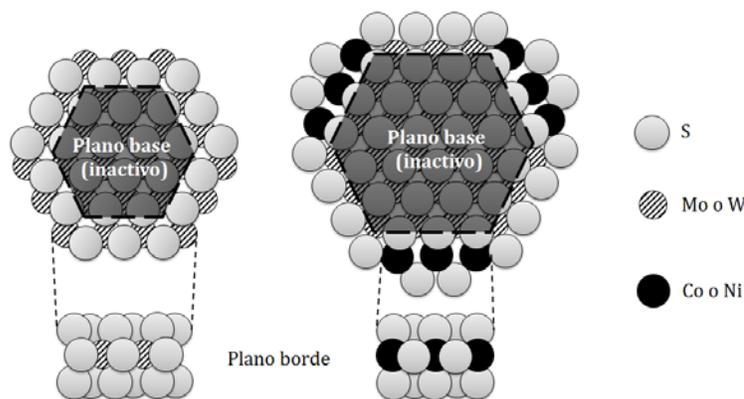


Fig. 1.2 Estructura cristalina laminar de la fase (a) MoS₂ (o WS₂) y (b) (Co)Ni-Mo-S (o Ni-W-S). Adaptado de [58].

De acuerdo con el modelo geométrico anterior, la fase activa está formada por laminillas S-Mo-S (o S-W-S), en donde los átomos del promotor (Co o Ni) se encuentran ubicados en el mismo plano de los átomos de Mo (o W) [68,69]. La concentración del cobalto o níquel parte de cero, MoS₂ (o WS₂) puro, hasta el recubrimiento total de los bordes [70]. Los planos basales son inactivos en la adsorción de moléculas, por lo que también se consideran inactivos en las reacciones de hidrotreamiento [71]. En tanto, los sitios activos a la hidrogenación e hidrogenólisis se relacionan con sitios coordinadamente insaturados (en inglés: coordinated unsaturated sites, CUS) [72]. Estos sitios se relacionan con iones de molibdeno o tungsteno ubicados en los bordes, filos y esquinas de las laminillas MoS₂ (o WS₂) con vacantes de azufre.

Correlaciones teórico-experimentales sugieren que la capacidad catalítica de estos sitios en reacciones de hidrodesulfuración se sujeta al Principio de Sabatier [43,73]. Es decir, la interacción moderada el reactivo y el sitio activo es indispensable para alcanzar un óptimo de actividad. En relación a lo anterior, diversos estudios coinciden en que el valor óptimo de energía de enlace metal-azufre que maximiza el potencial catalítico en reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación es ~ 32 kCal·mol⁻¹ [13,30,33,40-43], valor que se alcanza con la promoción de los bordes de las estructuras

laminares de MoS_2 y WS_2 con átomos de cobalto o níquel. En este sentido, la actividad específica de las fases promovidas, llamadas fases mixtas “CoMoS”, “NiMoS” y “NiWS”, son aproximadamente 30 veces más activas que las estructuras no promovidas, MoS_2 (o WS_2) [20,46,74,75]. En particular, el sistema NiW se ubica entre los sistemas catalíticos con mayor potencial de hidrogenación de aromáticos y la hidrodesulfuración de DBT [13,30,33,40-43].

Por otra parte, diversos estudios han encontrado una relación entre la morfología y la funcionalidad catalítica de los aglomerados MoS_2 . Por un lado, se propuso que la estructura monolaminar es preferencialmente hidrogenante, mientras que la multilaminar favorece la hidrogenólisis [28]. Otros estudios proponen que los sitios ubicados en las esquinas de las laminillas [Fig. 1.3] son activos en la DSD, mientras que los situados en los bordes lo serían en la HID [76]. No obstante, a partir de modelos geométricos se formuló la posibilidad de que los sitios de bordes podrían funcionar para ambas rutas [77]. Por otro lado, el modelo “rim-edge” (margen-borde; [Fig. 1.3]) enfatiza que las reacciones de HID de alquil-DBT podrían realizarse exclusivamente sobre los márgenes y esquina de las laminillas (sitios “rim”), mientras que en los sitios de borde (“edge”) se promovería la DSD [78].

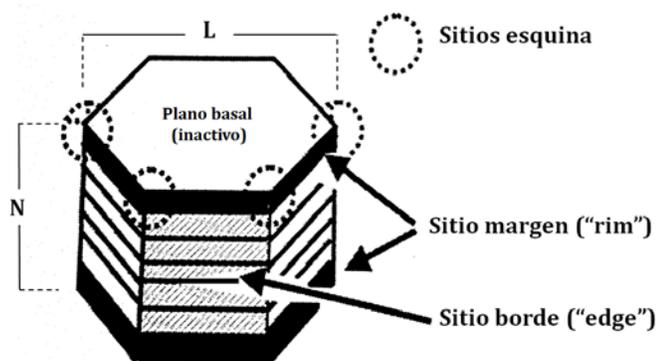


Fig. 1.3 Modelo "rim-edge" de las fase MoS_2 soportada. Adaptado de [78].

Experimentalmente se identificó la existencia de un sitio selectivo a la HID, llamado sitio “brim” [79]. Estos sitios se ubican adyacentes al margen de las laminillas, y a diferencia de los sitios CUS, se encuentran completamente coordinados con azufre y poseen carácter metálico, lo que los hace activos en la HID y resistentes a la inhibición por H_2S . No obstante, son susceptibles a la inhibición por nitrogenados.

En conjunto, los distintos modelos son indicativos de la correlación entre la selectividad y la morfología de los conglomerados de WS_2 . En otras palabras, una relación alta entre el número de apilamiento (N) y la longitud de la laminilla de WS_2 (L), N/L, reflejaría una mayor densidad de sitios activos. No obstante, dada la doble funcionalidad de los sitios activos, la desulfuración vía la ruta de HID requeriría un balance de sitios de hidrogenación e hidrogenólisis, o dispersión óptima de la fase

MoS₂ o WS₂, que permita maximizar la capacidad catalítica hacia la hidrodesulfuración de alquil-DBT. Para ello, el soporte juega un papel importante.

1.4.2 Efecto del soporte

La influencia del soporte catalítico sobre el desempeño de los catalizadores de hidrotratamiento está documentado ampliamente [13,52,54]. De manera relevante, se han identificado interacciones entre la fase activa y la superficie del soporte que influyen en la morfología y orientación de las estructuras CoMoS o NiMoS. A partir de lo anterior, se propuso la existencia de dos tipos de estructuras en alúmina [80], conocidos como estructuras CoMoS Tipo I y Tipo II [Fig. 1.4].

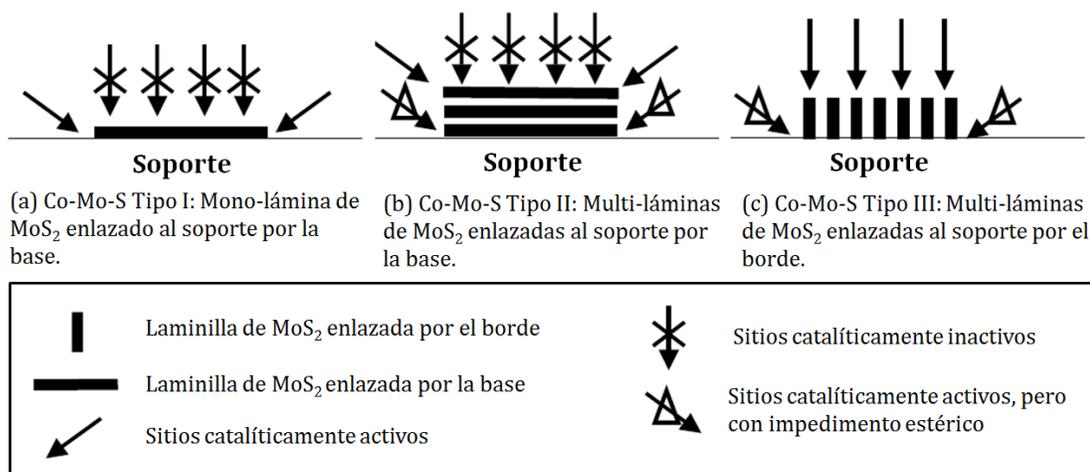


Fig. 1.4 Morfología y orientación de los conglomerados de MoS₂. (a) Co-Mo-S Tipo I; (b) Co-Mo-S Tipo II; y (c) Co-Mo-S Tipo III. Adaptado de [81].

La estructura Tipo I (~400 °C), se refiere a una fase parcialmente sulfurada con remanentes de enlaces Mo-O-Al [82]. Este tipo de enlaces está relacionado con fuertes interacciones entre el metal y grupos -OH superficiales de carácter básico y neutro de alúmina creadas durante el proceso de calcinación [83], las cuales forman estructuras monolaminares y representan especies difíciles de sulfurar. Estudios teóricos sugieren que los enlaces con oxígeno involucrados en las interacciones Mo-O-Al y W-O-Al, dificultan la formación de las vacantes de azufre debido a la polarización de los enlaces Mo-S y W-S adyacentes [84,85]. En contraste, la estructura Tipo II está completamente sulfurada (~600 °C) y representa especies más activas que la estructura Tipo I. En este sentido, la estructura Co-Mo-S Tipo II es por lo menos dos veces más activa que la Tipo I [86]. Las interacciones metal-soporte asociadas con la formación de la estructura Tipo II son relativamente más débiles que relacionadas con las estructuras Tipo I y ocasiona la formación de conglomerados MoS₂ de mayor tamaño. Diversos estudios reportan que la presencia de agentes quelantes (NTA, EDTA, ácido cítri-

co, entre otros) en la etapa de sulfuración incrementa significativamente la formación de estructuras Tipo II [86-89].

Recientemente se propuso la existencia de una nueva estructura con alta actividad en la hidrosulfuración, llamada estructura CoMoS Tipo III [Fig. 1.4] [81,90]. La propuesta se fundamenta en el cambio de orientación de las laminillas MoS₂, de la enlazada por la base (Tipo II) a otra enlazada por los bordes (Tipo III). El cambio de orientación se relaciona con la ruptura de enlaces Mo-O-Al durante la sulfuración a altas temperaturas (>600 °C), aunque se facilita con soportes como TiO₂ y SiO₂ [81,90-92]. Dada la orientación de la estructura Tipo III, la cantidad de sitios catalíticamente activos es significativamente mayor a una estructura Tipo II. Los valores típicos de número apilamiento (N) y longitud de las laminillas (L) rondan los 1.4-2.7 y 2.4-4.4 nm, respectivamente [56,70].

En el caso del sistema NiW, la formación de la fase mixta NiWS es más compleja que en los catalizadores basados en molibdeno. Al igual que los catalizadores de molibdeno, los sistemas con tungsteno también forman estructuras W-O-Al durante la calcinación del catalizador (>200 °C) [93-95]. Estas estructuras presentan mayor fuerza de enlace que Mo-O-Al, por lo que son relativamente más difíciles de sulfurar. En este sentido, se ha comprobado que los enlaces W-O, por si solos, son más fuertes que los Mo-O. En consecuencia, la ruptura de los enlaces W-O requiere de mayor temperatura durante el proceso de formación de la fase WS₂ (> 350 °C) [74,75,96,97]. En un catalizador NiW/Al₂O₃ tradicional, la fracción de WS₂ (W⁴⁺) alcanza ~50 % del tungsteno total (400 °C) [74,75,98,99], mientras que la fracción restante se encuentra como WO₃ (W⁶⁺) y especies de tungsteno parcialmente sulfuradas, WO_xS_y (W⁵⁺) [44,75,96,97,100]. En contraste, en catalizadores (Co)NiMo/Al₂O₃ la transformación a MoS₂ es casi completa a las mismas condiciones [99,101]. El aumento en la temperatura de sulfuración, así como la disminución de la fuerza de interacción metal-soporte, ayuda a incrementar el grado de sulfuración de tungsteno. Sin embargo, incrementar el grado de sulfuración de la fase molibdeno o tungsteno no es suficiente para incrementar la actividad catalítica debido a que el incremento desmedido de la temperatura favorecería la sinterización y segregación de las estructuras sulfuradas [97,102,103].

Adicionalmente a lo anterior, se han identificado otros efectos que operan en detrimento de la formación de fase mixta [Fig. 1.5]. Por un lado, la formación de compuestos metálicos segregados o aislados, CoAl₂O₄ (o NiAl₂O₄) y Co₉S₈ (o Ni₃S₂), disminuyen la participación del cobalto o níquel en la promoción de la fase MoS₂ y WS₂, y consecuentemente en la formación de sitios de alto potencial catalítico, CoMoS, NiMoS y NiWS. Incluso con la presencia de la fase mixta, partículas de Co₉S₈ y Ni₃S₂ puede bloquear el acceso a los bordes promovidos [69,103]. En relación con lo anterior, se ha determinado que la relación atómica óptima, Co/(Co+Mo) y Ni/(Ni+Mo), para catalizadores CoMo y NiMo soportados en Al₂O₃ es 0.3 [20], mientras que para el catalizador NiW/Al₂O₃ es Ni/(Ni+W)

=0.4 [46]. Cabe mencionar que estas relaciones pueden variar en función de una menor segregación de metales y óptima promoción de las laminillas MoS_2 y WS_2 .

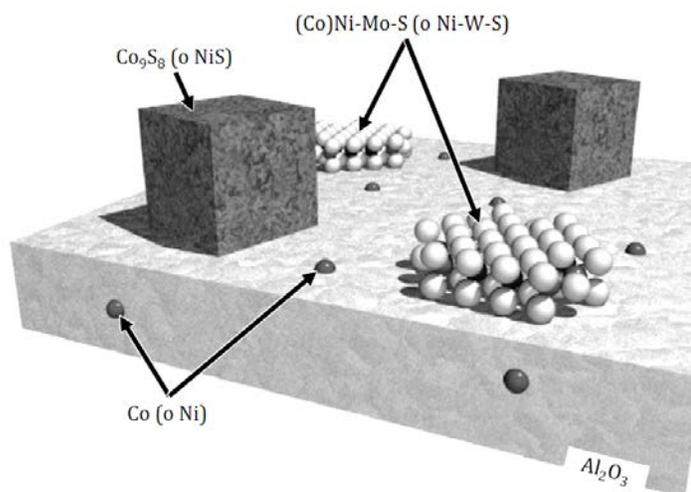


Fig. 1.5 Modelo de interacciones superficiales. Adaptado de [79].

Los compuestos CoAl_2O_4 y NiAl_2O_4 se forman debido a la migración de los iones Co^{2+} y Ni^{2+} hacia sitios con deficiencias catiónicas del soporte Al_2O_3 (generalmente vacantes de Al^{3+} con geometría tetraédrica) [58,104,105]. Adicionalmente, la formación de los sulfuros aislados Co_9S_8 y Ni_3S_2 está relacionada con la sulfuración segregada de las fases metálicas [20,69,106,107], asociado con baja dispersión metálica y con diferencias en los procesos de sulfuración de los componentes metálicos de la fase mixta [104,105]. En particular, durante la sulfuración del sistema NiW o CoW, la aparición del sulfuro de cobalto y níquel (<200 °C) ocurre previa a la sulfuración de tungsteno (>200 °C), originando la segregación de las fases sulfuradas [95,102,104,105]. Incluso la sulfuración del cobalto y níquel es promovida por la presencia de tungsteno [108]. De manera equivalente a la fase NiWS, la formación de la fase CoWS también se evidenció experimentalmente [83]. No obstante, el níquel representa mayor eficiencia en la promoción de la fase WS_2 [102]. Al respecto, el níquel y cobalto tienen la capacidad de formar la fase mixta con WS_2 (>320 °C) vía la interacción estrecha de partículas NiS_x y CoS_x altamente dispersas con especies WO_xS_y (~200 °C) [83,95,99]. Posteriormente, a mayor temperatura la presencia de la fase WS_2 origina la redispersión parcial de especies NiS_x capaces de promover directamente los bordes de las laminillas WS_2 [44,46,102,104,109], incrementando la fracción de la fase mixta NiWS. Por el contrario, las especies CoS_x tienden a sinterizarse fácilmente en Co_9S_8 [44,102]. Por consiguiente, la cantidad de cobalto que termina en la fase CoWS es bastante limitado en comparación con el sistema NiW [110]. Aun así, el grado de promoción en catalizadores NiW/ Al_2O_3 es relativamente bajo (~35 %) [111,112], equivalente al 40 % de promoción de bordes [112]. Por otro lado, se ha observado que la formación de la fase mixta NiWS promueve la sulfuración del tungsteno (~20 %), originando la aparición de mayor cantidad de laminillas WS_2 [46].

Además de la alúmina, los catalizadores basados en MoS_2 y WS_2 han sido preparados en otros soportes, tales como: titanía (TiO_2), zirconia (ZrO_2), magnesia (MgO) y sílice (SiO_2) [54]. Particularmente, la TiO_2 ha llamado la atención debido a que su uso como soporte en catalizadores MoS_2 no promovidos produce hasta 5 veces más actividad que aquellos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [113,114]. Tales incrementos han sido relacionados a fenómenos electrónicos [115], efectos geométricos [70], efectos de orientación [90], y a efectos de promoción por titanio [116,117], aunque ninguna de estas hipótesis ha sido completamente validada. De hecho, se demostró que la promoción de la fase MoS_2 con titanio no es posible [118,119]. Por otro lado, se observó que la titanía incrementa la sulfurabilidad o reducibilidad de la fase metálica [120], además de mejorar la dispersión de la fase sulfuro [121]. No obstante, tales características no explican completamente los incrementos en actividad catalítica de estos catalizadores. Sin embargo, la titanía presenta desventajas inherentes a sus bajas áreas superficiales ($<100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), inadecuadas para los procesos de hidrodesulfuración.

Por otro lado, los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [48,116,121,122], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [50] y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [123] también presentan propiedades interesantes. Entre ellos el uso del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es atractivo debido a que también está relacionado con incrementos de actividad catalítica y selectividad hacia la ruta HID, en comparación con Al_2O_3 [48,124,125]. Tales diferencias se asociaron a una mayor reducibilidad y sulfurabilidad de las fases activas producto de interacciones metal-soporte más débiles. Tal efecto se ve en mayor grado en W que en Mo [48,70,121,126]. Por otro lado, catalizadores NiW soportados en silico-aluminatos sugieren la influencia del soporte sobre la sulfurabilidad de las especies y la morfología de la fase activa [58]. Ahí se plantea que la fuerte interacción entre el soporte y la fase metálica ocasiona la formación de estructuras mono laminares difíciles de sulfuración.

En particular para el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, se han estudiado distintos métodos de síntesis y composiciones. Por un lado, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sintetizada por coprecipitación en solución básica [121], dio como resultado fases segregadas de Al_2O_3 y TiO_2 . Estos materiales impregnados con NiMo alcanzaron la mayor actividad a una composición de 70 % de TiO_2 , logrando superar en casi 3 veces la actividad (comparada en términos del área superficial; $\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$) al usar Al_2O_3 como soporte. No obstante, el área superficial alcanzada por estos soportes ($60 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) es insuficiente para considerar su aplicación en procesos de hidrotratamiento, ya que limita el incremento de la carga metálica. Con la intención de mejorar los parámetros texturales, los mismos autores propusieron soportar TiO_2 sobre Al_2O_3 o boehmita [48]. De esta forma pretendían aprovechar las propiedades texturales de estos últimos, sin embargo no se obtuvieron áreas mayores a $145 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Aun así, el catalizador con 14 % de TiO_2 resultó ~ 2 veces más activo en la HDS de 46-DMDBT que la soportada en boehmita. Aunque fue considerable el aumento en actividad provisto por estos materiales, a la fecha no se ha logrado

explicar con claridad el origen de tan notables ganancias. No obstante, los autores propusieron que el carácter conductor de TiO_2 permite la transferencia de electrones hacia la fase activa, lo que podría estar promoviendo la formación de vacantes de azufre. Es de notar que en ese reporte no se exploró la posibilidad de cambios en la fase promovida, tal como el grado de promoción. Solamente se relacionó el incremento en la sulfurabilidad con cambios en coordinación de las especies de níquel y tungsteno, siendo las especies octaédricas más sencillas de sulfurar que las tetraédricas [48,116,121].

Más recientemente, se estudió la síntesis de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ vía sol-gel [127,128]. En contraste con los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ preparados mediante por coprecipitación e impregnación descritos anteriormente, este método destacó por la formación de una fase mixta homogénea y sus altas áreas superficiales ($\sim 300 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Lo anterior hace destacar a este material de los sintetizados por coprecipitación e impregnación, mencionados en el párrafo anterior. Al ser evaluados en la HDS de DBT, el material con una composición atómica $\text{Al/Ti}=2$ sobresalió sobre las demás composiciones, $\text{Al/Ti}=10$ y 25 , alcanzado $\sim 25\%$ más actividad en comparación con Al_2O_3 a una temperatura óptima de sulfuración de 350°C [111]. En este trabajo se puso atención en aspectos de la génesis de la fase activa, estableciendo un pH de solución ideal de impregnación de W ($\text{pH} \sim 4$) en función de la actividad catalítica. En este caso, la mayor actividad catalítica estuvo asociada con la presencia de politungstos adsorbidos electroestáticamente sobre la superficie, lo que llevó a una mayor dispersión de WS_2 . En contraste, la impregnación a $\text{pH} \sim 9$ desfavoreció las interacciones electroestáticas, ocasionando la aglomeración de monotungstato y desfavoreciendo la dispersión.

En cuanto a los catalizadores promovidos con NiW, el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Al/Ti}=2$) preparado mediante sol-gel estuvo relacionado con una mayor fracción de especies de níquel octaédrico fácilmente reducibles, en comparación con Al_2O_3 [111]. Tal y como fue propuesto para otros sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [48,70], el incremento en la fracción de especies octaédricas de níquel puede ser asociado con la disminución de sitios superficiales vacantes de Al^{3+} afines a los iones Ni^{2+} , evitándose la migración del níquel hacia la red del soporte. No obstante, aun así se observó la segregación de fases NiS_x y WS_2 . En este caso, el incremento en la disponibilidad de níquel para la promoción de los bordes WS_2 ocasionó incrementos en la fracción de la fase mixta NiWS de $\sim 10\%$ respecto al catalizador soportado en Al_2O_3 , lo que representó incrementos en actividad de $\sim 70\%$ para la hidrodesulfuración de DBT. Dicho lo anterior, el sistema NiW/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [111] es atractivo para su evaluación en la hidrodesulfuración de compuestos organoazufrados refractarios. No obstante, aún será necesario explorar con mayor profundidad los parámetros que influyen sobre la promoción de los bordes WS_2 con la intención de favorecer la formación de la fase mixta NiWS e incrementar la actividad catalítica.

1.4.3 Génesis de la fase activa

Los catalizadores de hidrotratamiento CoMo, NiMo y NiWS, se preparan generalmente vía la impregnación de γ -Al₂O₃ con soluciones acuosas de sales amoniacales de molibdeno o tungsteno y nitratos de cobalto o níquel. Comúnmente se utiliza el método de impregnación por humedad incipiente, el cual consiste en agregar el volumen de solución correspondiente al volumen de poro del soporte. Por lo general a nivel laboratorio, la impregnación de los componentes metálicos se lleva a cabo de manera sucesiva, primero el molibdeno o tungsteno y posteriormente el metal promotor, Co o Ni. A continuación de cada impregnación, los sólidos se secan para eliminar el exceso de solvente y luego se calcinan (400-600 °C) para remover los contra iones (NO₃⁻ y NH₄⁺) que acompañan la preparación y formar los óxidos metálicos correspondientes [12,13,129,130]. Finalmente, la fase activa se obtiene a partir de la sulfuración de los óxidos metálicos (350-500 °C). Mediante este procedimiento, la formación de la fase mixta CoMoS, NiMoS y principalmente la NiWS está limitada significativamente por fuertes interacciones metal-soporte y la segregación metálica originada durante las distintas etapas de la síntesis.

Con el objetivo de mejorar la actividad catalítica de estos catalizadores, es necesario entender los fenómenos involucrados en la génesis de la fase activa. De esta forma es posible identificar parámetros relevantes para la optimización de la fase activa y por lo tanto, la actividad catalítica. En este sentido, se ha identificado que la naturaleza y la dispersión de los sitios superficiales en el soporte están estrechamente relacionadas con la dispersión y estructura de la fase soportada [20,54,59,131-133]. Por ejemplo para los catalizadores de hidrotratamiento NiW, los grupos superficiales OH⁻ de carácter básico y neutro, además de los sitios vacantes de Al³⁺ en Al₂O₃ son reconocidos como precursores de especies inactivas que dificultan la formación de la fase sulfuro WS₂ [83]. En consecuencia, entre las principales estrategias para superar estas limitantes se encuentra la modificación del soporte catalítico. Con ello se busca disminuir la presencia de este tipo de sitios y favorecer la interacción de las especies metálicas impregnadas. Por un lado, la sustitución de grupos -OH de carácter básico por grupos de fuerza moderada contribuirá a la formación de estructuras MoO_x o WO_x, precursoras de la fase MoS₂ y WS₂, que representen mayor facilidad de sulfuración. Por otro lado, la eliminación de sitios vacantes de Al³⁺ ayudará a incrementar la disponibilidad de metal promotor, Co o Ni, para la promoción de los bordes MoS₂ o WS₂.

Adicionalmente a lo anterior, el pH de la solución de impregnación también tiene injerencia sobre la interacción de las especies y la superficie del soporte, influyendo directamente en la adsorción de las especies acuosas sobre la superficie [Fig. 1.6] debido a que controla simultáneamente la

especiación en solución (también influye la concentración de especies, temperatura del proceso) y las cargas en la superficie del soporte.

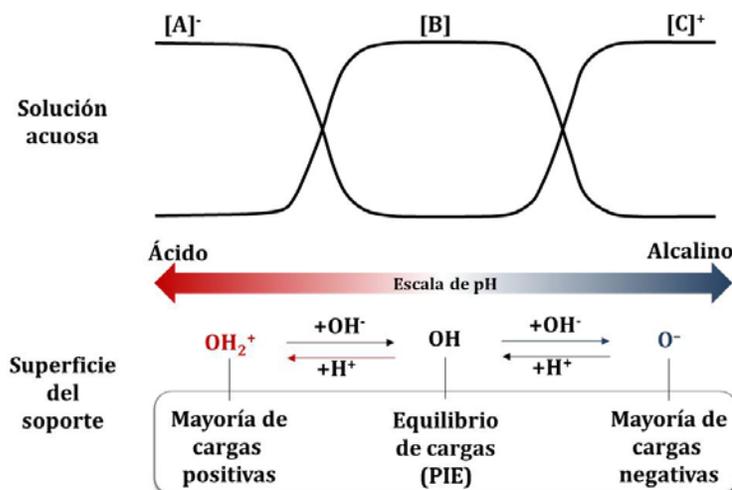


Fig. 1.6 Coexistencia de cargas superficiales en óxidos metálicos y especies iónicas en solución acuosa. [A]⁻, [B] y [C]⁺ se refiere a especies en solución de carácter aniónico, neutro y catiónico, respectivamente.

Posterior a la impregnación, los materiales se secan para eliminar la humedad superficial. Posteriormente se calcinan en aire entre 400–600 °C. A estas temperaturas se descomponen las sales precursoras y se evitan cambios estructurales en el soporte [20]. En esta etapa, la formación de las diversas estructuras de Mo o W involucra la interacción de especies polimolibdato o politungstato y distintos grupos –OH superficiales [129,130,134-136]. El grado de interacción y los cambios estructurales de Mo o W resultantes dependen de la naturaleza de estos grupos. Por ejemplo a bajas concentraciones metálicas (<15 % en peso), las especies polimolibdato y politungstato interaccionan preferentemente con grupos–OH de carácter básico y ocasionan la dispersión en monocapa [137-139]. En estos casos, las especies Mo o W que conforman la monocapa se encuentran como monómeros de coordinación tetraédrica difíciles de sulfurar, Al₂(MO₄)₃ (M= Mo o W), y son relacionados con fuertes interacciones metal-soporte [140,141]. Una vez formada la monocapa, la afinidad de las especies polimetallato remanentes se aglomeran en estructuras poliméricas bidimensionales M–O–M de mayor tamaño. Estas estructuras son más fáciles de reducir y sulfurar en comparación con Al₂(MO₄)₃. La sulfuración de las estructuras Al₂(MO₄)₃ que conforman la monocapa produce preferencialmente estructuras monolaminares de MoS₂ o WS₂ (Tipo I), cuya dispersión no varía significativamente de la dispersión de la monocapa de Al₂(MO₄)₃. En contraste, la sulfuración de las estructuras poliméricas conduce la aglomeración de MoS₂ y WS₂ formando estructuras multilaminares (Tipo II) [137], las cuales se relacionan con un mayor potencial catalítico [84,85].

Ejemplificando lo anterior, a continuación se describe el caso de un soporte Al₂O₃ impregnado con una solución acuosa de metatungstato de amonio (MTA), posteriormente secado a 120 °C,

calcinado y sulfurado (ambos procesos a 400 °C) [111]. En este caso la equivalencia de cargas superficiales de Al_2O_3 , representado por su punto isoeléctrico (PIE), se alcanza a un pH ~ 8 . Es decir, a pH > 8 el balance de carga superficial de la superficie de Al_2O_3 es positivo y negativo a pH > 8 . En cuanto a la solución MTA, cuando esta se encuentra a un pH > 7 la especie $[\text{WO}_4]^{2-}$ es predominante, a pH 3–5 el $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ y para pH < 3 , la especie neutra H_2WO_4 . En consecuencia, al impregnar a una solución de MTA a pH 9 la carga superficial de la Al_2O_3 es mayoritariamente negativa, mientras que en la solución se encuentran principalmente especies $[\text{WO}_4]^{2-}$. Este hecho conlleva a la repulsión de aniones y la superficie cargada negativamente, provocando el depósito no uniforme de las especies sobre la superficie. Lo anterior derivó en la formación de WO_3 micro-cristalino tridimensional posteriormente a la calcinación (400 °C) asociado a una pobre dispersión de las especies WO_x . En contraste al impregnar a pH ~ 4 , la especie mayoritaria en solución es $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ y la carga superficial es mayoritariamente positiva, favoreciéndose la adsorción electrostática de los aniones de la solución sobre la superficie del soporte. Esta última condición, originó una mayor distribución superficial de la fase WS_2 , lo que se relacionó con incrementos en la actividad catalítica.

De acuerdo a lo descrito en esta sección, la morfología y dispersión de la estructuras MoS_2 y WS_2 son sensibles a la naturaleza de los grupos $-\text{OH}$ superficiales del soporte. Por tanto, la modificación y desarrollo de nuevos soportes se utiliza comúnmente como estrategia para modular la dispersión y disponibilidad de la fase MoS_2 y WS_2 ; y así, mejorar la actividad catalítica. En este sentido, estudios de TPD- NH_4 confirmaron que el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sintetizado por sol-gel posee significativamente menor cantidad de sitios superficiales de naturaleza básica [111], lo que podría estar relacionado con una menor cantidad de sitios $-\text{OH}$ básicos precursores de especies inactivas, $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Dado que la estructura inactiva $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ se genera como producto de la calcinación, evitar este paso podría ayudar a incrementar la disponibilidad estructuras WO_x precursoras de la fase WS_2 . Adicionalmente a la naturaleza del soporte y a las condiciones de tratamiento térmico, la influencia del pH de la solución de impregnación sobre la adsorción superficial permitiría modular la naturaleza de las interacciones metal-soporte, así como la dispersión de la fase soportada.

1.4.4 Agentes acomplejantes

Para que la formación de especies activas NiWS se lleva a cabo eficientemente es necesario que las estructuras WS_2 estén ligadas con NiS, siendo necesario el contacto estrecho de especies WO_xS_y y NiS_x [142]. En contraste con sistemas CoMo o NiMo, este proceso se dificulta debido a que la sulfuración de las especies de níquel (< 200 °C) se lleva a cabo a completamente a temperaturas por debajo de las especies de W (> 200 °C). Las diferencias de temperatura de sulfuración existentes entre el proceso de sulfuración de Ni y W ocasionan la segregación de las fases sulfuradas, WS_2 y

NiS. Este hecho desfavorece significativamente la formación de la fase mixta NiWS (300 °C) e impacta directamente sobre la actividad catalítica [44,95,104,105]. No obstante, distintos estudios muestran que la presencia de agentes acomplejantes durante la sulfuración del catalizador incrementa significativamente la concentración de especies mixtas CoMoS, NiMoS y NiWS [27,87,107,131,132,142-157]. Entre los agentes acomplejantes más representativos se encuentra el ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido diaminotetraacético-diciclohexanóico (CyDTA) y ácido cítrico (AC). La contribución de estos agentes acomplejantes en la formación de la fase activa de catalizadores de hidrotratamiento está relacionada principalmente con un efecto aislante, de tal forma que incrementa la temperatura de reducción y sulfuración de especies Ni y Co. De esta forma, se permite la sulfuración simultánea del metal promotor con la de la fase MoS₂ o WS₂ favoreciendo la formación de las fases mixtas e incrementos en actividad catalítica.

Inicialmente, el efecto aislante provisto por los agentes acomplejantes se relacionó con la formación de complejos metálicos Ni o Co de mayor estabilidad, respecto a las especies no acomplejadas [89,107,108,142]. Al respecto, la comparación entre sistemas CoMo, NiMo y NiW soportados en Al₂O₃ preparados con NTA, EDTA o CyDTA [142] reveló un retardo en la sulfuración del metal promotor consistente con el orden de estabilidad de cada uno de los agentes quelantes, NTA < EDTA < CyDTA. Estos catalizadores al ser evaluados en la hidrodesulfuración de DBT mostraron incrementos en actividad catalítica en el mismo sentido. Una conclusión similar se obtuvo al estudiar el sistema NiMo/SiO₂, en donde el EDTA ocasionó un mayor retardo en la sulfuración de Ni que el NTA [88]. En contraste, estudios reportaron el uso de soluciones de impregnación Ni-acomplejante con valores de pH < 2, condiciones a las que se desfavorece la desprotonación de los agentes quelantes y por consecuencia la acomplejación metálica. Aun así se observaron incrementos en la temperatura de sulfuración de Ni e incrementos significativos en actividad catalítica [123,150,158-160]. Otros trabajos realizados en catalizadores NiW/Al₂O₃ preparados con ácido cítrico [159,160] reportan además, incrementos en la reducibilidad y sulfurabilidad de la fase WO_x y mayor dispersión de la fase WS₂. Cabe destacar que la formación de complejos W-AC se favorece únicamente a condiciones de pH > 7 y exceso de ácido cítrico (AC/W ~10) [161]. Por tanto se descarta que los efectos sobre el W provengan de su acomplejación con ácido cítrico. Efectos similares se observan para catalizadores de Mo preparados con ácido cítrico [87,123,142] y agentes acomplejantes nitrogenados (NTA, DTA, EDTA) [86,151,153,154,157]. Al respecto, se propuso que la modulación de las interacciones metal-soporte tiene origen en la adsorción selectiva de grupos carboxílicos del ácido cítrico sobre grupos superficiales de carácter básico y neutro [159,162], sitios relacionados con la adsorción irreversible de sitios politungstato y polimolibdato.

La comparación de los sistemas NiMo y NiW preparados con NTA, EDTA o CyDTA soportados en Al_2O_3 en la hidrodesulfuración de DBT e hidrogenación de o-xileno [142], mostró que los agentes quelantes incrementan en mayor proporción la actividad catalítica del sistema NiW respecto al NiMo. Aunque lo anterior no pudo ser explicado por los autores, es posible que esté relacionado con las diferencias de temperatura de sulfuración existente entre las especies Ni y el Mo o W, siendo mayor en el caso del NiW. De esta manera, el incremento en la temperatura de sulfuración del Ni permitiría sulfurar simultáneamente una mayor cantidad de Ni y W. En otros trabajos se observó que la calcinación (~ 400 °C) de los catalizadores, previo a la sulfuración, suprime el efecto de retardo [45,158,163]. En conjunto, estos resultados sugiere que el efecto de retardo en la sulfuración del metal promotor estaría controlado por la descomposición térmica del agente acomplejante, más que por la formación del complejos metálicos.

Existen algunos resultados contradictorios en cuanto a la influencia de los agentes acomplejantes sobre la fase MoS_2 o WS_2 . Por un lado se afirma que el NTA acompleja preferencialmente al ion Ni^{2+} por encima de las especies $[\text{MoO}_4]^{2-}$, por lo que en este caso particular no se vio afectada la dispersión MoS_2 . En contraste, otro estudio similar menciona que el NTA tiene injerencia significativa sobre la dispersión de MoS_2 [91,92]. En este último caso, se propuso que la formación complejos Mo-NTA originó cambios en la interacción Mo-soportes, lo que resultó en la modificación de la dispersión de MoS_2 . Por otro lado, se afirmó que tanto el EDTA como el CyDTA forman complejos con especies de Mo y W, sin mencionar nada sobre la dispersión del MoS_2 o WS_2 [142]. En este sentido, el estudio de la acomplejación de las especies precursoras de Mo (o W) y su interacción con las cargas superficiales del soporte podrían explicar las diferencias observadas en estos trabajos.

Entre los distintos agentes acomplejantes utilizados en la literatura, el ácido cítrico presenta diversas ventajas para su uso a gran escala. Entre los más importantes se encuentra su costo, solubilidad e inocuidad. Por esta razón, estudios recientes de los sistemas CoMo y NiMo optan por el uso del ácido cítrico como agente acomplejante [39,123,143,147,164-170]. En contraste, la disponibilidad de estudios enfocados al rol del ácido cítrico en la preparación de los catalizadores NiW es limitada [159]. En general, estos trabajos reportan aumentos significativos en la fracción de la fase mixta y la actividad catalítica. Al igual que con el uso de agentes acomplejantes nitrogenados (NTA, EDTA y CyDTA), el ácido cítrico (AC) demostró incrementar significativamente la fracción de la fase mixta debido al retardo de los procesos de reducción y sulfuración de la fase promotora, Co o Ni. Incluso la comparación de catalizadores NiMo/ ZrO_2 - TiO_2 preparados con AC o EDTA [123] mostraron velocidades de reacción equivalentes (EDTA/Ni= 1 y AC/Ni= 2).

Como se menciona en el párrafo anterior, la disponibilidad de información relacionada con la síntesis de catalizadores NiW con ácido cítrico es limitada. Aun así, se coincide en que la agente

acomplejante en la síntesis de catalizadores de hidrotratamiento retarda la sulfuración de la fase promotora e incrementa la dispersión de la fase MoS_2 o WS_2 . A su vez, el efecto del agente orgánico está en función de la secuencia de impregnación y de la naturaleza del agente utilizado. Llama la atención el hecho de que en la mayoría de los trabajos relacionados al uso de agentes quelantes no se considere el efecto del pH de la solución de impregnación en la interacción metal-soporte, ya que es un parámetro estrechamente relacionado a la formación del complejo metálico, de la especiación de los grupos superficiales, y de su interacción.

1.5 Colofón

Se sabe bien que la fase activa de del catalizador $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, conocida como “NiWS”, es efectiva en la conversión de compuestos alquil-dibenzotiofeno, incluso por encima de los catalizadores típicos de CoMo y NiMo . Al igual que los catalizadores CoMo y NiMo , la clave del rendimiento catalítico en el hidrotratamiento se concentra en la formación, dispersión y promoción de la fase sulfurada WS_2 . No obstante, la formación de esta fase NiWS es limitada principalmente por factores relacionados con fuertes interacciones metal-soporte. Particularmente, la estabilidad de los compuestos $\text{W-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ formados durante la calcinación, evita la sulfuración total del W disponible y limitan la disponibilidad de Ni, respectivamente. Al respecto, la modulación de las interacciones metal-soporte a partir de la modificación del soporte, el uso de quelantes y la sintonización de parámetros de síntesis (carga metálica, calcinación, sulfuración, pH de impregnación, entre otras más) han demostrado influencia en las interacciones superficiales y por consecuencia, en la reducibilidad sulfurabilidad, estructura y dispersión de los óxidos metálicos soportados. Estos factores influyen en la morfología y dispersión de la fase activa y en consecuencia, en las propiedades catalíticas.

La química superficial controla la interacción entre la las especies precursoras y el soporte, de tal forma que la especiación acuosa y el balance de carga en el soporte dependen estrechamente de ella. La carga metálica se relaciona directamente con la fase activa, cuya dispersión y apilamiento es controlada en gran medida por la interacción metal-soporte. La calcinación estabiliza las especies precursoras de la fase sulfuro, aunque tiene efectos secundarios. La formación de especies metálicas superficiales difíciles de reducir y sulfurar es una de ellas. Además, inhibe la acción del agente complejante sobre la sulfuración. La complejación de las especies de Ni retardan la sulfuración del metal, al grado de llevarse simultáneamente con la del tungsteno. Adicionalmente, los agentes complejantes son afines a grupos superficiales $-\text{OH}$ (básicos y neutros) responsables de la adsorción irreversible de especies tungsteno, por lo que funcionarían además como modificadores de la superficie. Para ello deberá estudiarse a partir de la especiación de W en solución acuosa. La veloci-

dad de calentamiento en la sulfuración es importante en términos de evitar la posible descomposición prematura de complejo. La impregnación de soluciones de Ni o W y ácido cítrico favorece la dispersión, reducibilidad y sulfurabilidad de la fase metálica. Se cree que la razón podría estar relacionada a la presencia de especies carbonosas derivadas del ácido cítrico que evitan el contacto directo del metal y la superficie. No obstante, aún no es claro como ocurre este proceso. Además, pese a que el pH controla la formación y especiación del complejo metálico y las interacciones con el soporte, en la literatura aún no se ha considerado la influencia del pH de la solución de impregnación sobre la interacción metal-soporte, su influencia en de la formación de la fase activa y la actividad catalítica en la hidrodesulfuración profunda beneficiando el proceso de formación de la fase mixta.

Adicionalmente, la formulación de nuevas soluciones de impregnación ha permitido mejorar el desempeño de catalizadores heterogéneos. En este sentido, la conexión entre la química de la solución de impregnación y la superficie del óxido metálico utilizado como soporte hace que las etapas previas a la sulfuración sean determinantes en la formación de la fase activa. Por tanto, el estudio de parámetros de impregnación es importante en la búsqueda de precursores eficientes de la fase activa. En particular, el pH de la solución tiene control sobre la especiación de los iones acuosos y superficiales, por lo que también tiene injerencia en las interacciones metal-soporte y consecuentemente, en la distribución de especies sulfuro. En consecuencia, la variación del pH de la solución de impregnación permitiría variar y controlar la naturaleza de estos precursores.

1.6 Hipótesis y objetivos

1.6.1 Hipótesis

La sintonización de parámetros síntesis (carga metálica, temperatura de calcinación y pH de impregnación de soluciones níquel-ácido cítrico) durante la preparación del catalizador níquel-tungsteno soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Al/Ti} = 2$) permite el control de la naturaleza de especies de W y Ni y su interacción con el soporte, permitiendo identificar condiciones y especies superficiales WO_x y NO_x eficientes en la formación de la fase activa NiWS, incrementándose la actividad catalítica en la hidrodesulfuración profunda de este catalizador.

1.6.2 Objetivo general

Identificar condiciones de síntesis relevantes que favorezcan la formación y dispersión de la fase activa NiWS en catalizadores níquel-tungsteno soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mediante la caracteri-

zación espectroscópica y fisicoquímica y su comparación con el sistema NiW/Al₂O₃ con la finalidad de incrementar la actividad catalítica en la hidrosulfuración profunda.

1.6.3 *Objetivos particulares*

1. Evaluar la influencia de los parámetros de síntesis (soporte, carga metálica, calcinación, incorporación de ácido cítrico y pH de impregnación) de catalizadores níquel-tungsteno soportados mediante la evaluación catalítica en la hidrosulfuración profunda.
2. Identificar la influencia de los parámetros de síntesis sobre la formación de especies de W y Ni en las distintas etapas de síntesis (impregnación, calcinación y sulfuración) de los catalizadores níquel-tungsteno soportados en Al₂O₃ y Al₂O₃-TiO₂.
3. Correlacionar las condiciones de síntesis sobre la conformación de la fase activa NiWS y la actividad catalítica en la hidrosulfuración profunda.

Capítulo 2

Métodos experimentales

2.1 Síntesis de catalizadores

2.1.1 Soportes

El óxido γ -Al₂O₃ y el óxido mixto Al₂O₃-TiO₂ (Al/Ti = 2) se utilizaron como soportes catalíticos. Además, se sintetizó el óxido TiO₂ para ser utilizado como referencia. La composición de cada uno de estos óxidos se resumen en [Tabla 2-1](#).

[Tabla 2-1](#) Composición de los soportes catalíticos

Soporte	Fracción molar de óxido	
	Al ₂ O ₃	TiO ₂
Al ₂ O ₃	1.0	0.0
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (Al/Ti= 2; AT)	0.5	0.5
TiO ₂	0.0	1.0

La preparación de los soportes se llevó a cabo mediante la técnica sol-gel a baja temperatura [127], utilizando HNO₃ como catalizador en la hidrólisis. Para la síntesis se utilizó una solución con los alcóxidos tri-sec-butóxido de aluminio (Al(OBu)₃; 97% [171]) y butóxido de titanio(IV) (Ti(OBu)₄; 97% [172]), disuelto en 2-propanol (ROH; 99.8% [173]). Las relaciones molares ROH/alcóxidos= 65, HNO₃/alcóxidos= 0.2 y H₂O/alcóxidos= 20, se mantuvieron constantes para todos los materiales. La solución de ácido nítrico-agua desionizada (HNO₃, 70% [174]) se adicionó lentamente (~2 mL·min⁻¹) a la solución (5 °C). Durante la adición de la solución ácida, la mezcla se agitó continuamente (~200 rpm). En seguida, se dejó reposar sin agitación y temperatura constante (5 °C) por 24h. Posteriormente el gel formado se seca a 65 °C por 48 h y el sólido resultante se calcina en aire estático a 500 °C por 3 h. Los óxidos obtenidos se tamizan entre 80-100 mesh (150-180 μm) y posteriormente se almacenaron dentro de un desecador a temperatura ambiente.

2.1.2 Catalizadores Ni/W soportados

Se sintetizaron varios catalizadores níquel-tungsteno (Ni/W) soportados en Al₂O₃ y el óxido mixto Al₂O₃-TiO₂ (Al/Ti= 2; AT). La incorporación del metal se llevó mediante la impregnación sucesiva utilizando la técnica de humedad incipiente (o llenado de poro), primero impregnados con tungsteno. Para la impregnación de tungsteno y níquel se utilizó una solución de metatungstato de amonio hidratado ((NH₄)₆W₁₂O₄₀·xH₂O; MTA) y nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O; NNH), respectivamente. Posterior a cada impregnación, el sólido impregnado se maduró a temperatura ambiente por 12 h y enseguida se secó a 120 °C por otras 12 h. Una fracción de catalizador se

calcinó a 400 °C en aire estático por 5 h. Los catalizadores secos y calcinados se almacenaron en un desecador a ~25 °C. Detalles de la nomenclatura, carga metálicas y soluciones de impregnación se muestran en la [Tabla 2.2](#).

2.1.3 Catalizadores AC-Ni/W soportados

Se sintetizaron varios catalizadores Ni/W con ácido cítrico soportados en Al₂O₃ y AT. Estos catalizadores contienen 20 y 3.8 % en peso de tungsteno y níquel, respectivamente. A diferencia de los catalizadores Ni/W soportados, en este caso se utilizó una mezcla de nitrato de níquel y ácido cítrico (C₆H₈O₇·H₂O; AC) con pH ajustado, o solución níquel-citrato (Ni-Cit). Con base en la estequiometría de los complejos níquel-citrato (Ni-Cit) [175] la relación molar Cit³⁻/Ni²⁺ de la solución se fijó en 2. Con el fin de mantener la concentración constante de Ni²⁺ en la solución Ni-Cit, el ajuste de pH de estas soluciones se realizó mediante la variación de volumen de ácido nítrico (HNO₃) o hidróxido de amonio (NH₄OH) en una solución aforada. Detalles de la nomenclatura, carga metálicas y soluciones de impregnación se muestran en la [Tabla 2.2](#).

Tabla 2-2 Nomenclatura utilizada para la identificación de catalizadores soportados en A Al₂O₃ y Al₂O₃-TiO₂ (AT)

Catalizador	Tungsteno		Níquel	
	Solución precursora	Carga (% peso)	Solución precursora	Carga (% peso)
W	Metatungstato de amonio (pH 4)	10, 15, 20, 25 y 30	---	---
Ni/W	Metatungstato de amonio (pH 4)	10, 20 y 30	Nitrato de níquel (pH 3.7)	0.3, 0.4 y 0.5
(x)AC-Ni/W	Metatungstato de amonio (pH 4)	20	Nitrato de níquel y ácido cítrico (pH 0.3, 3.4, 5.1 y 8.7)	20

2.1.4 Activación de catalizadores

La sulfuración de los catalizadores secos o calcinados se llevó a cabo en un reactor recto de vidrio PYREX. Los catalizadores se calentaron (5 °C·min⁻¹) con un flujo de 10% H₂S/H₂ (4 L·h⁻¹), desde temperatura ambiente hasta 400 °C, temperatura donde se mantuvo 2 h. Enseguida y sin suspender el flujo de H₂S, la muestra se dejó enfriar hasta alcanzar ~30 °C. Posteriormente, se evacua el exceso de H₂S/H₂ con un flujo de N₂. Los catalizadores sulfurados fueron almacenados en atmósfera de argón para evitar su contacto con el aire e inmediatamente evaluados en reacción o analizados por XPS o HRTEM.

2.2 Equilibrio en soluciones acuosas

Los diagramas de equilibrio de las soluciones de impregnación de tungsteno, níquel y níquel-citrato fueron obtenidos con ayuda del software Hydra-Medusa (SPANNA®) [176]. Los diagramas de equilibrio se construyeron considerando la variación de contra iones (NO_3^- y NH_3) derivada de la disociación de las sales precursoras y de los ajustadores de pH. En los cálculos se consideró el efecto de la fuerza iónica (I) debido a la alta concentración iónica de las soluciones experimentales. En consecuencia, la determinación de los coeficientes de actividad se calculó por la aproximación del modelo Helgeson-Kirkham-Flower [177,178], incorporado en SPANNA® [176]. En todos los cálculos de equilibrio se consideró una concentración constante de Ni^{2+} y Cit^{3-} y temperatura estándar (25 °C).

2.3 Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros FTIR fueron recolectados en un espectrómetro PerkinElmer Spectrum One en un intervalo de 1100 – 1900 cm^{-1} . Cada espectro corresponde al promedio de 30 escaneos de la muestra con una resolución de 8 cm^{-1} . Para el análisis de las muestras sólidas, estos fueron molidos finamente (> 100 mesh) y diluidos en KBr (aprox. 5% en peso de muestra). La mezcla sólida se comprimió en una tableta transparente al haz del infrarrojo (<0.1 mm de espesor). Las muestras líquidas fueron analizadas utilizando un accesorio ATR (del inglés: Attenuated Total Reflectance).

2.4 Espectrofotometría ultravioleta-visible

Los espectros UV-Vis se obtuvieron en un espectrómetro Lambda 35 dentro de un intervalo 200-1100 nm. Los espectros de las muestras líquidas se capturaron en modo de absorbancia dentro, usando una longitud óptica de 0.2 cm. Se utilizó agua desionizada como referencia. Las muestras sólidas se analizaron con ayuda de una esfera de reflectancia difusa (DR por sus siglas en inglés) para el análisis de polvos. En este caso, una tableta de MgO estándar se utilizó como referencia.

2.5 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales, tales como el área específica, volumen de poro y distribución de diámetro de poro se obtuvieron mediante un equipo de fisisorción de N_2 , Quantachrome Autosorb1. El área específica (S_g) se determinó mediante el método BET ajustando los datos experimentales dentro de un rango de presión asociada a la formación de la monocapa (P/P_0 : 0.05-0.35). La distri-

bución de diámetro de poro fue calculada por el método BJH. Las muestras se desgasificaron a 300 °C y alto vacío (~ 50 mmHg) para desorber la humedad en el material.

2.6 Difracción de rayos-X

Para la identificación de fases cristalinas con periodicidad de largo alcance se utilizaron difractogramas convencionales de rayos X, los cuales se obtuvieron con un difractómetro SIEMENS D-500 con un voltaje de 40 kW, corriente de 30 mA, ánodo de Cu y radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm). Para la identificación de las fases cristalinas, los difractogramas se compararon con las tarjetas de referencia del Joint Committee of Powder Diffraction Standard (ICDD-JCPDS). Para la función de distribución radial (FDR) los patrones DRX se obtuvieron con el mismo difractómetro SIEMENS D-500. En este caso se utilizó un ánodo de Mo y radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.70930$) para alcanzar altos valores del parámetro angular. La intensidad y el ángulo fue medido con intervalos de barrido $\Delta 2\theta= 1/8^\circ$.

2.7 Potencial ζ

Las determinaciones del potencial- ζ se hicieron usando un instrumento de electroforesis (Zeta-Meter ZM-77) constituido por un microscopio AO, una celda Riddick Type II Y UAV con cátodo de Pt-Ir y un ánodo cilíndrico de Mo. Los sólidos analizados (300 mg) fueron molidos finamente y posteriormente dispersos ultrasónicamente en 300 mL de solución 0.01 M de KCl. El pH se ajustó con una solución 0.001 M de HCl. La tasa electroforética de migración y el potencial Zeta se relacionan por la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski. El potencial zeta de los óxidos se midió como función del pH de la solución. El punto isoeléctrico (IEP) se determinó cuando el potencial- ζ es igual a cero.

2.8 Reducción a temperatura programada

Los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en inglés) de los sólidos llevaron a cabo en un equipo AMI-80. Para cada análisis alrededor de 0.1 g de muestra se coloca en un reactor de cuarzo. Previo al experimento, las muestras son tratadas in-situ a 100 °C por una hora en flujo de argón. La etapa de reducción se llevó a cabo bajo una corriente de (10%) H_2/Ar (50 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) con una rampa de calentamiento de 10 $^\circ\text{Cmin}^{-1}$ hasta los 900 °C. Variaciones en la concentración de hidrógeno de la corriente derivados del consumo de hidrógeno fueron censados con un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés). Adicionalmente, se utilizó un espectrómetro de masas Thermostar Pfeiffer MS para la identificación de productos a la salida

del reactor de reducción. Para eliminar la interferencia de la humedad en el censo del hidrógeno, se utilizó un filtro de sílice como trampa de humedad.

2.9 Espectroscopia Raman

Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente con una frecuencia del láser intermitente de 514.5 nm de Ar (Lexer Laser), con una potencia de 10 mW en el intervalo de 10 a 1600 cm^{-1} y resolución de 1 cm^{-1} , con 10 acumulaciones por cada 60 segundos. El equipo usado utilizado fue un Jobin-Yvon-Horbitsa equipado con un triple monochromator T64000 y microscopio Olympus con lente 100X.

2.10 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X

Para la determinación de las especies de W y Ni presentes en la superficie del catalizador en estado óxido y sulfuro se utilizó la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés). Los estudios se realizaron en un espectrómetro analítico AXIS ULTRA DLD Kratos equipado con un analizador semiesférico con un paso de energía constante de 40 eV y trabajando a una menor a los 10^{-6} Pa. Previo a los análisis, las muestras fueron sulfuradas a las condiciones que se describen en la [Sección 2.12.1](#) e inmediatamente transferidas al espectrómetro una atmósfera de argón para evitar su contacto con aire Todos los datos fueron adquiridos usando radiación monocromática Al $K\alpha$ (1486.6 eV, 150 W). Se utilizó la señal C 1s (284.6 eV) como referencia para la obtención de las energías de ligadura (BE por sus siglas en inglés). La superficie analizada corresponde a una extensión 300x700 μm . Los espectros W 4f y Ni 2p fueron analizadas por el software XPSPEAK (versión 4.1). Detalles de la descomposición de espectros se presenta en los [Apéndice A](#) y [B](#).

2.11 Microscopía de transición de electrones de alta resolución

Para el estudio de la morfología de la superficie de los catalizadores, se empleó la técnica de microscopía de transmisión de electrones de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés). Los análisis se llevaron a cabo en un microscopio JEOL-2100F TEM (200 kV) equipado con un sistema de análisis Link ISIS micro. Las imágenes de alta resolución se capturaron digitalmente con una cámara digital Gatan CDD. Previo a los análisis, las muestras fueron sulfuradas a las condiciones que se describen en la [Sección 2.12.1](#) e inmediatamente aisladas en una atmósfera de argón para evitar su contacto con aire. Previo al análisis, la muestra sulfurada fue molida finamente y dispersada ultra-

sónicamente en etanol, para luego ser colectada en una rejilla de cobre y recubierta de carbón, invisible al haz de electrones. Las imágenes fueron analizadas con el software Digital Micrograph, el cual permitió hacer mediciones directas y por transformada rápida de Fourier (FFT) de los planos atómicos cristalinos.

2.12 Evaluación catalítica

2.12.1 Reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor por lotes de 500 cm³ (Parr 4842). Para cada reacción, el reactor se cargó con una solución de 500ppmS de azufre (0.222 g de DBT) en n-hexadecano o 300ppmS (0.156 g de 46-DMDBT) en n-dodecano. La masa de catalizador sulfurado fue de 0.25 g. Cabe destacar que los catalizadores se tamizaron entre 150–180 μm con la finalidad de minimizar limitaciones por difusión interna. Por otro lado, para minimizar los efectos de difusión externa, se utilizaron baffles dentro del reactor para evitar efectos de vórtice, mientras que la agitación se mantuvo alrededor de los 1200 rpm. Las condiciones de operación en todos los casos fueron de 320 °C y 54 atm de H₂. Los reactivos y productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases PerkinElmer Autosystem XL equipado con un detector de ionización de flama y una columna Econocap-5. Previo a la reacción, los catalizadores se sulfuraron con una corriente de 15 % H₂S-H₂ a 400 °C durante 2 h. La actividad catalítica se expresa en función de la velocidad de reacción inicial (mol transformado de reactivo por segundo y por gramo de catalizador sulfurado, mol·g⁻¹·s⁻¹) y se define con la [Ecuación 2.1](#).

$$(-r_A)' = (dC_A/dt)w^{-1} \quad \text{Ec. 1}$$

En este caso, el término (dC_A/dt) representa el cambio de la concentración molar de reactivo (C_A) con respecto al tiempo (t). El valor de este término se obtiene del mejor ajuste lineal de datos (C_A vs t; t < 1h).

2.12.2 Reacciones de hidrodesulfuración de gasóleo

Los experimentos se llevaron a cabo en la planta piloto 1-313B del IRCE Lyon equipado con un reactor tubular de lecho empacado y flujo continuo. El catalizador sin calcinar (~0.25 g) se empacó entre dos camas de carburo de silicio (SiC; ~200 μm) de ~4 g cada una y fibra de cuarzo en cada extremo del reactor. Previo a la reacción, los catalizadores se sulfuraron in-situ a 360 °C por 2 h bajo corriente de 5 % H₂S/H₂ (20 mL·min⁻¹).

Tabla 2-3 Condiciones de operación del sistema de reacción

Equipo	Pilote 1 – 313B
Gasóleo	OPE – 1528 – 49954 (Apéndice C)
Contenido promedio de azufre en gasóleo, ppm	9,914
Flujo de gasóleo, cm ³ /min	0.078 (4 g _G /h)
Flujo promedio de azufre, g/s	1.10·10 ⁻⁵
Flujo de H ₂ , cm ³ /min	30
Presión, bar	40
VVH, h ⁻¹	16
Rampa de calentamiento, °C/min	2
Temperatura de reacción 1, °C	360 x 10 h (estabilización)
Temperatura de reacción 2, °C	300 x 4 h
Temperatura de reacción 3, °C	320 x 4 h
Temperatura de reacción 4, °C	340 x 4 h
Temperatura de reacción 5, °C	360 x 4 h

Posteriormente a la sulfuración, se llevó a cabo la evaluación catalítica a las condiciones que se muestran en la [Tabla 2.3](#). El gasóleo se alimentó al reactor mediante una bomba HPLC de doble pistón LC-10AD VP Shimadzu. Previo a cada reacción, las piezas removibles de la bomba se lavaron en una tina ultrasónica, utilizando en un primer lavado tetrahidrofurano como solvente y en un segundo lavado, n-heptano. Los flujos de gasóleo suministrados por la bomba, fueron verificados por triplicado previo a la reacción. Antes de ingresar al reactor (fondo), el gasóleo se mezcló con la corriente de H₂ con ayuda de un mezclador. La corriente de salida del reactor (domo) se dirige directamente a un separador de fases (liquido-vapor). La corriente líquida obtenida de esta separación se envía a un sistema de muestreo automático, tomándose una muestra por cada hora de reacción. El control automatizado del sistema se realizó mediante el software LabView7 Express.

Capítulo 3

Influencia del soporte, la carga y la calcinación en catalizadores Ni/W soportados en Al_2O_3 y $Al_2O_3-TiO_2$

3.1 Introducción

En este capítulo se realiza el estudio de la influencia del soporte, la calcinación y la carga metálica sobre las interacciones metal-soporte precursoras a la fase activa NiWS en el sistema catalítico Ni/W soportado en el óxido mixto Al₂O₃-TiO₂ (Al/Ti= 2; AT). Para ello, se compararon las características de este sistema catalítico con el sistema tradicional Ni/W/Al₂O₃. En paralelo, se estudió la influencia de la carga metálica y las condiciones de calcinación sobre la formación de los precursores de la fase sulfuro y su influencia sobre la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno y gasóleo. Este estudio parte desde la caracterización teórica-experimental de las soluciones de impregnación. Para ello se realizaron cálculos termodinámicos que describieron la especiación de las soluciones de impregnación, cuyos resultados se contrastaron con la caracterización espectroscópica de las soluciones (UV-vis). Los catalizadores Ni/W soportados se caracterizaron tanto en condiciones de secado, calcinación y sulfuración. Las especies de tungsteno y níquel soportadas en condiciones de secado y calcinación fueron monitoreadas mediante espectroscopia RD UV-vis y Raman. Adicionalmente, la reducibilidad de las especies metálicas soportadas se analizó por la técnica de reducción a temperatura programada. Las características estructurales y morfológicas de la fase WS₂ se identificaron y cuantificaron mediante el análisis de imágenes de alta resolución (HRTEM). La composición metálica de la superficie se determinó por XPS.

Tabla 3-1 Composición metálica, propiedades texturales, punto de carga cero y estructura cristalina de soportes calcinados a 500°C.

Soporte	Fracción mol de metal ^a (± 0.02)		S _{BET} ^b (m ² ·g ⁻¹)	V _p ^b (cm ³ ·g ⁻¹)	D _p ^b (nm)	PIE ^c (±0.2)	Estructura cristalina ^d
	Al	Ti					
Al ₂ O ₃	1.00	0.00	332±6	1.1±0.3	9.3±0.9	8.5	<i>c</i> -Al ₂ O ₃ (pseudo-espinela; <i>γ</i> -Al ₂ O ₃)
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (Al/Ti= 2; AT)	0.67	0.33	319±17	0.8±0.1	7.9±0.4	7.5	Al ₂ O ₃ amorfo <i>t</i> -TiO ₂ policristalino
TiO ₂	0.00	1.00	46±3	0.18±0.04	5.2±0.4	5.9	<i>t</i> -TiO ₂ (anatasa)

^a Determinado por ICP-AES.

^b S_{BET}, área superficial; V_p, volumen de poro; y D_p, diámetro de poro promedio. Determinado a partir de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno [Sección 3.2.1]. Propiedades texturales óptimas para su implementación en la hidrodesulfuración profunda de gasóleo: área superficial (150-400 m²·g⁻¹) diámetro de poro (7.5-25.0 nm) y volumen de poro (0.5-1.0 cm³·g⁻¹) [12,13].

^c Punto isoeléctrico. Determinado por potencial- ζ [Sección 3.2.4].

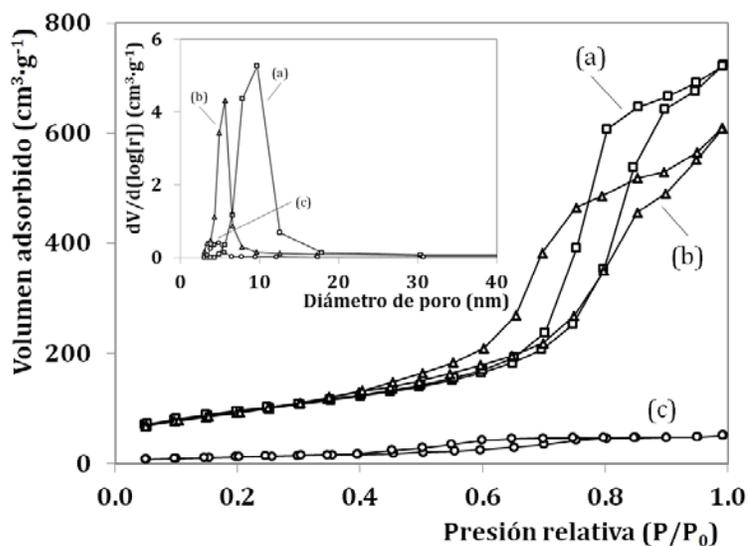
^d Determinado por difracción de rayos-X [Sección 3.2.2] y FDR [Sección 3.2.3].

3.2 Soportes

Las características de los soportes sintetizados se resumen en la [Tabla 3.1](#). Los valores mostrados ahí representan valores promedio (desviación estándar: <10 %) obtenidos de distintos lotes y alícuotas de material, garantizando la reproducibilidad y homogeneidad de los materiales sintetizados.

3.2.1 Fisisorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 representativas para cada uno de los soportes se muestran en la [Fig. 3.1](#). Todos los materiales presentaron isothermas tipo IV e histéresis H1, características de materiales mesoporosos con disposición de poros relativamente regulares e interconectados [179]. Consistente con lo anterior, todos los casos mostraron una distribución estrecha y unimodal de mesoporos. Diferencias en la forma de las isothermas indican cambios en la conformación de la red de mesoporos. En comparación con Al_2O_3 , el ensanchamiento del ciclo de histéresis observado en el soporte AT se relaciona con un menor orden en la red de mesoporos. Adicionalmente, la incorporación de titanio produjo la disminución del diámetro de poro, tal y como se observa en la [Tabla 3.1](#). En tanto, el área superficial y volumen de poro de Al_2O_3 y AT mostraron cambios no significativos, mientras que TiO_2 presentó una superficie y volumen de poro ~ 7 veces menor que el resto de los soportes. Tanto Al_2O_3 como AT, presentaron propiedades texturales adecuadas para su implementación en la hidrodesulfuración profunda de gasóleo. En contraste, TiO_2 presentó deficiencias para el mismo propósito, aunque fue utilizado como referencia en la caracterización de los soportes.



[Fig. 3.1](#) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de diámetro de poro de los soportes calcinados a 500 °C: (a) Al_2O_3 , (b) AT, y (c) TiO_2 .

En conjunto, las propiedades texturales obtenidas para estos materiales son consistentes con reportes previos [111,180]. En comparación con las áreas superficiales ($<220 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) obtenidas en óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [121,125,126,181] preparados por otros métodos, el material AT sintetizado por sol-gel a baja temperatura presentó 45% mayor superficie ($319 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

3.2.2 Difracción de rayos-X

La Fig. 3.2 muestra el patrón de difracción de rayos-X de cada soporte y su respectiva identificación de fases cristalinas. El difractograma del soporte Al_2O_3 [Fig. 3.2 (a)] presentó bandas de difracción en 2θ : 45.8 y 66.8 poco definidas. Estas se pueden relacionar con la fase cúbica de Al_2O_3 de tipo espinela ($c\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [182]). En este caso, las bandas de difracción poco definidas son indicativas de la relativa baja cristalinidad del material. En cuanto al difractograma de TiO_2 [Fig. 3.2 (b)], se encontraron bandas de difracción bien definidas en 2θ : 25.3, 37.8, 48.1, 54.0, 55.0, 62.7, y 68.9, características de la fase tetragonal de TiO_2 ($t\text{-TiO}_2$ o anatasa [183]). En contraste, el óxido mixto AT no presentó señales de difracción [Fig. 3.2 (c)], indicando la ausencia de cristalinidad a largo alcance (amorfo o micro-cristalino, $<5 \text{ nm}$). Lo anterior, podría estar relacionado con una mejor distribución de las fases. En contraste, los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sintetizados mediante otras técnicas (coprecipitación e impregnación) [121,125,126,181], presentan generalmente la formación de fases segregadas TiO_2 y Al_2O_3 .

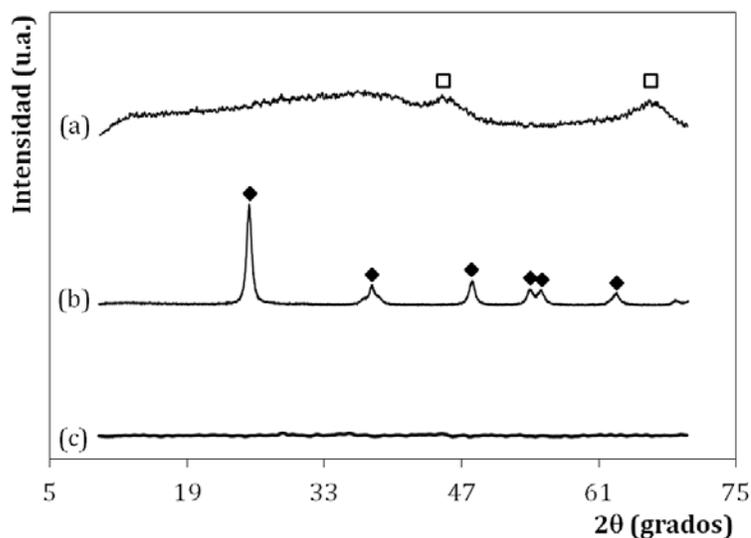


Fig. 3.2 Perfiles de difracción de rayos-X de los soportes calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$: (a) Al_2O_3 , (b) TiO_2 , y (c) AT. Fases cristalinas: $\square c\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\blacklozenge t\text{-TiO}_2$.

3.2.3 Función de distribución radial

Tomando en cuenta que el óxido mixto AT no presentó bandas de difracción, la conformación estructural a corto alcance del material se determinó mediante la función de distribución radial (FDR). La Fig. 3.3 muestra la distribución de distancias interatómicas de los soportes Al_2O_3 , TiO_2 y AT. En principio, la posición de las señales en el perfil FDR de Al_2O_3 y TiO_2 [Fig. 3.3(a) y (b)] fueron características del arreglo *c*- Al_2O_3 [122,128,184] y *t*- TiO_2 [128,185], respectivamente.

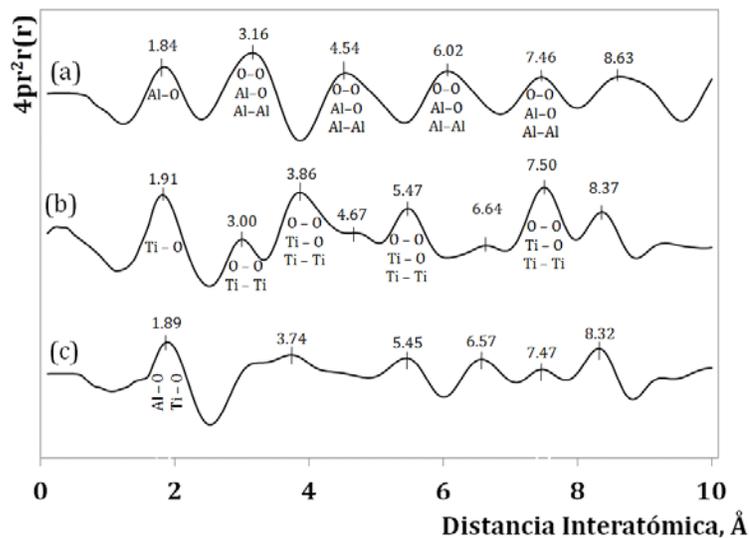


Fig. 3.3 Distribución radial a corto alcance de los óxidos: (a) Al_2O_3 , (b) TiO_2 , y (c) AT

Tabla 3-2 Asignación de bandas FDR a distancias interatómicas del modelo cristalino de $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ [182].

Correspondencia	Distancia ^a	Cantidad ^b		Distancia interatómica promedio	FDR	% desviación
		Al ³⁺	O ²⁻			
Al-O (Th) ^c	1.71	4	1	1.88	1.84	2.3
Al-O (Oh) ^d	1.98	6	3			
O-O	2.79	0	12	3.17	3.16	0.4
Al-Al	2.80	6	0			
Al-O	3.28	0	3			
Al-Al	3.28	24	0			
Al-O	3.42	8	4			
Al-Al	3.42	4	0			
O-O	3.95	0	6	4.63	4.54	2.0
Al-O	4.31	12	3			
Al-O	4.42	24	12			
Al-Al	4.84	12	0			
O-O	4.48	24	0			
Al-Al	5.13	32	0			
Al-O	5.13	0	4			
Al-Al	5.59	24	0	6.11	6.06	0.8
O-O	5.59	0	12			
Al-O	5.84	24	6			
Al-O	5.93	30	15			
Al-Al	6.25	12	0			
O-O	6.25	0	14			
Al-Al	6.48	24	0			
Al-O	6.48	0	3			
Al-O	6.55	24	12			
Al-Al	6.55	12	0			
O-O	6.84	0	8	7.44	7.46	0.3
Al-O	7.05	24	48			
Al-O	7.12	24	12			
O-O	7.40	0	48			
Al-Al	7.40	24	0			
Al-O	7.59	72	0			
Al-Al ^e	7.90	6	0			
Al-O	8.14	48	0			

^a Calculado con Carine Crystallography 3.1 [186].

^b Con respecto al ion central (Al³⁺ o O²⁻).

^c Arreglo AlO₄.

^d Arreglo AlO₆.

^e Correspondiente al parámetro de red ($a_0 = b_0 = c_0$) de la celda unitaria de $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ (espinela) [182].

Tabla 3-3 Distancia interatómica para el modelo cristalino *t*-TiO₂ [183] y asignación a bandas FDR del material TiO₂.

Correspondencia	Distancia ^a	Cantidad ^b		Distancia interatómica promedio	FDR	% desviación
		Ti ⁴⁺	O ²⁻			
Ti-O ^c	1.94	4	2	1.95	1.91	2.1
Ti-O ^c	1.97	2	1			
O-O	2.45	0	2	2.99	3.00	0.3
O-O	2.80	0	4			
Ti-Ti	3.04	4	0			
O-O	3.04	0	4			
O-O	3.72	0	2			
O-O ^d	3.79	0	4	3.84	3.86	0.5
Ti-Ti ^d	3.79	4	0			
Ti-O	3.87	8	4			
O-O	3.93	0	2			
Ti-O	4.25	8	4	4.59	4.67	1.8
Ti-O	4.27	8	4			
O-O	4.51	0	4			
Ti-O	4.74	4	2			
O-O	4.85	0	8			
Ti-Ti	4.86	8	0			
O-O	5.31	0	4			
O-O	5.35	0	12	5.51	5.47	0.7
Ti-Ti	5.35	4	0			
Ti-Ti	5.46	8	0			
O-O	5.46	0	12			
Ti-O	5.51	4	2			
O-O	5.58	0	1			
Ti-O	5.69	12	6			
O-O	5.89	0	2	6.70	6.64	0.9
O-O	6.04	0	8			
Ti-O	6.06	8	4			
O-O	6.16	0	4			
Ti-Ti	6.16	4	0			
O-O	6.52	0	2			
O-O	6.59	0	2			
Ti-O	6.60	16	8			
O-O	6.64	0	4			
Ti-O	6.68	8	4			

Continúa en la página siguiente

O-O	6.75	0	4			
Ti-O	6.84	8	4			
O-O	7.00	0	4			
Ti-O	7.15	4	2			
O-O	7.23	0	8			
Ti-Ti	7.23	8	0			
Ti-O	7.24	8	4			
O-O	7.38	0	4	7.51	7.50	0.2
Ti-Ti	7.38	4	0			
O-O	7.54	0	4			
Ti-O ^d	7.55	2	1			
O-O	7.58	0	4			
Ti-Ti	7.58	4	0			
O-O	7.60	0	4			

^a Calculado con Carine Crystallography 3.1 [186].

^b Con respecto al ion central (Ti⁴⁺ o O²⁻).

^c Arreglo TiO₄.

^d Correspondiente al parámetro de red ($a_0 = b_0$) de la celda unitaria de *t*-TiO₂ (anatasa) [183].

En detalle, la [Tabla 3.2](#) y [3.3](#) muestran el desglose de distancias interatómicas extraídas del modelo estructural *c*-Al₂O₃ [182] y *t*-TiO₂ [183], así como la asignación de estas distancias con las bandas FDR de cada uno de estos materiales. La estructura *c*-Al₂O₃ (γ -Al₂O₃) está conformada por cationes Al³⁺ coordinados con aniones O²⁻ en una geometría tetraédrica (AlO₄; 1.71 Å) y octaédrica (AlO₆; 1.98 Å), tal y como se muestra en la [Tabla 3.2](#). Ambas configuraciones geométricas contribuyen a la aparición de la primera banda en 1.84 Å, relacionada a los primeros vecino del catión Al³⁺. La siguiente banda en 3.16 Å es consistente con las distancias interatómicas con segundos vecinos: Al-Al= 2.80, 3.28 y 3.42 Å; O-O= 2.79 Å; y Al-O= 3.28 y 3.42 Å. Así, las siguientes bandas FDR ubicadas en 4.54, 6.06, 7.46 y 8.63 Å son contribución de distancias interatómicas (Al-Al, O-O y Al-O) correspondientes a terceros y hasta sextos vecinos de los iones centrales, respectivamente. En este caso, la magnitud Al-Al= 7.90 Å, relacionada con quintos vecinos, es consistente con la distancia entre cationes Al³⁺ ubicados en las esquinas adyacentes de la celda *c*-Al₂O₃ (γ -Al₂O₃; $a_0 = b_0 = c_0 = 7.90$ Å). En tanto, la disminución en la intensidad de las señales FDR, a partir de 4.53 Å y conforme se incrementó el valor del radio interatómico, sugeriría la distorsión gradual de la red *c*-Al₂O₃. Lo anterior, estaría de acuerdo con una afectación en la periodicidad a largo alcance del material, explicando la baja cristalinidad observada a partir de su perfil DRX.

En el caso del óxido mixto AT (Fig. 3.3(c)), se observó una primera banda FDR bien definida y centrada en 1.89 Å. Al igual que para el resto de los materiales, esta banda nos da información de la conformación a primeros vecinos del material. Tomando en cuenta la estequiometría del material, se pudo relacionar con la combinación de longitudes interatómicas de las estructuras base de *c*-Al₂O₃ (AlO₆ y AlO₄) y *t*-TiO₂ (TiO₆). En seguida, la baja resolución de bandas dentro del intervalo 3-5 Å sugeriría la pérdida de periodicidad del material. No obstante, la aparición de bandas definidas 5.45, 6.57, 7.47 y 8.32 Å indicaría el ordenamiento atómico a mayor alcance. Cabe destacar, que estas bandas son equivalentes a las del perfil de TiO₂ y correspondientes a *t*-TiO₂. No obstante, la baja intensidad de estas bandas indicaría la distorsión estructural del material. Especialmente, las bandas en 3.86 y 7.50 Å, relacionadas previamente con la cristalinidad de la muestra TiO₂, presentaron un descenso significativo en su intensidad, lo que podría estar relacionado con la pérdida de periodicidad a largo alcance evidenciada a través de su perfil DRX. Lo anterior nos lleva a pensar que el material AT estaría conformado por una mezcla de estructuras AlO₆ y AlO₄ (Al₂O₃ amorfa) y policristales *t*-TiO₂ (<5 nm).

3.2.4 Potencial- ζ

La Fig. 3.4 muestra la variación del potencial- ζ en función del pH para cada uno de los soportes sintetizados. Los valores de punto isoeléctrico (PIE; $\zeta = 0$) se obtuvieron directamente de la intersección de los perfiles potencial- ζ -pH con la ordenada, los cuales se presentan en la Tabla 3.1.

Cabe destacar que el valor de PIE correspondiente a los soportes Al₂O₃ (8.5) y TiO₂ (5.9) es típico de la fase γ -Al₂O₃ [47,187,188] y *t*-TiO₂ (anatasa) [188,189], respectivamente. En tanto, el PIE para el soporte AT presentó un valor intermedio (7.5) con respecto a los óxidos puros, lo cual es consistente con reportes previos [111]. En contraste, los óxidos mixtos Al₂O₃-TiO₂ sintetizados por precipitación presentan valores que varían entre 5-6 [125,190]. La carga superficial de los óxidos mixtos puede definirse en función de la contribución de cada uno de los óxidos puros [188]. En el caso del soporte AT, el cual contiene una concentración equimolar de Al₂O₃ y TiO₂, el valor hipotético de PIE es 7.5. La consistencia de este valor con el obtenido experimentalmente indica que el soporte AT sintetizado por sol-gel posee una distribución uniforme de los óxidos simples en su superficie. En contraste con materiales sintetizados por otros métodos [125,190], los valores de PIE indican que el TiO₂ se encuentra segregado sobre la Al₂O₃. Este resultado muestra que el soporte AT provee condiciones superficiales distintas al resto de los óxidos mixtos Al₂O₃ y TiO₂.

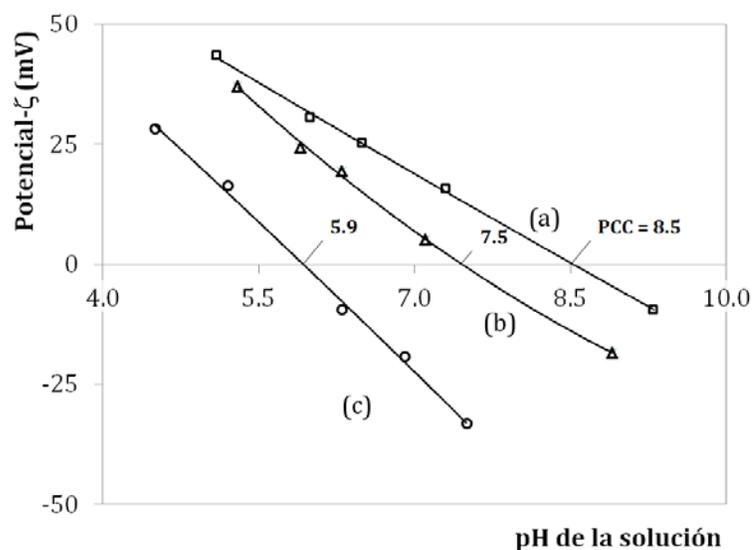


Fig. 3.4 Variación de potencial en función del pH de la solución coloidal de los óxidos metálicos: (a) A, (b) AT, y (c) T.

En relación a lo anterior, el cambio en el valor de PIE del material AT tendría efecto sobre la distribución de las especies metálicas durante la etapa de impregnación. En este sentido, las interacciones entre los iones metálicos acuosos impregnados y los grupos superficiales son regulados por las condiciones de la interfase [129,191].



Adicionalmente el desplazamiento a valores de pH menores al PIE conlleva la protonación de los grupos superficiales $M-OH$ y a la formación de $M-OH_2^+$, favoreciendo la adsorción electroestática de aniones acuosos, tal y como lo describe la [Ec. 3.1]. De forma contraria, el desplazamiento del pH hacia valores por encima del PIE desplaza el balance de carga superficial debido a la desprotonación de grupos superficiales $M-OH$, formando aniones superficiales $M-O^-$. En este último caso, se favorecería la adsorción de especies catiónicas [192].

3.2.5 Espectrofotometría UV-visible de reflectancia difusa

La Fig. 3.5 muestra los espectros RD UV-vis de los soportes sintetizados y la determinación de la energía de borde (E_B). En primer lugar, el espectro de $\gamma-Al_2O_3$ [Fig. 3.5(a)] presenta una banda típicas de absorción entre 200-250 nm con $E_B = 5.0$ eV [Fig. 3.6(a)]. Esta banda es asociada a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Al^{3+}$ correspondiente a la excitación de electrones desde la banda de valencia

a la de conducción, lo cual está de acuerdo con el fuerte carácter aislante que caracteriza a la γ -alúmina [193].

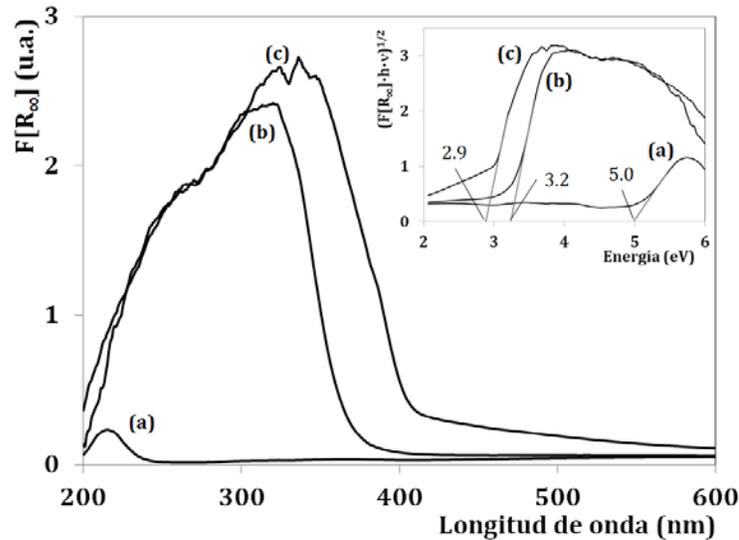


Fig. 3.5 Espectros RD UV-vis de soportes calcinados a 500 °C: (a) Al_2O_3 , (b) AT, y (c) TiO_2 . Interior: Diagrama Tauc para la determinación de energía de borde.

En contraste, el espectro de TiO_2 (anatasa) [Fig. 3.5(c)] muestra una banda ancha de alta intensidad (200-400 nm; $E_B = 2.9$ eV), donde se identifica un máximo global ~ 335 nm y un hombro entre 240-270 nm. En este caso, estas bandas son relacionadas con la transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ [194], características del carácter semiconductor de TiO_2 (anatasa) [195]. Enseguida, el espectro de AT [Fig. 3.5(c)] muestra una banda de alta intensidad, cuyo borde de absorción se encuentra desplazado a mayor energía que TiO_2 (2.9 \rightarrow 3.2 eV). Efectos similares han sido relacionados con la disminución del grado de polimerización de la estructura Ti-O-Ti [48,196], consistente con la caracterización estructural. Desplazamientos similares han sido reportados previamente en materiales $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizados por sol-gel [124].

3.3 Soluciones de impregnación

3.3.1 Predicción termodinámica de especies al equilibrio

La Fig. 3.6 muestra el diagrama de área de predominio de especies de tungsteno en función del pH. Adicionalmente, se muestra la trayectoria de pH al equilibrio de la solución de metatungstato de amonio correspondiente a la variación de la concentración molar de tungsteno en las solucio-

nes de impregnación ($[\text{WO}_4]^{2-}] = 0.5\text{-}2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ propias para los catalizadores con 10-30 %W). En este caso, la concentración del contra ion NH_3 no influyó significativamente en la especiación de tungsteno dentro de la región de $[\text{WO}_4]^{2-}$ estudiada.

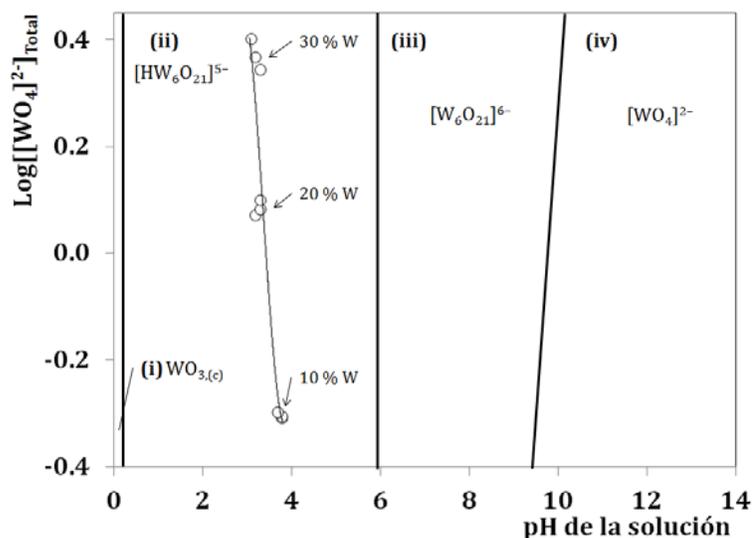


Fig. 3.6 Diagrama de áreas de predominio de especies acuosas W^{6+} como función del pH y la concentración de iones $[\text{WO}_4]^{2-}$, calculado a temperatura estándar (25 °C), $[\text{NH}_3] = 0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $l = 3$. Incluye trayectoria de pH de la solución (x)W como función de la concentración $[\text{WO}_4]^{2-}$.

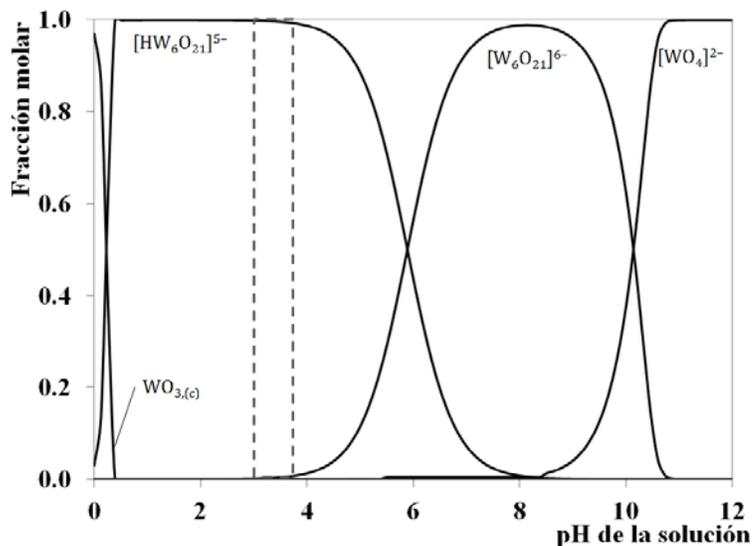


Fig. 3.7 Diagrama de distribución molar de especies acuosas de tungsteno en función del pH de la solución, calculado a temperatura estándar (25 °C), $[\text{WO}_4]^{2-}] = 1.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{NH}_3] = 0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $l = 3$.

Como resultado del cálculo, se predijo la aparición de 4 zonas de predominio de especies de tungsteno: (i) trióxido de tungsteno, $\text{WO}_{3(c)}$; politungstatos (ii) $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ y (iii) $[\text{W}_6\text{O}_{21}]^{6-}$; y (iv)

monotungstato, $[\text{WO}_4]^{2-}$. El predominio de especies politungstato comprendería un intervalo mayoritario dentro de la extensión de pH. En particular, la especie $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ sería dominante dentro del intervalo $0.3 < \text{pH} < 6$, mientras que entre $6 < \text{pH} < 10$ el $[\text{W}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ se volvería mayoritario. Por arriba de $\text{pH} \sim 10$ la fracción de monómeros $[\text{WO}_4]^{2-}$ es dominante, mientras que el predominio de $\text{WO}_{3(c)}$ aparecería a valores de pH cercanos a cero. Según la trayectoria de pH al equilibrio, las soluciones de impregnación de tungsteno caen dentro del intervalo de $\text{pH} 3.1-3.8$. De acuerdo a la predicción termodinámica, las soluciones de impregnación de tungsteno están conformadas principalmente por el politungstato $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$. Relacionado con lo anterior, la Fig. 3.7 presenta la distribución molar de especies acuosas de tungsteno calculada a condiciones representativas de las soluciones de impregnación de tungsteno. En esa figura, la zona entre líneas discontinuas ($\text{pH} 3.1-3.8$) representaría la composición molar de especies de tungsteno en las soluciones de impregnación. En particular, todas las soluciones de impregnación de tungsteno estarían compuestas por el anión politungstato $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ (~ 0.99) y trazas de $[\text{W}_6\text{O}_{21}]^{6-}$.

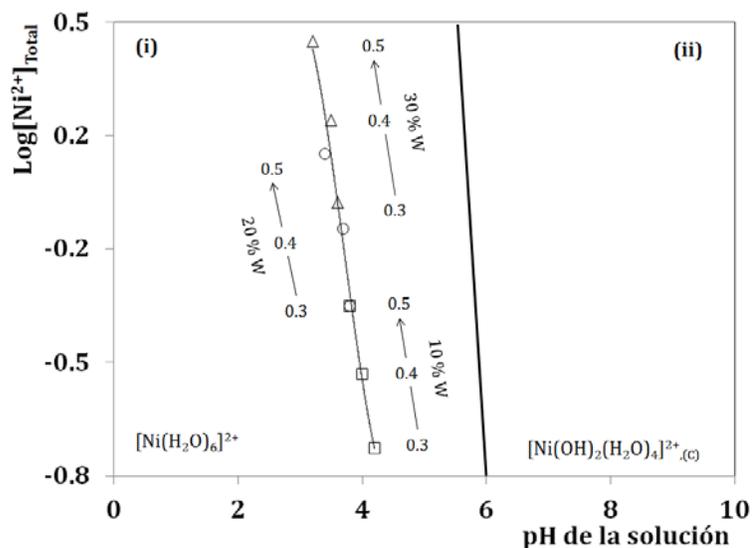


Fig. 3.8 Diagrama de predominio de especies acuosas de Ni^{2+} como función del pH y la concentración de iones Ni^{2+} , calculado a temperatura estándar, $[\text{NO}_3^-] = 5.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $I = 7$. Incluye trayectoria de pH de la solución de nitrato de níquel correspondiente a la variación de la concentración de níquel en la solución de impregnación de níquel ($[\text{Ni}^{2+}] = 0.2-2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para $\text{Ni}/(\text{W}+\text{Ni}) = 0.3-0.5$). En este caso, la especiación de níquel no estuvo significativamente

Para el caso de las soluciones de níquel, la Fig. 3.8 muestra el diagrama de área de predominio de especies de níquel en función del pH y la concentración de níquel en solución. Además, se incorpora la trayectoria de pH al equilibrio de la solución de nitrato de níquel correspondiente a la variación de la concentración de níquel en la solución de impregnación de níquel ($[\text{Ni}^{2+}] = 0.2-2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para $\text{Ni}/(\text{W}+\text{Ni}) = 0.3-0.5$). En este caso, la especiación de níquel no estuvo significativamente

por la concentración del contra ion NO_3^- y la fuerza iónica (I). Dentro del intervalo de $[\text{Ni}^{2+}]$ estudiado (0-3 M), se estimó la aparición de dos zonas de predominio de especies de níquel: (i) níquel hexahidratado, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, en un intervalo de pH 0-6; y (ii) hidróxido de níquel, $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}_{(c)}$, el cual sería predominante a $\text{pH} > 6$. La Fig. 3.9 muestra la distribución molar de especies acuosas de níquel calculada a condiciones representativas de las soluciones de impregnación de níquel. Entre líneas discontinuas se encierra la región de pH (3.2-4.3) asociada a estas soluciones. De ahí, podemos observar que la composición molar de especies de níquel de las soluciones estaría compuesto únicamente por el catión $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

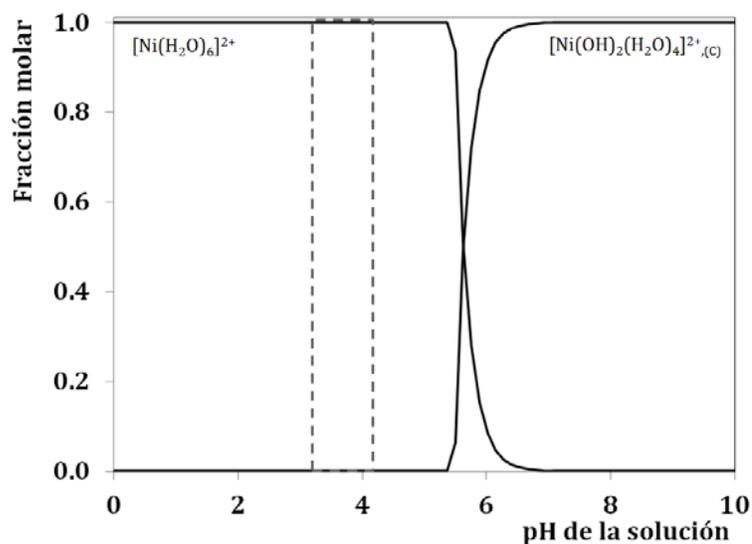


Fig. 3.9 Diagrama representativo de la distribución molar de especies acuosas de níquel en función del pH de la solución, calculado a temperatura estándar (25 °C), $[\text{Ni}^{2+}] = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $I = 7$.

3.3.2 Espectrofotometría UV-vis

La Fig. 3.10 muestra los espectros UV-vis de soluciones de níquel representativas. Dada la relativa alta concentración de las soluciones ($[\text{Ni}^{2+}] = 0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), las bandas ubicadas por debajo de los 380 nm no se resolvieron adecuadamente. No obstante, se puede señalar la presencia de la banda de absorción relacionada a la transición de carga $\pi-\pi^*$ en el contra ion NO_3^- (~302 nm) en esta zona [197]. El resto del espectro dio información suficiente para identificar cambios en la coordinación de Ni^{2+} en solución por efecto del pH y la incorporación de ácido cítrico. Por un lado, la solución (3.7)Ni (color verde pálido) presentó un espectro con bandas de absorción centradas en 396, 655 y 726 nm y un segmento de banda aparentemente con un máximo >1100 nm. Tal configuración es característica del complejo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [197,198]. En particular, las bandas 1150, 655 y 394 nm se re-

lacionan a las transiciones d-d permitidas del espín electrónico de Ni²⁺ con coordinación de simetría octaédrica (λ_1 : ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, λ_2 : ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ y λ_3 : ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, respectivamente) [197-201], mientras que la banda centrada en 726 nm es asociada con el acoplamiento entre el spin singulete y triplete (λ_2' : ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, (1E_g)) [202,203]. En tanto, el espectro (9.6)Ni presenta bandas de absorción en 956, 588 y ~364 nm relacionadas a la presencia del complejo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ [204]. En este caso, el desplazamiento de las bandas de absorción a longitudes de onda menores o de mayor energía (efecto hipsocrómico o corrimiento al azul) es consistente con la sustitución de ligandos H₂O- del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ por ligandos más fuertes, tal como NH₃ [197,198]. El espectro de la solución (6.7)Ni no se muestra debido a que la solución presentó una fracción mayoritaria de precipitados $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}_{(C)}$, tal y como se determinó en los cálculos de especiación.

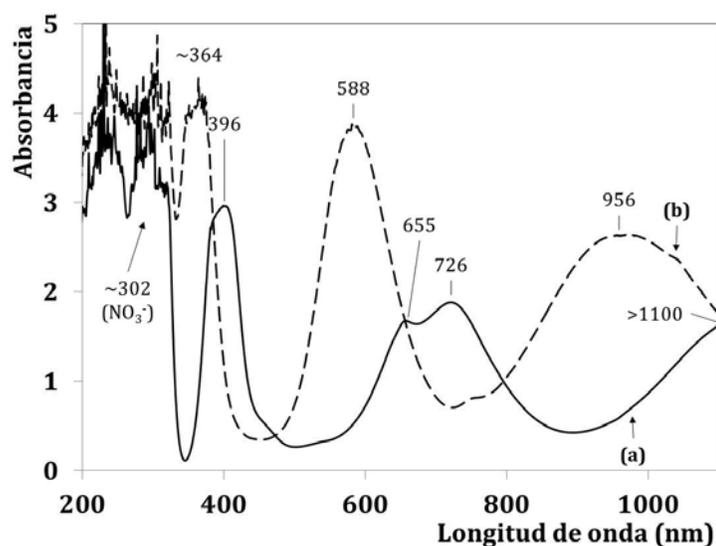


Fig. 3.10 Espectros UV-vis de soluciones acuosas de níquel nitrato ($[\text{Ni}^{2+}] = 0.7 \text{ molL}^{-1}$) a distintos pH de solución: (a) (3.7)Ni; y (b) (9.6)Ni (línea discontinua).

3.4 Catalizadores Ni/W soportados

3.4.1 Espectrofotometría UV-visible de reflectancia difusa

La Fig. 3.11 y 3.12 muestran los espectros RD UV-vis obtenidos para los materiales Ni/W soportado con distinta carga de metal, secados a 120 °C y calcinados a 400 °C, respectivamente. En estos espectros se logran identificar 4 zonas de absorción.

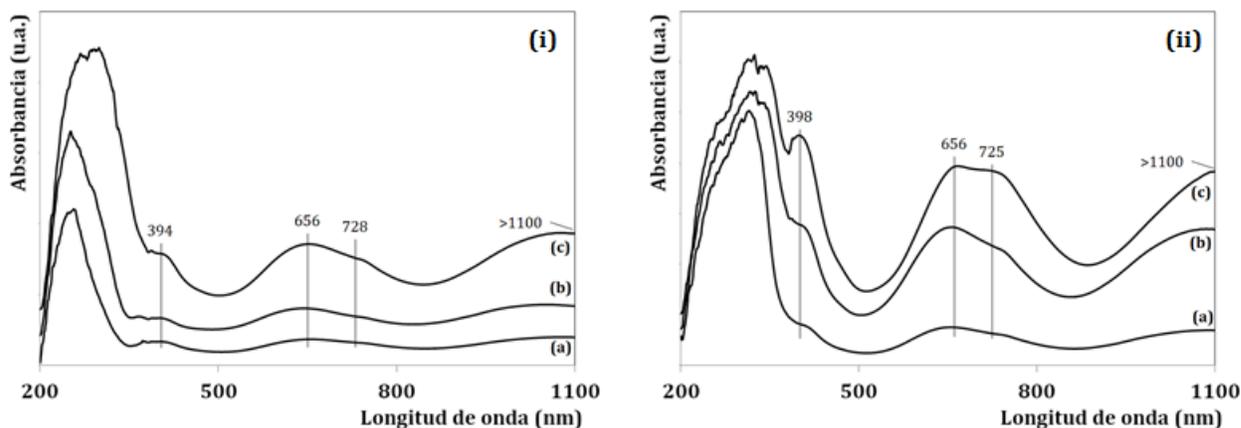


Fig. 3.11 Espectros RD UV-vis de los materiales Ni/W no calcinados soportados en (i) Al_2O_3 y (ii) AT, con una relación molar $\text{Ni}/(\text{W}+\text{Ni})=0.4$ y distintas cargas de tungsteno: (a) 10 %W, (b) 20 %W, y (c) 30 %W.

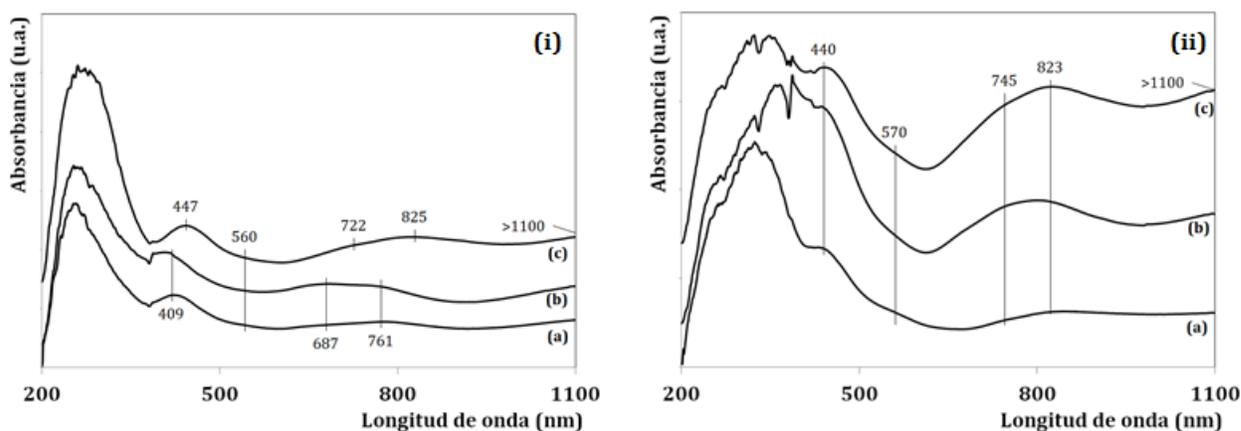


Fig. 3.12 Espectros RD UV-vis de los materiales Ni/W calcinados soportados en (i) Al_2O_3 y (ii) AT, con una relación molar $\text{Ni}/(\text{W}+\text{Ni})=0.4$ y distintas cargas de tungsteno: (a) 10 %W, (b) 20 %W, y (c) 30 %W.

La primera, una banda ancha e intensa ubicada entre 200-380 nm es comúnmente relacionada a la transferencia de carga entre el ligando-metal ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$) de los enlaces W-O de simetría tetraédrica (W^{Th} ; 200-275 nm) y octaédrica (W^{Oh} ; 275-380 nm) [138,196,205]. El borde de absorción de esta banda puede correlacionarse con el tamaño de las especies WO_x poliméricas soportada [138,139,206], con lo que puede obtenerse información indirecta de su especiación y dispersión. No obstante en este sistema, la banda de absorción de especies WO_x se traslapa con otras bandas de absorción relacionadas a la transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ (200-250 nm; baja intensidad) y $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ (200-350 nm; alta intensidad) asociadas con el soporte [Sección 3.2.5] y $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ (200-430 nm) correspondiente al ion níquel [Sección 3.3.2]. Adicionalmente, en los materiales no calcinados se suma la contribución debido a la absorción por la transferencia de carga $\pi-\pi^*$ del contra ion NO_3^- (~302 nm [197]). En particular, las contribuciones asociadas a $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ y $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ evitan que la determi-

nación de la energía de borde de especies WO_x sea confiable. No obstante, en todos los casos el aumento en la carga metálica ocasionó un notorio desplazamiento e incremento en la intensidad de la banda ancha 275-380 nm [Fig. 3.13]. Esta tendencia se puede relacionar con el incremento de especies octaédricas como consecuencia del aumento en la carga metálica.

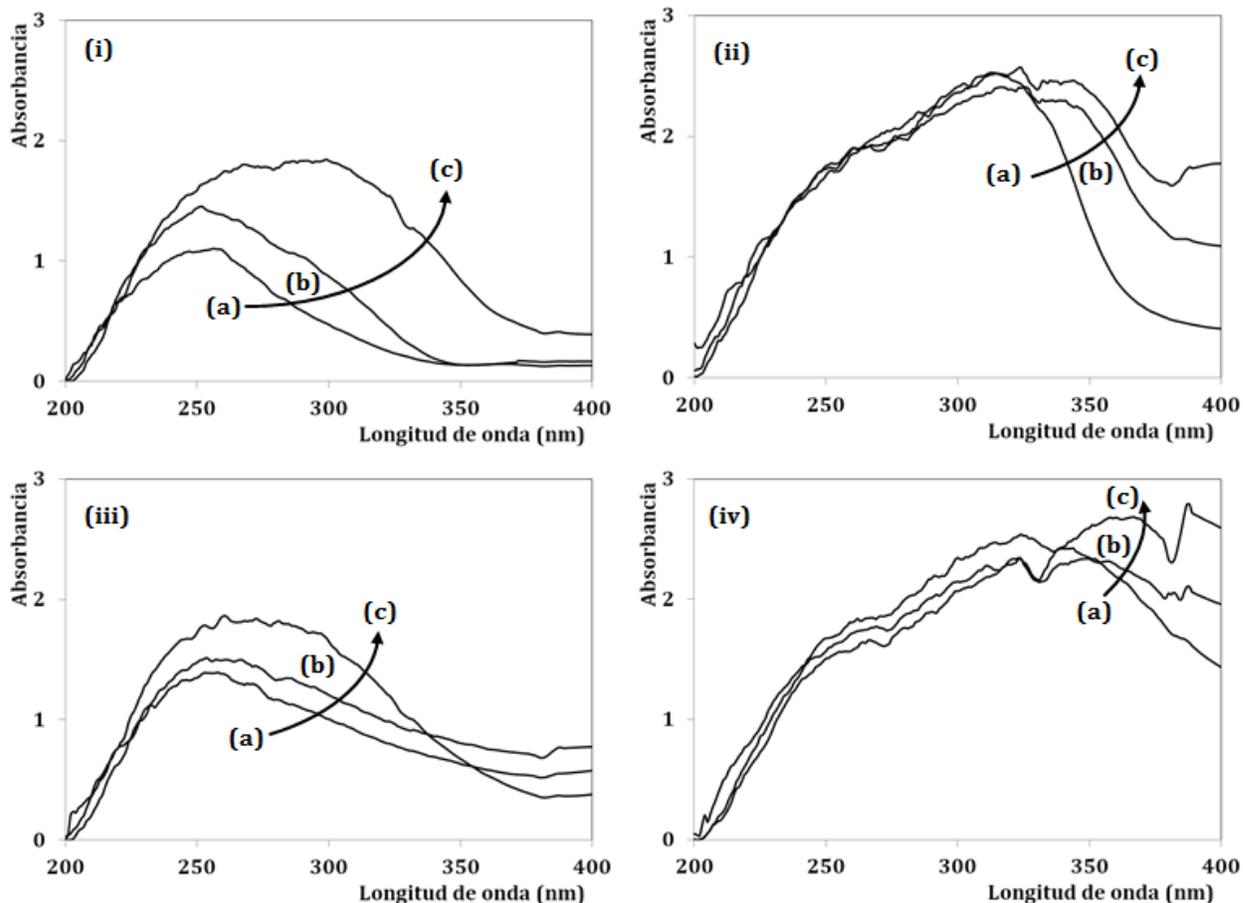


Fig. 3.13. Corrimiento y aumento en la intensidad de la banda 275-380 nm como consecuencia del incremento de la carga de tungsteno: (a) 10 %W, (b) 20 %W, y (c) 30 %W. (i) Ni/W/ Al_2O_3 secado a 120 °C, (ii) Ni/W/AT secado a 120 °C, (iii) Ni/W/ Al_2O_3 calcinado a 400 °C, y (iv) Ni/W/AT calcinado a 400°C. Ni/(W+Ni)= 0.4.

Enseguida, el intervalo 380-1100 nm envuelve tres bandas más de absorción relacionadas con distintas transiciones electrónicas d-d del ion níquel [197-201]. En este caso, la identificación de estas bandas puede utilizarse para obtener información sobre la coordinación de los iones de níquel soportados y su posible especiación. Independientemente del soporte o la carga metálica, los catalizadores Ni/W no calcinados muestran el mismo conjunto de bandas de absorción dentro del intervalo 380-1100 nm, conformado por las bandas centradas en 396, 656, 725 nm y otra banda incompleta con máximo por encima de los 1100 nm. Este patrón de bandas es consistente con la presencia

del ion acuoso $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ impregnado, lo cual indica que una fracción mayoritaria del níquel soportado se encuentra en esta forma. La deformación de estas bandas de transición, en comparación con la del complejo acuoso $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, sugiere la distorsión de la estructura octaédrica de una fracción de iones níquel, tal como se ha sugerido anteriormente en [125,207]. Comúnmente, la distorsión de geometría de coordinación de níquel se relaciona con interacciones entre el ion níquel y especies politungstato [125,190,208] o grupos superficiales del soporte [209-213]. Comparando ambos sistemas, los catalizadores soportados en AT muestran una mayor deformación de las bandas de transición de níquel (ancho e intensidad). Por tanto, se puede pensar que una fracción mayor de níquel con simetría distorsionada estaría presente en los catalizadores soportados en AT. En ambos casos, el incremento en la intensidad de bandas, conforme se incrementó la carga metálica, indicaría el aumento en la concentración de las especies metálicas.

Posterior a la calcinación, los catalizadores Ni/W soportado muestran cambios significativos en sus espectros [Fig. 3.11 y 3.12]. Comúnmente, la aparición de bandas de baja intensidad entre 520-580 y 600-640 nm se relaciona con la presencia de especies níquel de coordinación tetraédrica [191,209-211,214] asociadas a la presencia del aluminato de níquel (NiAl_2O_4) [190,209,211,212] o (NiTiO_3) [181,215]. En tanto, el conjunto de bandas centradas en 453, 738 y 842 nm ha sido relacionado con níquel de simetría octaédrica en forma del compuesto NiWO_4 [216], mientras que el conjunto de bandas centradas entre 400-420 y 700-770 nm se relaciona comúnmente con NiO [209,211]. De forma particular, los espectros de los catalizadores soportados en Al_2O_3 [Fig. 3.12(i)] con una carga ≤ 20 %W presentaron una banda centrada en ~ 409 nm, con un hombro de baja intensidad en ~ 560 nm, acompañada de una banda ancha entre 600-900 nm. De acuerdo a lo anterior, este conjunto de bandas suelen ser contribución de especies de níquel octaédricas en forma de (NiO) y tetraédricas (NiAl_2O_4). En adición a lo anterior, la presencia del hombro de baja intensidad en ~ 560 nm respalda el hecho de la presencia de especies de níquel de simetría tetraédrica. Independientemente de la carga metálica o el soporte, la presencia de especies de níquel tetraédrico se identificó en todos los espectros. Al respecto, la presencia de vacantes Al^{3+} de simetría tetraédrica afines a iones Ni^{2+} serían responsables de la formación de estructuras NiAl_2O_4 durante la calcinación [95,104,105,217,218]. Enseguida, el catalizador con 30 %W presentó un el corrimiento a mayores longitudes de onda y el incremento en la intensidad de las bandas de níquel octaédrico respecto a los catalizadores con menor carga (409 \rightarrow 447 nm y 650-780 \rightarrow 700-850 nm). Específicamente, el patrón de bandas (447. 722 y 825 nm) ha sido relacionado con níquel octaédrico altamente distorsionado que conforma compuesto NiWO_4 [216]. Dicho lo anterior, el incremento en la carga metálica

ocasionaría el incrementando gradual de la fracción de especies de níquel octaédrico (NiO y NiWO₄) respecto al tetraédrico, tendiendo hacia la formación de NiWO₄.

En contraste con los catalizadores soportados en Al₂O₃, los catalizadores calcinados Ni/W/AT [Fig. 3.12(ii)] mostraron un patrón de bandas de absorción equivalente (440, 570, 700-900 nm) en todo el intervalo de carga, consistente con la presencia de NiWO₄. Con el incremento de carga, únicamente se observa el aumento en la intensidad de las bandas, indicativas una mayor cantidad de especies NiWO₄. Al igual que los catalizadores soportados en Al₂O₃, la presencia del hombro en ~570 nm sugiere la presencia de especies NiAl₂O₄. La presencia de NiTiO₃ se consideró poco probable, ya que su formación se favorece a temperaturas mayores a 700 °C [219]. Por consiguiente, la formación de especies espinelas NiAl₂O₄ se relaciona típicamente con la presencia de vacantes iónicas en la superficie. No obstante, la presencia mayoritaria de especies octaédricas (NiWO₄) en cargas tan bajas como 10 %W sería indicativo de una menor concentración de estas vacantes, en comparación con Al₂O₃.

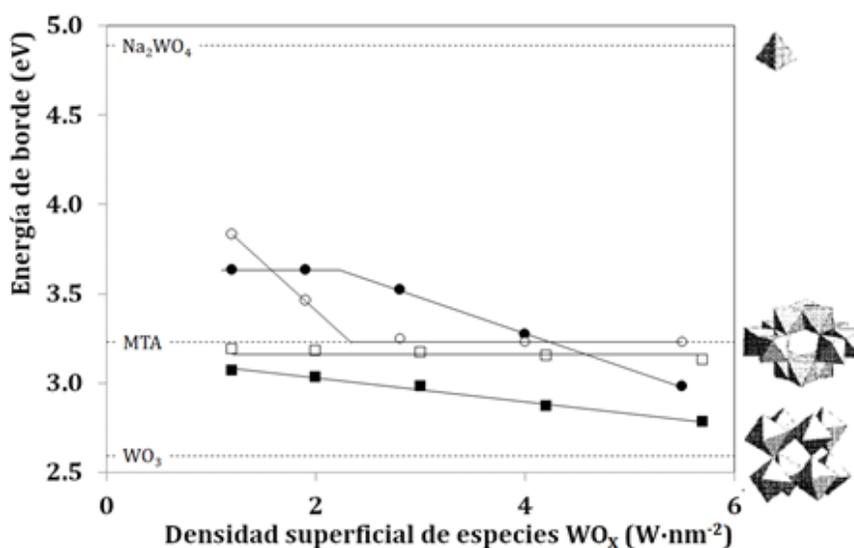


Fig. 3.14 Energías de borde de especies WO_x soportadas en Al₂O₃ y AT a distintas condiciones de oxidación y variedad de densidades superficiales. W/Al₂O₃: O seco a 120 °C ● calcinado a 400 °C; W/AT: □ seco a 120 °C ■ calcinado a 400 °C.

Con el propósito de obtener mayor información sobre la especiación superficial de tungsteno en el sistema Ni/W/AT, se estudiaron los sistemas W/Al₂O₃ y W/AT. A partir de la determinación de energías de borde de especies WO_x soportadas se construyó la Fig. 3.14 (ver detalles en Apéndice D), la cual exhibe el efecto del soporte, calcinación y carga metálica sobre la conformación de las especies WO_x sobre Al₂O₃ y AT. Como referencias (líneas discontinuas), se utilizó tungstato de

sodio (Na_2WO_4) representando especies W^{Th} (4.89 eV) y óxido de tungsteno (WO_3) para especies W^{Oh} (2.59 eV). Además, se incluyó al metatungstato de amonio (MTA) como referencia al precursor de tungsteno, y el cual representa una simetría mixta (W^{Th} y W^{Oh} ; 3.23 eV).

Como puede observarse en la Fig. 3.14, los materiales $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados presentan una región de baja carga (1.2-2.3 $\text{W}\cdot\text{nm}^{-2}$; 10-15 %W), en donde la energía de borde se mantuvo constante (3.63 eV). Enseguida, el incremento en la carga ocasionó el descenso lineal de la energía de borde hasta llegar a los 5.5 $\text{W}\cdot\text{nm}^{-2}$ (30 %W). El comportamiento observado a cargas inferiores al 20 %W sugiere que la presencia de especies WO_x aisladas, lo que evita la formación de enlaces puente $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ y la variación en la energía de borde. Consistente con lo anterior, en este sistema se ha reportado [141] la formación de especies estables y aisladas tipo $\text{Al}(\text{WO}_4)_3$ con una geometría de coordinación W^{Th} en coberturas inferiores a 2.1 $\text{W}\cdot\text{nm}^{-2}$. La especie $\text{Al}(\text{WO}_4)_3$ es originadas por la interacción de especies WO_x con grupos OH^- superficiales de carácter básico durante la calcinación [137]. Por tanto, posterior a la saturación de los grupos OH^- básicos de la superficie de Al_2O_3 , la afinidad entre grupos WO_x octaédricos origina su aglomeración en estructuras poliméricas $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ bidimensionales de mayor tamaño. El aumento en el tamaño de estas estructuras es responsable de la disminución lineal de la energía de borde a partir de cargas de 20 %W.

Esta tendencia se invierte en los materiales $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no calcinados. En el mismo intervalo en donde se asoció la formación de especies aisladas $\text{Al}(\text{WO}_4)_3$, en los catalizadores $\text{Ni}/\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ secos se aprecia el decaimiento lineal de la energía de borde. Posterior a los 2.3 $\text{W}\cdot\text{nm}^{-2}$ (20 %W) la energía de borde (3.23 eV) se mostró independiente de la carga metálica. Este valor en particular, es consistente con la presencia de la especie $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$, representativo del metatungstato de amonio. Considerando lo anterior y que la especie $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ es predominante en la solución de impregnación [Sección 3.3.1], el decremento en la energía de borde observado aquí se relaciona con la polimerización gradual de politungstatos $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ adsorbidos. Este proceso de polimerización llega hasta la reconformación del politungstato $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$ ($>2.3 \text{W}\cdot\text{nm}^{-2}$). Dada la consistencia observada en la región de baja cobertura (1.2-2.3 $\text{W}\cdot\text{nm}^{-2}$) para los catalizadores $\text{Ni}/\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados y no calcinados, se puede pensar que la polimerización del politungstato $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ impregnado está siendo controlada por la adsorción entre este anión y los grupos OH básicos y neutros de Al_2O_3 , mismos que dan origen a la especies aisladas $\text{Al}(\text{WO}_4)_3$ durante la calcinación.

En contraste con los catalizadores soportados en Al_2O_3 , los materiales W/AT no mostraron evidencia de especies politungstato $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ adsorbidas durante la etapa de secado, ni de la pre-

sencia de especies WO_x aisladas posterior a la calcinación dentro de la región de carga estudiada. En su lugar, se observó la presencia del complejo $[W_{12}O_{39}]^{6-}$ a condiciones de secado dentro de toda región de cobertura de tungsteno. No obstante, la calcinación originó incrementos en el tamaño de las especies poliméricas WO_x conforme se incrementó la carga metálica. Tomando en cuenta la discusión relativa a los materiales Ni/W/ Al_2O_3 , el soporte AT contaría con una menor densidad de grupos -OH básicos afines a la adsorción de especies $[HW_6O_{21}]^{5-}$ y precursores de las especies aisladas $Al(WO_4)_3$. A raíz de lo anterior, el soporte AT permitió la aglomeración de especies WO_x a menores cargas de tungsteno, lo que ocasiona la formación de especies WO_x de mayor tamaño durante la calcinación. Cabe destacar que en ninguno de los casos se evidenció la presencia de especies WO_3 tridimensionales ($E_B = 2.59$ eV).

3.4.2 Espectroscopia Raman

En la Fig. 3.15 y 3.16 se muestran los espectros Raman correspondientes a los catalizadores no calcinados Ni/W/ Al_2O_3 y Ni/W/AT. Los soportes Al_2O_3 y AT no mostraron señales en la región estudiada [Fig. 3.15(a) y 3.16(a)], lo que facilitó la asignación de bandas relacionadas con especies WO_x características de esta región. En ambos casos, la presencia de la banda ubicada en 1057 cm^{-1} se asoció con iones NO_3^- procedentes del nitrato de níquel [220]. En el caso del catalizador Ni/W/ Al_2O_3 con 10 %W ($1.2\text{ W}\cdot\text{nm}^{-2}$) [Fig. 3.15(b)], la presencia de la banda de baja intensidad ubicada en 952 cm^{-1} se asigna a la vibración $\nu_s(W=O)$ del politungstato $[HW_6O_{21}]^{5-}$ [221], lo cual sería consistente con la caracterización DR UV-vis. A partir de aquí, el incremento en la carga de tungsteno ocasionó el corrimiento de esta banda ($952 \rightarrow 978\text{ cm}^{-1}$) a mayores frecuencias. En particular, la banda en $980\text{-}975\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración $\nu_s(W=O)$ del politungstato $[W_{12}O_{39}]^{6-}$ característico del metatungstato de amonio [222].

Independientemente de la carga, los materiales Ni/W/AT sin calcinar presentaron una banda centrada en 975 cm^{-1} , además de la banda asociada al contra ion NO_3^- (1057 cm^{-1}). Al igual que los materiales Ni/W/ Al_2O_3 sin calcinar, esta señal en 975 cm^{-1} se relaciona a la presencia de especies $[W_{12}O_{39}]^{6-}$. En este caso, no se encontró evidencia de especies $[HW_6O_{21}]^{5-}$ adsorbidas, tal y como se observó en la muestra Ni/W/ Al_2O_3 con 10 %W. El incremento en la carga de tungsteno produjo el incremento en la intensidad de las bandas, lo cual corresponde al aumento en la cantidad de especies $[HW_{12}O_{39}]^{6-}$.

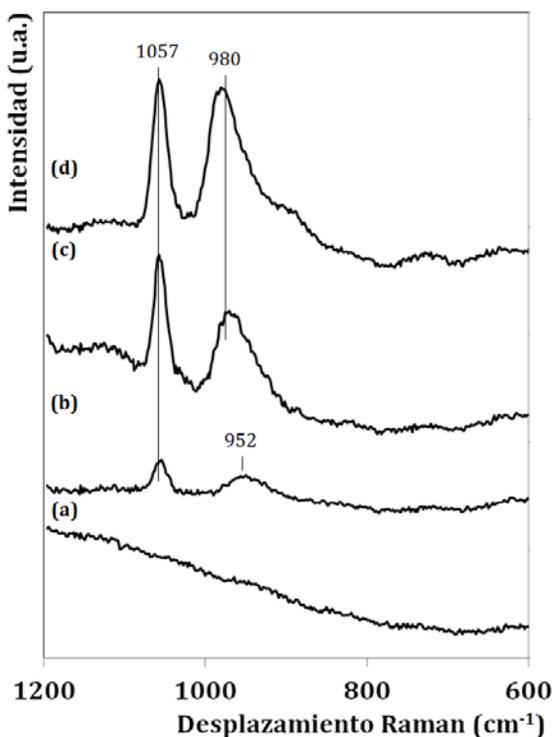


Fig. 3.15 Espectros Raman de catalizadores Ni/W/Al₂O₃ sin calcar con distinta carga de tungsteno (a) Al₂O₃, (b) 10 %W, (c) 20 %W, y (c) 30 %W.

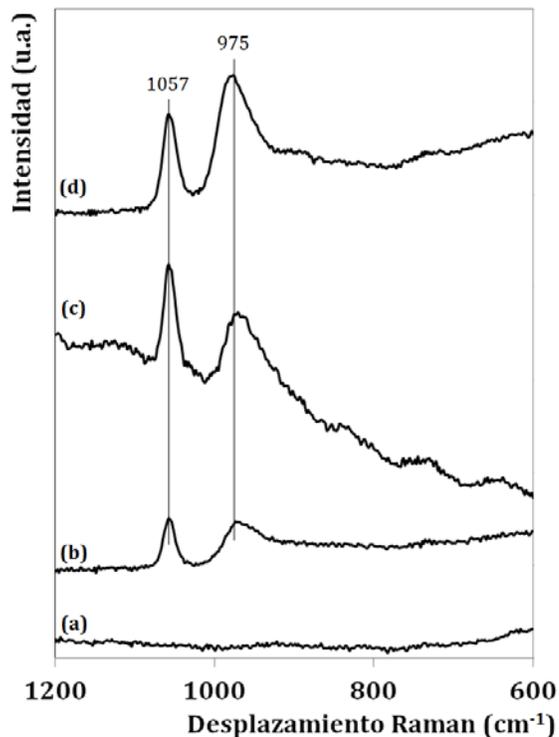


Fig. 3.16 Espectros Raman de catalizadores Ni/W/AT sin calcar con distinta carga de tungsteno (a) AT, (b) 10 %W, (c) 20 %W, y (c) 30 %W.

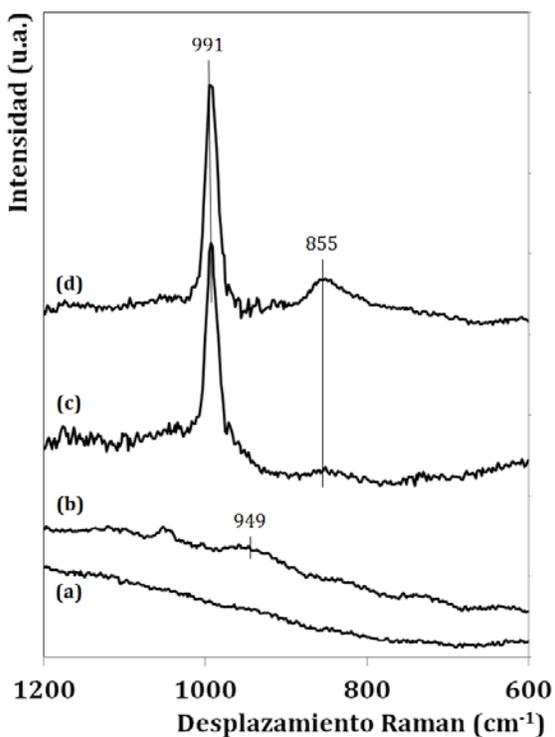


Fig. 3.17 Espectros Raman de catalizadores Ni/W/Al₂O₃ calcinados a 400 °C con distinta carga de tungsteno (a) Al₂O₃, (b) 10 %W, (c) 20 %W, y (c) 30 %W.

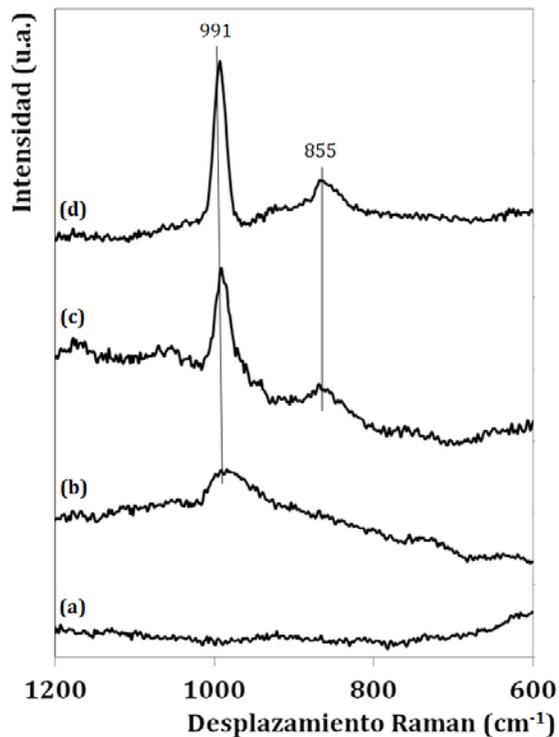


Fig. 3.18 Espectros Raman de catalizadores Ni/W/AT calcinados a 400 °C con distinta carga de tungsteno (a) AT, (b) 10 %W, (c) 20 %W, y (c) 30 %W.

Enseguida, las Fig. 3.17 y 3.18 muestran respectivamente los espectros Raman correspondientes a los catalizadores calcinados Ni/W/Al₂O₃ y Ni/W/AT. Para ambos soportes, se observó la presencia de dos bandas en 991 y 855 cm⁻¹. La banda en 991 cm⁻¹ se atribuye a la elongación simétrica del grupo W=O, $\nu_s(W=O)$, relacionada con especies WO_x dispersas en la superficie [222,223]. En tanto, la banda en 885 cm⁻¹ es característica de la elongación de las terminales O–W–O de la celda unitaria de WO₄, asociada a la fase NiWO₄ [224]. La intensidad de estas señales aumentó conforme se incrementó la carga de tungsteno, resultado de una mayor cantidad de WO_x y NiWO₄. En el caso del catalizador calcinado Ni/W/Al₂O₃ con 10 %W [Fig. 3.17(b)] se resolvió la banda de baja intensidad 949 cm⁻¹, la cual se es característica del dímero aislado de simetría octaédrica distorsionadas derivado de la hidratación de la especie tetraédrica Al₂(WO₄)₃ [141,221]. En contraste, los catalizadores soportados en AT [Fig. 3.18(b)] no muestran esta banda. En su lugar, se resuelve una bandas (991 cm⁻¹) relacionado con especies WO_x octaédrica. Este hecho respalda la teoría de que el material AT posee una menor cantidad de grupos superficiales –OH básicos, relacionados a una mayor fuerza de interacción W-soporte.

3.4.3 Reducción a temperatura programada

En la Fig. 3.19 y 3.20 se muestran los perfiles de TPR de los materiales no calcinados Ni/W/Al₂O₃ y Ni/W/AT, respectivamente. Para ambas series de catalizadores se distinguen tres zonas principales de reducción. En primer lugar, los picos de reducción centradas entre 240-400 °C se relacionan comúnmente con la descomposición del nitrato de níquel [225] y la reducción de especies octaédricas de níquel sin interactuar con la superficie [101,226-228]. En tanto, las bandas ubicadas entre 400-700 °C se relacionan comúnmente con níquel interactuando (400-500 °C) con grupos superficiales del soporte [101,228] o especies politungstato [109]. En este intervalo de temperatura se reportan comúnmente las primeras etapas de reducción de tungsteno (600-800 °C) [101,109,229], Por último, los picos de reducción que aparecen por encima de 700 °C se relacionan comúnmente con la reducción de especies metálicas enlazadas fuertemente con la superficie [101,226,230,231].

En particular, el catalizador Ni/W/Al₂O₃ no calcinado con 10 %W [Fig. 3.19(a)] presentó un pico de reducción principal (350-380 °C) relacionada con la reducción de níquel superficial sin interactuar con el soporte. Entre 450-830 °C se observa un aumento lineal en la señal relacionada con la reducción de una pequeña fracción de especies politungstato. Por arriba de los 830 °C se presentó un incremento acelerado en el consumo de hidrógeno, lo cual es relacionado con la reducción

de especies W interaccionando con la Al_2O_3 [101]. En este caso, el incremento en la carga metálica originó la aparición de una pico de reducción ancho entre 520-560 °C ($\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{4+}$) y el doblete a mayor temperatura (770 y 843 °C; $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{4+}$). De acuerdo a la caracterización espectroscópica de los materiales, la aparición de estas picos de reducción es consistente con la presencia de una mayor cantidad de especies politungstato $[\text{HW}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$.

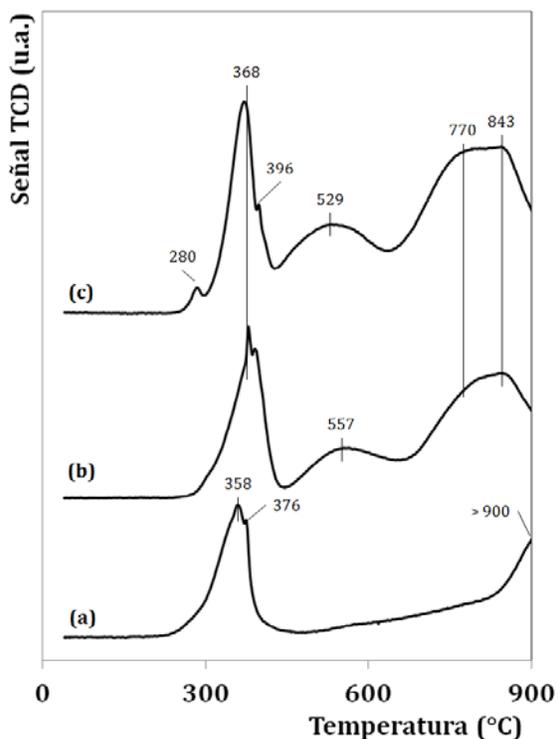


Fig. 3.19 Perfiles de TPR de catalizadores no calcinados Ni/W/ Al_2O_3 con distintas cargas metálicas: (a) 10 %W; (b) 20 %W; y (c) 30 %W. $\text{Ni}/(\text{W}+\text{Ni})=0.4$.

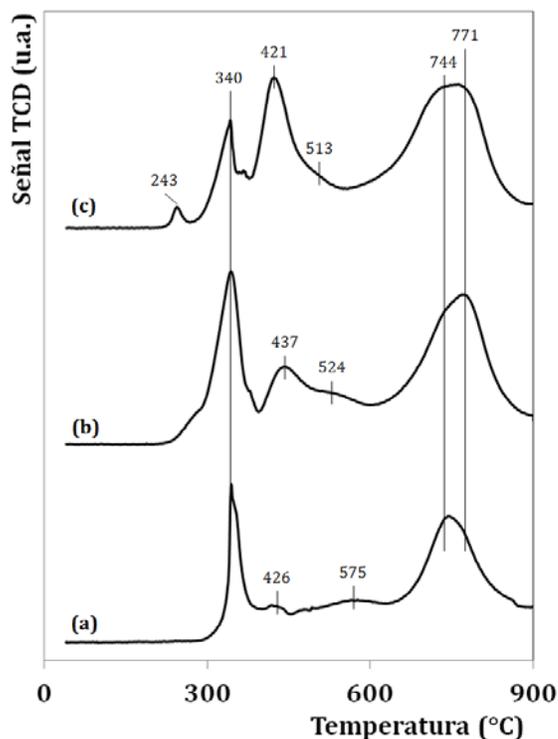


Fig. 3.20 Perfiles de TPR de catalizadores no calcinados Ni/W/AT con distintas cargas metálicas: (a) 10 %W; (b) 20 %W; y (c) 30 %W. $\text{Ni}/(\text{W}+\text{Ni})=0.4$.

Al comparar los perfiles de reducción de los catalizadores soportados en Al_2O_3 con los catalizadores soportados sobre AT, puede observarse un efecto significativo del soporte en la reducción de la fase metálica. Son observables ligeros corrimientos a menor temperatura de las distintas etapas de reducción. Por ejemplo, la reducción de especies de níquel superficial muestra un corrimiento de 360 \rightarrow 340 °C, mientras que las etapas de reducción de tungsteno (510-580 °C y 740-780 °C) se llevan a cabo aproximadamente 50 °C por debajo que sobre Al_2O_3 . Estos corrimientos se relacionan comúnmente a una mejor distribución de la fase metálica y a la disminución de la fuerza de interacción entre las especies metálicas y la superficie. Estos efectos se ven claramente en la comparación de los catalizadores Ni/W soportados con 10 %W [Fig. 3.19(a) y 3.20(a)]. En contraste con los catalizadores soportados en Al_2O_3 , el incremento en la carga metálica de los catalizadores soportados en AT ocasionó solamente el aumento en la intensidad de reducción relacionadas con especies de tungsteno. En cuanto a los picos de reducción níquel, estas tuvieron una tendencia inversa a la ob-

servada en los catalizadores soportados en Al_2O_3 . La disminución de la intensidad de la banda en 300-400 °C tuvo como contrapeso la aparición de otro pico de reducción (420-440 °C). El pico centrado ~420 °C puede relacionarse a la reducción de TiO_2 superficial. No obstante, en el perfil de reducción del material Ni/W/AT con 10% W no se observó ningún proceso de reducción a esta temperatura, el cual fue evidenciado con el incremento en la carga metálica del catalizador. En consecuencia, esta proceso de reducción podría relacionarse tanto a la reducción de níquel interactuando con la superficie y especies politungstato, o incluso al proceso de reducción del soporte promovido por la reducción de níquel.

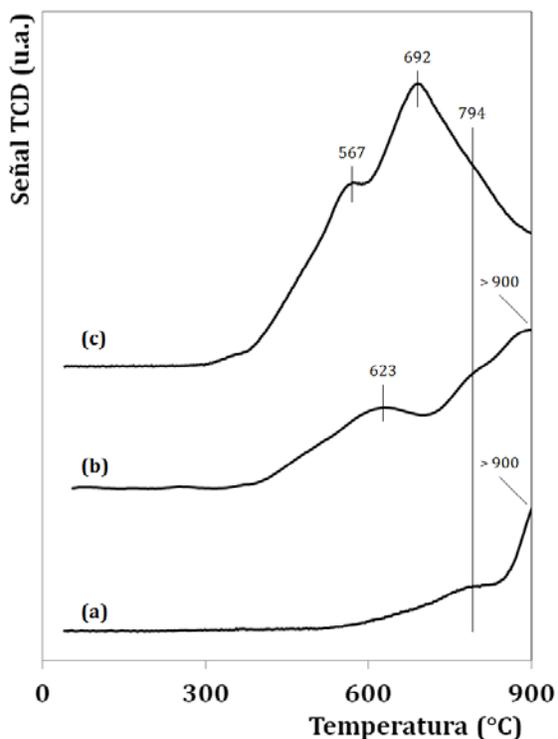


Fig. 3.21 Perfiles de TPR de catalizadores calcinados Ni/W/ Al_2O_3 con distintas cargas metálicas: (a) 10 %W; (b) 20 %W; y (c) 30 %W. $\text{Ni}/(\text{W}+\text{Ni})=0.4$.

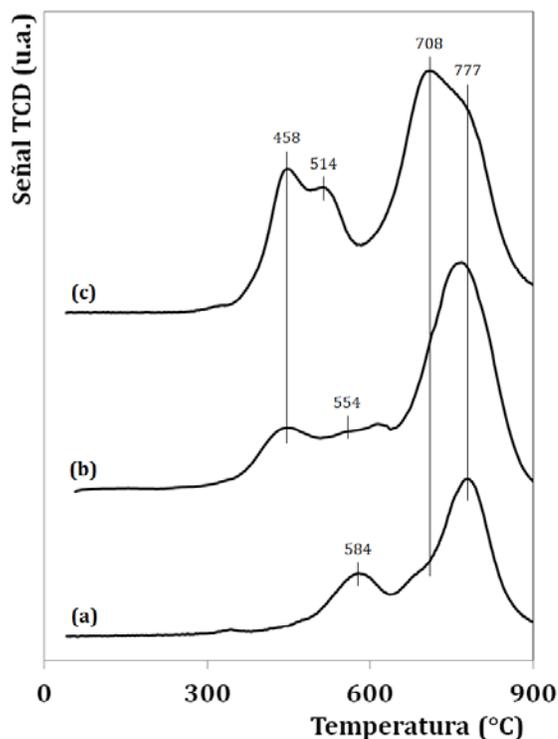


Fig. 3.22 Perfiles de TPR de catalizadores calcinados Ni/W/AT con distintas cargas metálicas: (a) 10 %W; (b) 20 %W; y (c) 30 %W. $\text{Ni}/(\text{W}+\text{Ni})=0.4$.

Las Fig. 5.21 y 5.22 muestran los perfiles de reducción programada de los materiales calcinados, Ni/W/ Al_2O_3 y NiW/AT respectivamente. Como era de esperarse, la calcinación modificó significativamente los perfiles de reducción. En una primera comparación con los catalizadores no calcinados, los catalizadores calcinados presentan la desaparición del pico de reducción de níquel (240-400 °C) consistente con la descomposición y subsecuente formación de especies NiO_x . Este hecho explica la agrupación de bandas de reducción a mayor temperatura. En particular, las procesos de reducción ubicados entre 400-700 °C corresponde a especies NiO y NiWO_4 [101,226]. A mayor temperatura se reducen especies superficiales de W [46,101] o la espinela NiAl_2O_4 (700-800 °C) [101]. En particular, los procesos de reducción que se llevan a cabo arriba de los 900 °C se

relacionan con la reducción de especies WO_x fuertemente enlazados con la superficie [231], tal como $Al(WO_4)_3$.

Considerando lo anterior, el perfil de reducción del catalizador Ni/W/ Al_2O_3 con 10 %W [Fig. 3.21(a)] muestra indicios de fuertes interacciones metal-soporte. En particular, muestra una primera señal de reducción a comienzos de los 400 °C, relacionado posiblemente a la reducción de una pequeña cantidad de especies NiO o $NiWO_4$. El hombro en ~794 °C se relaciona con la reducción de la espinela $NiAl_2O_4$, y cuya presencia se encuentra en todas las cargas de metal. Adicionalmente, la banda incompleta ubicada por encima de los 800 °C indica la presencia de una fracción mayoritaria de especies $Al(WO_4)_3$. El incremento en la carga metálica, originó un aumento significativo en la magnitud de las bandas de reducción asociadas con especies NiO y $NiWO_4$.

En comparación con los catalizadores Ni/W/ Al_2O_3 calcinados, los catalizadores Ni/W/AT muestran el corrimiento de las bandas de reducción hacia menores temperaturas. Adicionalmente, estas bandas de reducción se encuentran mejor definidas y con una distribución más estrecha. En el caso particular del material con 10 %W, se definen dos bandas de reducción en 584 y 777 °C, las cuales evidencian una fracción mayoritaria de $NiWO_4$. Los hombros ubicados a la izquierda de estas bandas (~470 y 708 °C) es indicativa de la presencia de una fracción menor de NiO. En tanto, el incremento en la carga metálica dio como resultado el aumento significativo de estas especies NiO y $NiWO_4$. En contraste con los catalizadores soportados en Al_2O_3 , los perfiles de reducción de los catalizadores Ni/W/AT no se presentaron bandas asociadas a la reducción de especies fuertemente enlazadas al soporte, $NiAl_2O_4$ o $Al(WO_4)_3$.

3.4.4 Microscopía por transmisión de electrones de alta resolución

En la Fig. 3.23 y Fig. 3.24 se presentan imágenes de alta resolución representativas de los catalizadores sulfurados Ni/W/ Al_2O_3 y Ni/W/AT (20 %W y $Ni/(W+Ni)= 0.4$). Específicamente, los catalizadores mostrados en la Fig. 3.23 fueron secados a 120 °C previo a la sulfuración, mientras que en la Fig. 3.24 exhiben las imágenes de los catalizadores calcinados a 400 °C. En estas imágenes pueden observarse líneas negras representativas de la estructura laminar WS_2 . En particular para cada partícula WS_2 (señaladas en las figuras), la cantidad de líneas paralelas distanciadas (~0.61 nm, correspondientes a la distancia interplanar del plano (0 0 2) de la estructura hexagonal WS_2 ; ICDD: 08-0237) representa el número de laminillas de WS_2 apiladas tridimensionalmente sobre la superficie (N), mientras que su longitud (L) es equivalente al largo del cristal WS_2 visto a lo largo del plano base (0 0 2) [56]. No se encontró evidencia de cambios en la orientación de los cristales de WS_2 . Teniendo en cuenta lo anterior, las partículas de WS_2 se encuentran distribuidas homogénea-

mente sobre la superficie, independientemente del soporte o el tratamiento térmico previo a la sulfuración.

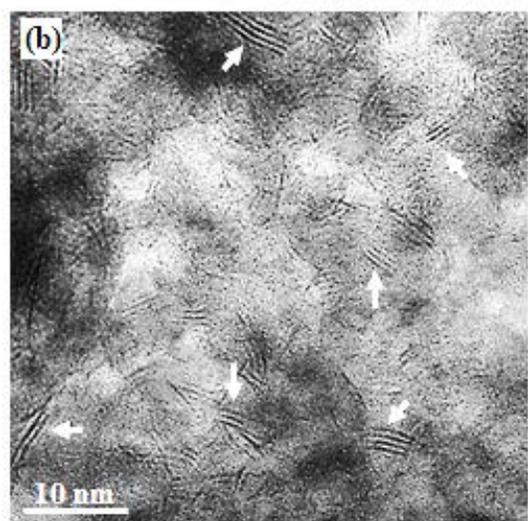
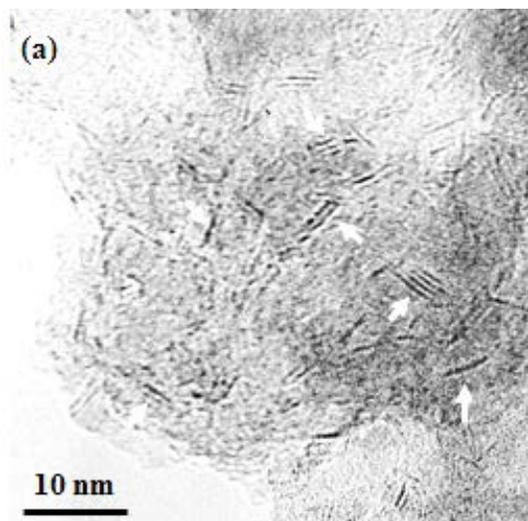


Fig. 3.23 Imágenes HRTEM representativas de los catalizadores Ni/W sulfurados, secados a 120 °C previo a la sulfuración. (a) Ni/W/Al₂O₃, y (b) Ni/W/AT.

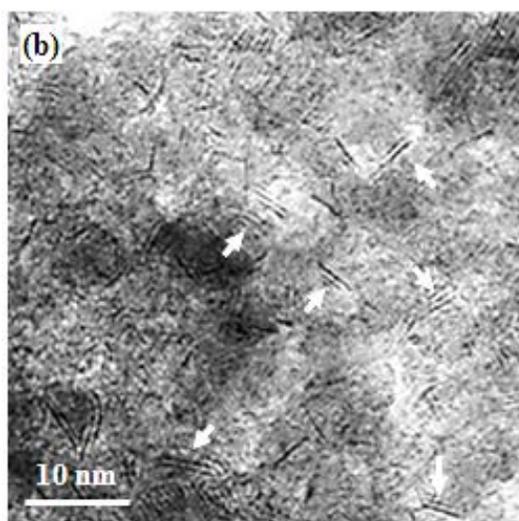
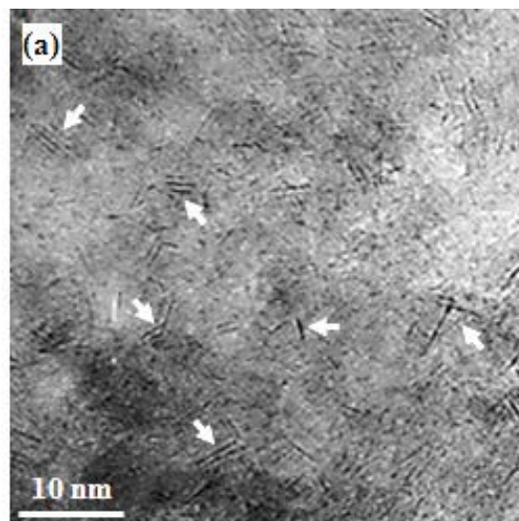


Fig. 3.24 Imágenes HRTEM representativas de los catalizadores Ni/W sulfurados, calcinados a 400 °C previo a la sulfuración. (a) Ni/W/Al₂O₃, y (b) Ni/W/AT.

Las Fig. 3.25 y 3.26 presentan las distribuciones de apilamiento y longitud del cristal WS₂ soportado, mientras que la Tabla 3.4 resume los valores promedio para cada catalizador. Cabe mencionar que para garantizar la representatividad de cada muestra, se realizaron mediciones directas de por lo menos 800 cristales repartidos en 10 imágenes HRTEM. Las imágenes fueron recolectadas en distintas zonas de la muestra. De acuerdo a las determinaciones anteriores, se pudo notar que el uso del soporte AT, en comparación con Al₂O₃, está relacionado con partículas WS₂ de mayor tamaño. El catalizador Ni/W/AT previamente secado presentó partículas ~17 % mayores que en Al₂O₃, mientras que en los catalizadores previamente calcinados redujo la diferencia a ~12 %. En lo general, el soporte Al₂O₃ tiende a producir ~3 veces mayor cantidad de partículas mono-laminares que

AT, lo que pudiera estar relacionado con la presencia de mayor cantidad de compuestos WO_x interaccionando con el soporte.

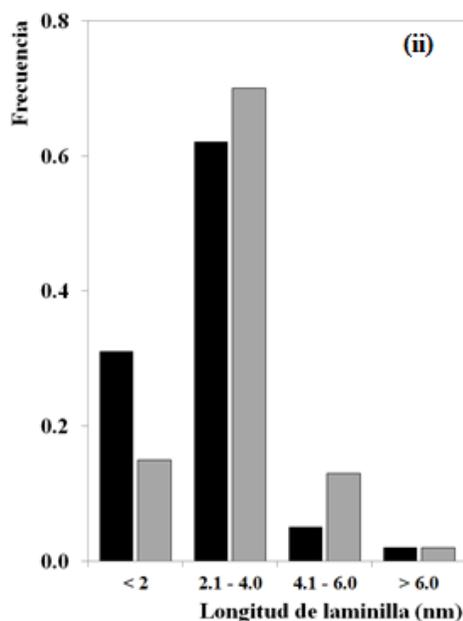
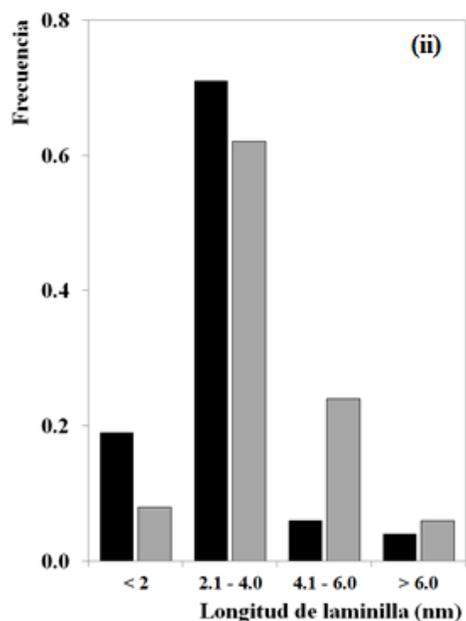
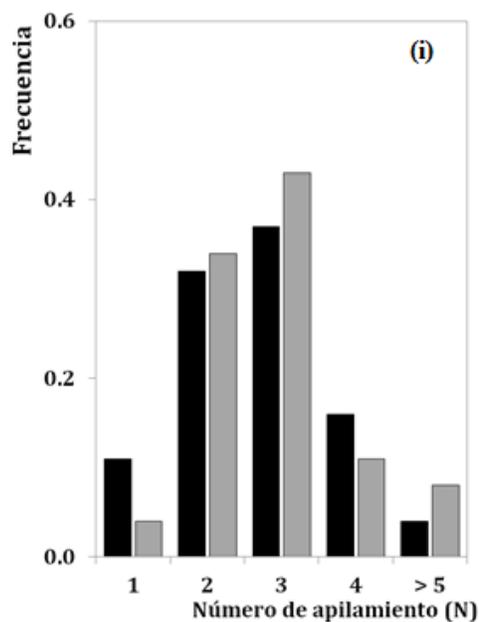
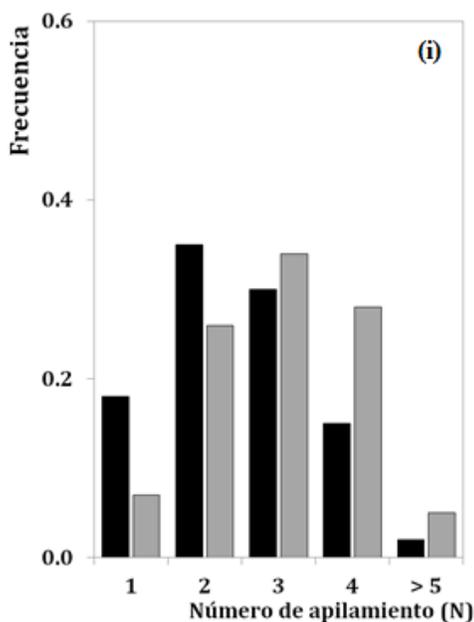


Fig. 3.25 Histogramas de (i) número de apilamiento y (ii) longitud de laminillas de WS_2 de los catalizadores secados a 120 °C: ■ Ni/W/Al₂O₃, y ■ Ni/W/AT.

Fig. 3.26 Histogramas de (i) número de apilamiento y (ii) longitud de laminillas de WS_2 de los catalizadores calcinados a 400 °C: ■ Ni/W/Al₂O₃, y ■ Ni/W/AT.

En el caso del catalizador Ni/W/AT no calcinado, los cristales de WS_2 formados presentaron una distribución de apilamiento más ancha y desplazada hacia valores mayores que en Al₂O₃. En ambos soportes, la distribución de longitud se centró entre 2.1-4.0 nm con una concentración de más del 70 % del total de partículas WS_2 . No obstante, el soporte AT mostró mayor cantidad de la-

minillas de mayor tamaño (4.1-6.0 nm; ~25 % del total) que Al_2O_3 , donde la distribución se recargó hacia partículas de <2.0 nm (~20 % del total).

Tabla 3-4 Número de apilamiento (\bar{N}) y longitud de laminillas (\bar{L}) promedio de cristalitas WS_2 soportados en los catalizadores sulfurados Ni/W/ Al_2O_3 y Ni/W/AT.

Catalizador	Número de apilamiento promedio (un)		Longitud de laminilla promedio (nm)	
	Secado a 120 °C	Calcinado a 400 °C	Secado a 120 °C	Calcinado a 400 °C
Ni/W/ Al_2O_3	2.5	2.6	2.9	2.5
Ni/W/AT	3.0	2.8	3.5	3.0

La calcinación previa de las muestras ocasionó una relativa homogeneización de las partículas. Esto pudo observarse a través del estrechamiento de las distribuciones de apilamiento y longitud, donde el 60-70 % del total de partículas WS_2 se concentró en 2-3 laminillas y 2.1-4.0 nm. La calcinación incrementó en ~3 veces la concentración de mono-láminas de WS_2 en ambos soportes. En valores promedio, el catalizador Ni/W/AT presenta un apilamientos y longitud de 2.8 y 3.0 nm, mientras que en Al_2O_3 se encuentra en 2.6 y 2.5 nm. Lo anterior sugiere que la calcinación previa de las muestras ocasiona mayor interacción entre el tungsteno y la superficie, disminuyendo la aglomeración de partículas WS_2 . En este sentido, el soporte Al_2O_3 se relaciona con una mayor fuerza en la interacción metal-soporte que el soporte AT.

3.4.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Los espectros XPS W4f y Ni2p para los catalizadores sulfurados se muestran en la Fig. 3.27 y 3.28. Adicionalmente, la abundancia de compuestos metálicos superficiales y la relación atómica superficiales de cada catalizador se muestra en la Tabla 3.5. Para obtener la abundancia de compuestos metálicos se realizó la descomposición de los espectros. Los espectros XPS W4f [Fig. 3.27] se descomponen en tres pares de bandas [46,74,112,205], las cuales se describen a continuación: el par de bandas centradas en 32.2 y 34.1 eV corresponden a especies W^{4+} y se relaciona con la presencia del compuesto WS_2 ; el par 33.5 y 35.5 eV se asocia con el estado W^{5+} y representa compuestos oxisulfuros (WO_xS_y); y las señales 36.1 y 38.3 eV corresponden al estado W^{6+} característico del WO_3 . En tanto, los espectros XPS Ni2p [Fig. 3.28] presentan bandas centradas en 852.3 eV (NiS), 853.2 eV (NiWS), y 855.6 eV (NiO_x) [109,112,205,232].

La comparación de los espectros muestra un efecto significativo del tratamiento térmico previo en la sulfuración sobre la conformación de los espectros. Tomando como referencia los espectros de los catalizadores no calcinados, la calcinación ocasionó el incremento significativo de la banda ubicada alrededor de 37 eV (W4f) y 460 eV (Ni2p), además de la aparición de un hombro en ~455 eV (Ni2p). Específicamente, estas bandas son relacionadas al incremento en la concentración

superficial de los compuestos óxido WO_x y NiO_x . Para ambos soportes, la calcinación ocasionó un incremento de $\sim 100\%$ en la fracción de especies WO_x , mientras que la fracción de NiO_x se incrementó de cero a $\sim 25\%$. El incremento en la fracción WO_x impactó directamente a la abundancia de la especie WS_2 , cuya fracción descendió entre 60-65 % respecto a la muestra no calcinada. De manera similar, la aparición de NiO_x estuvo relacionada con la disminución de poco más del 40 % de la fracción de NiS . En tanto, la fracción de especies $NiWS$ y WO_xS_y no se vieron afectadas significativamente por la calcinación. Aunque fue $\sim 27\%$ más abundante en los catalizadores soportados en AT.

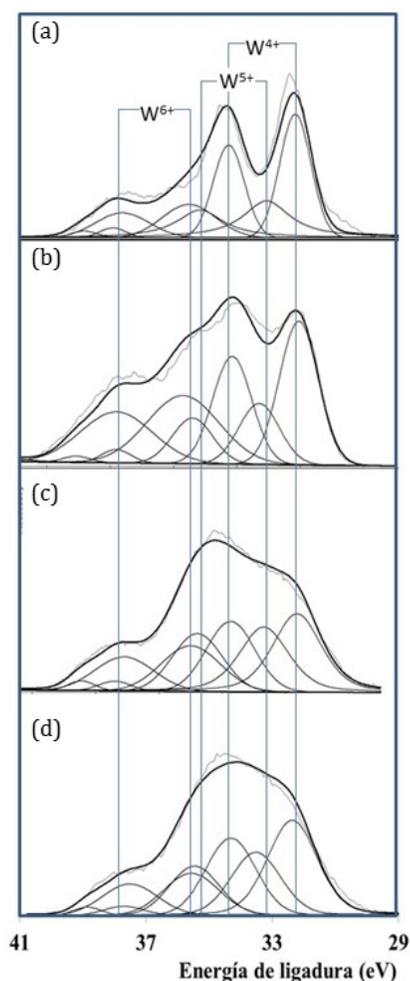


Fig. 3.27 Espectro XPS W4f de catalizadores sulfurados. (a) Ni/W/Al₂O₃, y (b) Ni/W/AT (secos a 120 °C) y (c) Ni/W/Al₂O₃, y (d) Ni/W/AT (calcinada a 400 °C)

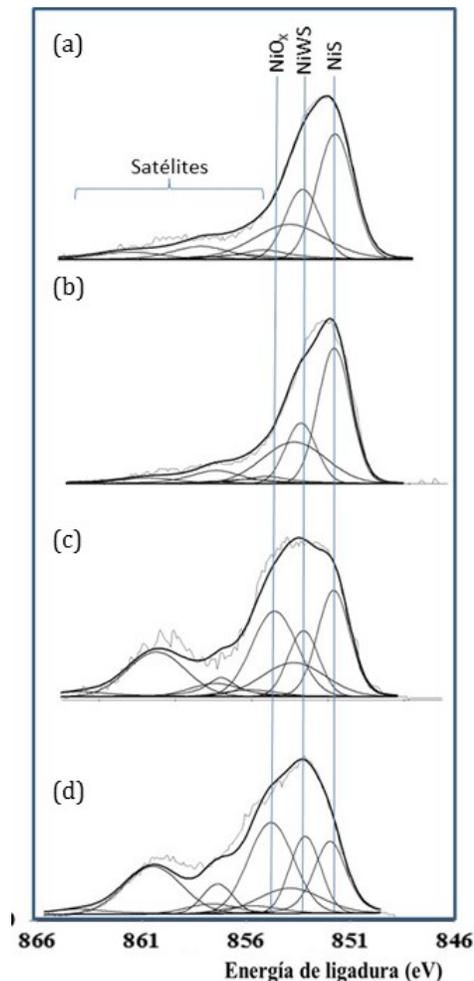


Fig. 3.28 Espectro XPS Ni2p de catalizadores sulfurados: (a) Ni/W/Al₂O₃, y (b) Ni/W/AT. Calcinados a 400 °C previo a la sulfuración.

Sin importar el soporte utilizado, los catalizadores Ni/W/Al₂O₃ y Ni/W/AT calcinados mostraron una composición superficial similar. No así cuando las muestras no fueron calcinadas. Aunque ambos soportes tuvieron una fracción similar de especies WO_x ($\sim 25-33\%$), el catalizador seco Ni/W/AT alcanzó un menor grado de sulfuración de tungsteno que su equivalente en Al₂O₃. En particular, el catalizador seco Ni/W/Al₂O₃ presentó $\sim 28\%$ mayor concentración de especies WS_2 y la

mitad de WO_xS_y que el catalizador seco Ni/W/AT. El soporte no mostró influencia sobre la composición superficial de especies níquel.

Tabla 3-5 Composición y relación atómica superficial de especies de W y Ni en catalizadores sulfurados (3.7)Ni/W, (0.3)AC-Ni/W y (5.1)AC-Ni/W, obtenidos a partir de los espectros XPS Ni4f y Ni2p.

Catalizador	BE (eV)	Composición superficial (%)						Relación atómica superficial		
		W ⁴⁺ (WS ₂)	W ⁵⁺ (WS _x O _y)	W ⁶⁺ (WO _x)	NiO	NiS	NiWS	W/ (Al+Ti)	Ni/ (Al+Ti)	Ni/ (Ni+W)
Ni/W/Al ₂ O ₃	Secado	48	28	24	9	60	31	0.056	0.035	0.38
	Calcinado	14	36	50	41	38	21	0.080	0.056	0.40
Ni/W/AT	Secado	35	32	33	7	55	38	0.122	0.080	0.39
	Calcinado	36	49	15	45	29	26	0.149	0.071	0.33

3.5 Actividad catalítica de materiales Ni/W soportados

3.5.1 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

En el caso de los catalizadores calcinados Ni/W/Al₂O₃, se reportó previamente que la relación molar Ni/(W+Ni) óptima para un catalizador con ~20 %W es 0.4 [46]. Por tanto, para fines comparativos se utilizó esta misma relación durante el estudio de la variación de carga de tungsteno e influencia de la calcinación sobre los catalizadores soportados en el óxido mixto Al₂O₃-TiO₂ (Al/Ti= 2; AT). La Fig. 3.29 muestra la relación de actividad catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con respecto a la carga de tungsteno (10-30 %W) de los catalizadores Ni/W/Al₂O₃ y Ni/W/AT calcinados, mientras que los resultados para los catalizadores no calcinados se presentan en la Fig. 3.30.

Como puede observarse, tanto para los catalizadores calcinados como no calcinados, la actividad catalítica ($\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{Cat}} \cdot \text{s})^{-1}$) muestra una tendencia creciente conforme se incrementó la carga de tungsteno, alcanzando una zona llana de máxima actividad entre 20-30 %W. Al calcular la actividad en términos de la masa de tungsteno ($\text{mol} \cdot (\text{g}_W \cdot \text{s})^{-1}$) se encuentra una tendencia inversa. En este sentido, los catalizadores con una carga menor a 20 %W presentan la máxima eficiencia catalítica por gramo de tungsteno, mostrando una caída en 30 %W. Esta caída podría estar relacionada con el deterioro de la dispersión de la fase activa. En consecuencia a lo anterior, los catalizadores sulfurados Ni/W con una carga de 20 %W (Ni/(W+Ni)= 0.4) representan los materiales con mayor eficiencia catalítica de las series estudiadas. En general, los catalizadores soportados en AT mostraron mayor actividad catalítica que sus equivalentes soportados en Al₂O₃. Aunque los catalizadores calcinados y no calcinados Ni/W/AT más activos, con 20 %W, presentaron velocidades de reacción equivalentes, alcanzaron 39 y 28 % mayor actividad que sus equivalentes en Al₂O₃. Aun así, quedan-

do ~21 % por debajo del catalizador industrial HR354. En el caso de los catalizadores soportados en Al_2O_3 , los catalizadores no calcinados mostraron un incremento de ~18 % respecto a los calcinados.

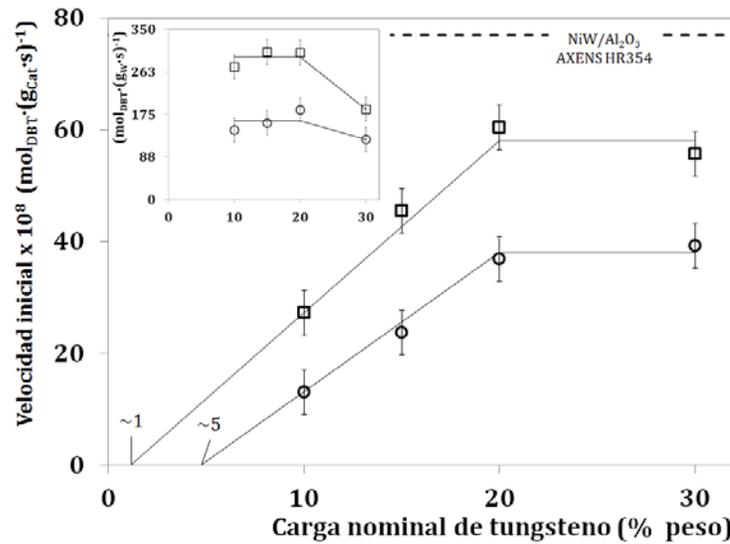


Fig. 3.29 Rol de la carga de tungsteno de catalizadores sulfurados Ni/W soportados (O Al_2O_3 y □ AT) en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno. $\text{Ni}(\text{W}+\text{Ni})=0.4$ y calcinados a 400°C . Evaluado en un reactor por lotes a 320°C , 5.4 MPa y 500 ppm de azufre inicial.

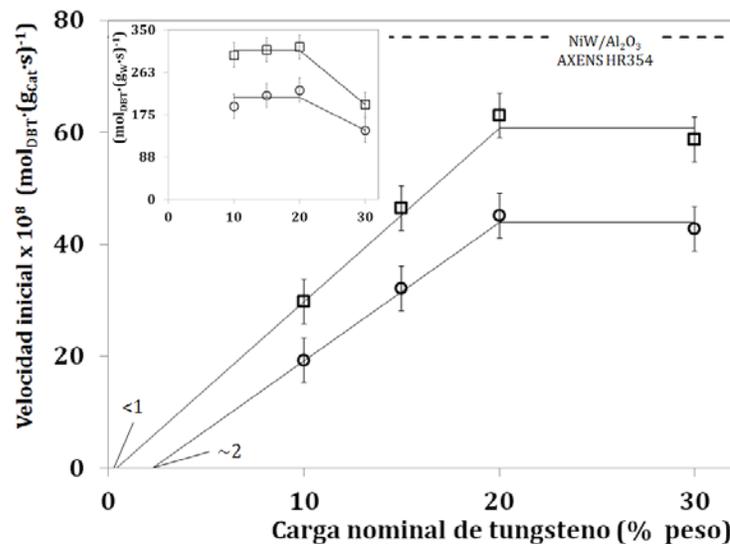


Fig. 3.30 Variación de la velocidad de reacción inicial en función de la carga de tungsteno de catalizadores Ni/W soportados en: O Al_2O_3 y □ AT. Catalizadores con una relación atómica $\text{Ni}(\text{W}+\text{Ni})=0.4$ y secados a 120°C . Evaluado en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno (500 ppm de azufre) en un reactor por lotes a 320°C y 5.4 MPa.

Se ha establecido que el uso del soporte Al_2O_3 involucra fuertes interacciones metal-soporte que provocan la formación de una fracción de especies metálicas inactivas [54,74,75,93-95,113]. Para observar diferencias en las interacciones metal-soporte entre los soportes Al_2O_3 y AT, se propone calcular una aproximación de la carga mínima de tungsteno necesaria para obtener actividad catalítica en la HDS. Suponiendo que la tendencia lineal observada para los catalizadores con carga entre 10-20% se conserva por debajo de cargas menores al 10 %W, se realizó la extrapolación de

estos resultados. Esta proyección daría una idea de la carga mínima de tungsteno para que estos catalizadores sean activos en la hidrodesulfuración. Como se puede ver en las Fig. 3.29, los catalizadores calcinados Ni/W/AT requerirían de una carga mínima de tungsteno menor que en Al₂O₃ (de acuerdo a la extrapolación de actividad catalítica: 0.01 vs 0.05 g_W·g_{Cat}). Con base en lo anterior, el soporte AT representa menor fuerza de interacción metal-soporte y permite la formación de estructuras metálicas activas a menor carga metálica. En cuanto a los catalizadores no calcinados, los materiales Ni/W/AT no presentaron cambios significativos en la estimación de la carga mínima. No obstante, la no calcinación de los catalizadores Ni/W/Al₂O₃ causó la disminución de la carga metálica mínima de 0.05 a 0.02 g_W·g_{Cat} (de acuerdo a la extrapolación de actividad catalítica). Relacionado a lo anterior, se ha reportado que la formación de fases metálicas inactivas son promovidas por efecto de la calcinación (>200 °C) [93-95]. Por tanto, al evitar la calcinación de los catalizadores Ni/W/Al₂O₃ se evitaría la formación de fases metálicas inactivas, incrementando la disponibilidad metálica y justificando los incrementos de actividad. En contraste, los catalizadores soportados en AT demuestran una menor fuerza en las interacciones metal-soporte, evitando la formación de fases metálicas inactivas y permitiendo la formación de especies activas a menor carga de metal.

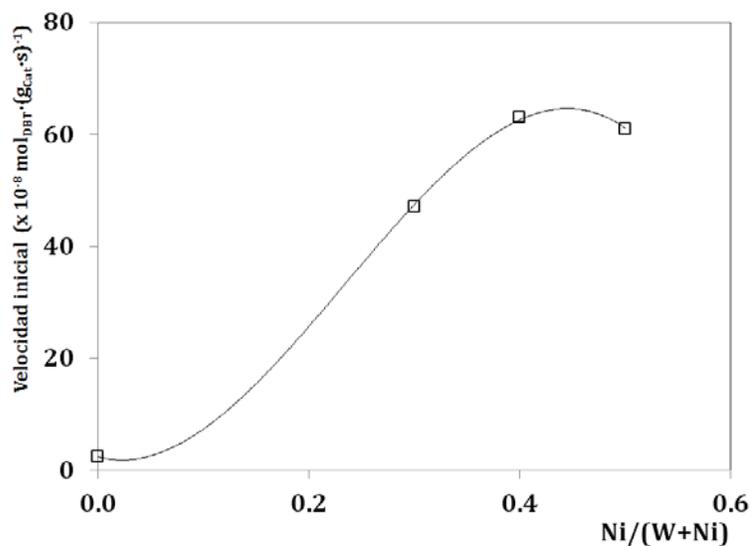


Fig. 3.31 Variación de la velocidad de reacción inicial en función de la relación molar Ni/(W+Ni) de catalizadores no calcinados Ni/W/AT con 20 %W. Evaluado en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (500 ppm de azufre) en un reactor por lotes a 320 °C y 5.4 MPa. Valor para el catalizador con Ni/(W+Ni)= 0 tomado de [111].

La Fig. 3.31 muestra la variación de actividad catalítica de un catalizador no calcinado Ni/W/AT con 20 %W en función de la relación atómica Ni/(W+Ni). Ahí se observa que la actividad catalítica se incrementa casi linealmente con el aumento de la relación Ni/(W+Ni), hasta alcanzar un máximo en 0.4. A partir de aquí, el incremento en la carga de níquel ocasionó un ligero decremento en la actividad catalítica. En este caso, la relación Ni/(W+Ni) óptima del Ni/W/AT para alcanzar el

máximo de actividad catalítica en la hidrodesulfuración de DBT se ubica en 0.4. Una tendencia similar fue reportada previamente para el caso de los catalizadores Ni/W/Al₂O₃ [46].

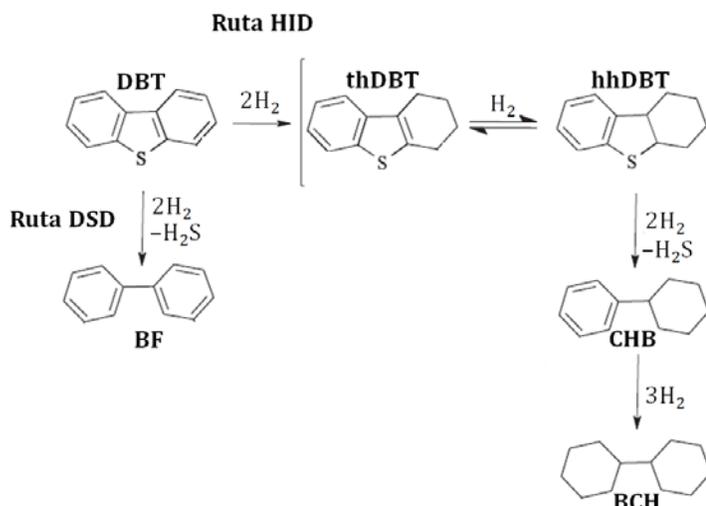


Fig. 3.32 Esquema de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

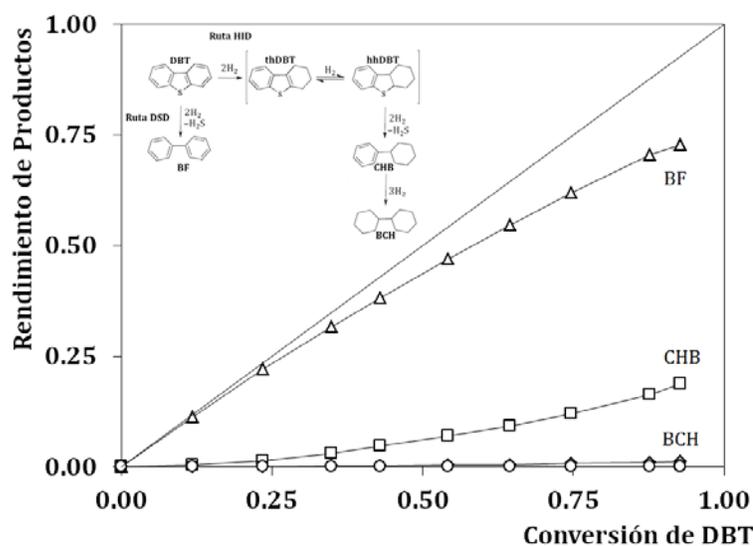


Fig. 3.33 Distribución de rendimiento de productos en función de la conversión de DBT representativa de los catalizadores Ni/W soportados en Al₂O₃ y AT. □ CHB; ◇ BCH; ○ thDBT + hhDBT; ▲ BF.

Se sabe bien que la hidrodesulfuración de moléculas DBT puede ocurrir por dos rutas paralelas de reacción, la desulfuración directa (DSD) y la desulfuración indirecta vía la hidrogenación (HID) [Fig. 3.32]. No obstante, se ha reportado ampliamente que la molécula DBT prefiere la ruta de desulfuración directa [28]. La Fig. 3.33 muestra un diagrama de rendimiento de productos en función de la conversión de DBT representativos de estos catalizadores. Todos los catalizadores evaluados mostraron una distribución de productos similar. La transformación del DBT ocurrió preferencialmente vía la desulfuración directa, con bifenil (BF) como principal producto de reacción. La

identificación de ciclohexilbenceno (CHB) y trazas de biciclohexil (BCH) indican que una fracción menor de DBT se transformó vía la desulfuración indirecta vía la hidrogenación (HID). No se observó la producción de intermediarios pre-hidrogenados tetra- y hexa-hidrodbenzotiofeno (thDBT y hhDBT), indicando que el paso intermediario es muy rápido.

3.5.2 Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno

Los catalizadores más activos en la hidrodesulfuración de DBT de cada serie fue evaluada en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno. La Fig. 3.34 muestra los resultados de velocidad de reacción inicial para cada uno de los catalizadores Ni/W/Al₂O₃ y Ni/W/AT (20 %W y Ni/(W+Ni)= 0.4) calcinados y no calcinados, y el catalizador de referencia HR354 (25.7 % en peso de WO₃ y 3.8 % NiO soportado en Al₂O₃ [208]). Cabe mencionar que las velocidades de reacción inicial en la hidrodesulfuración de 46-DMDBT resultaron ser 5-8 veces más bajas que en el caso de la hidrodesulfuración de DBT, consistente con la diferencia de reactividad entre ambas moléculas [26-31].

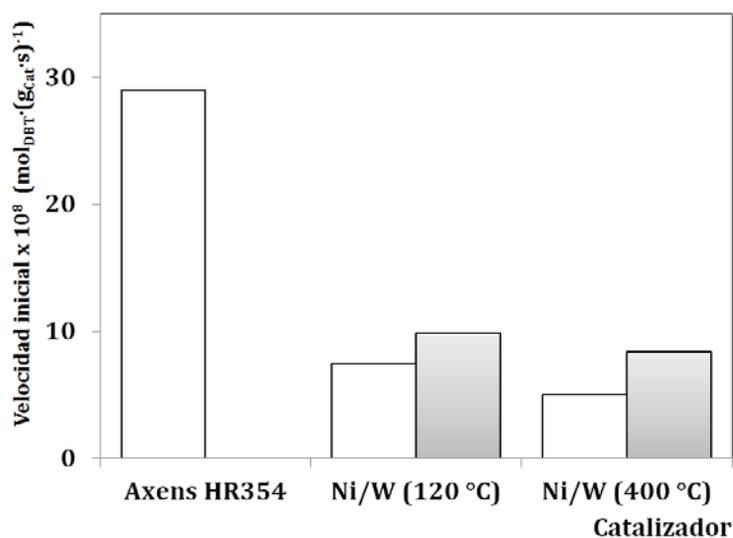


Fig. 3.34 Velocidad de reacción inicial en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno del catalizador industrial HR354 (NiW/Al₂O₃) y catalizadores Ni/W secos (120 °C) y calcinados (400 °C) soportados en: □ Al₂O₃ y ■ AT.

Al igual que en la hidrodesulfuración de DBT, los catalizadores Ni/W/AT (calcinados y no calcinados) mostraron también mayor actividad catalítica en la hidrodesulfuración de 46-DMDBT. En particular, los catalizadores Ni/W/AT calcinados y no calcinados alcanzaron respectivamente 40 y 25 % mayor actividad que sus equivalentes soportados en Al₂O₃. En términos generales, el catalizador no calcinado Ni/W/AT exhibió la mayor actividad catalítica dentro de los catalizadores sintetizados. Aun así, este catalizador representó apenas el 31 % de la actividad del catalizador industrial de referencia HR354.

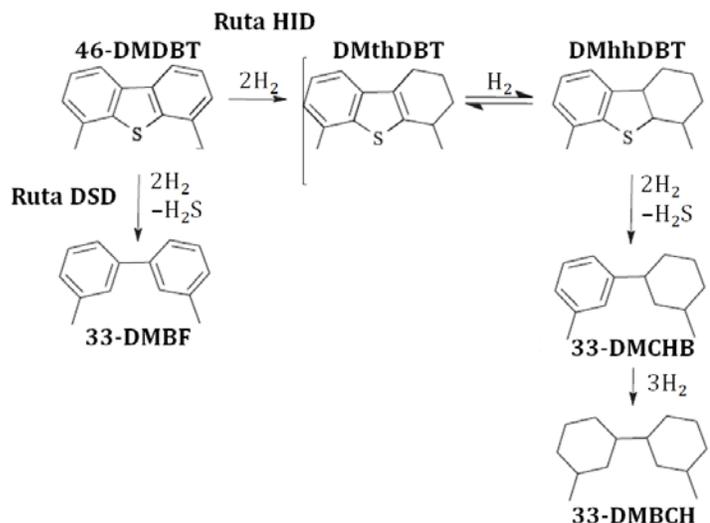


Fig. 3.35 Esquema de reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Tabla 3-6 Rendimiento de productos y relación de selectividad a 15 % de conversión de 46-DMDBT para catalizadores sulfurados Ni/W/Al₂O₃ y Ni/W/AT. Secados a 120 °C o calcinados a 400 °C previo a la sulfuración.

Catalizador	Velocidad de reacción inicial (10 ⁻⁸ mol·(g _{Cat} ·s) ⁻¹)	Rendimiento de productos			Relación de selectividad (HYD/DSD)	
		Ruta HID DMthDBT	33-DMCHB	33-DMBCH		Ruta DSD 33-DMBF
AXENS HR354	29.0	3.9	6.2	1.1	3.9	2.9
Ni/W/Al ₂ O ₃						
Seco	7.5	3.4	5.4	1.0	5.1	1.9
Calcinado	5.0	3.1	6.5	1.0	4.4	2.4
Ni/W/AT						
Secado	9.9	4.8	5.1	1.0	4.9	2.2
Calcinado	8.4	4.7	6.2	0.8	3.9	3.0

Al igual que en el caso de la hidrodesulfuración de DBT, la hidrodesulfuración de 46-DMDBT se puede llevar a cabo paralelamente por la ruta de desulfuración directa (DSD) y la desulfuración indirecta vía la hidrogenación de anillos aromáticos (HID). Por el contrario a la hidrodesulfuración de DBT, la ruta hidrogenante es la ruta principal en la hidrodesulfuración de 46-DMDBT debido a impedimentos estéricos y electrónicos derivados de la posición de sus grupos metilo [29-31,34]. Como se puede observar en la Fig. 3.35, el 3,3-dimetilbifenil (33-DMBF) representa el producto principal de la ruta DSD. En tanto, la ruta HID se lleva a cabo vía la producción de compuestos prehidrogenados intermedios 4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (DMthDBT) y 4,6-dimetilhexahidrodibenzotiofeno (DMhhDBT), para que enseguida se produzca el 3,3-dimetilciclohexilbenzene (33-DMCHB) y subsecuentemente el 3,3-dimetilbicyclohexil (33-DMBCH).

Las Fig. 3.36 y 3.37 presentan la distribución de productos de la hidrodesulfuración de 46-DMDBT con catalizadores Ni/W secos y calcinados soportados en Al₂O₃ y AT, respectivamente. Complementariamente, la Tabla 3.6 presenta el resumen de rendimientos de productos a 15 % de

conversión de 46-DMDBT, así como la relación de selectividad HID/DSD. De ahí puede observarse que la ruta de hidrogenación fue preferencial para todos los catalizadores Ni/W evaluados, con el 33-DMBCH como producto principal y seguido por el producto de desulfuración directa 33-DMBF. Otros productos de hidrogenación fueron obtenidos en menores proporciones, DMthDBT y 33-DMCHB. La trayectoria de aparición y desaparición del DMthDBT, en proporción con la aparición del 33-DMCHB, es consistente con su carácter de intermediario en la ruta de desulfuración indirecta.

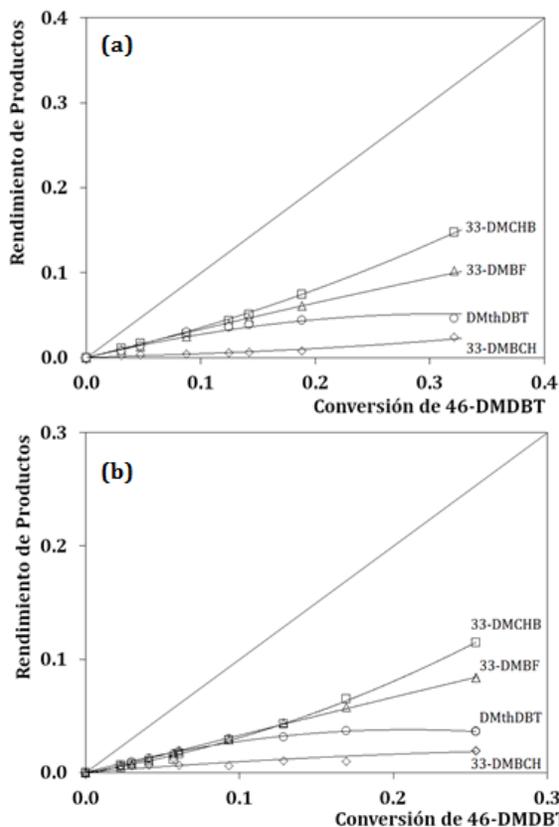


Fig. 3.36 Distribución de rendimiento de productos en función de la conversión de 46-DMDBT para catalizadores Ni/W/Al₂O₃: (a) secados a 120 °C; y (b) calcinados a 400 °C. □ 33-DMCHB; ▲ 33-DMBF; ○ DMthDBT + DMhhDBT; ◇ 33-DMBCH.

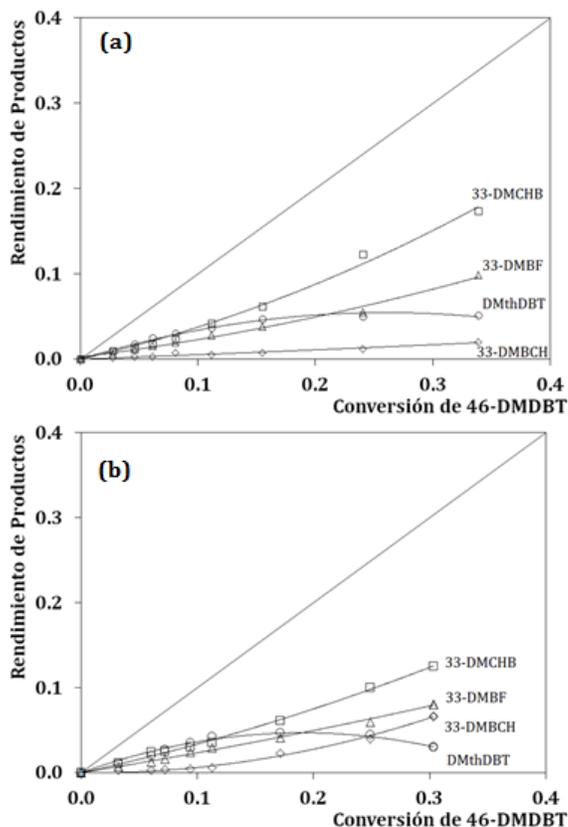


Fig. 3.37 Distribución de rendimiento de productos en función de la conversión de 46-DMDBT para catalizadores Ni/W/AT: (a) secados a 120 °C; y (b) calcinados a 400 °C. □ 33-DMCHB; ▲ 33-DMBF; ○ DMthDBT + DMhhDBT; ◇ 33-DMBCH.

En contraste con los catalizadores soportados en Al₂O₃, los catalizadores soportados en AT (calcinados y no calcinados) presentaron una mayor fracción del intermediario pre-hidrogenado, DMthDBT, a costa de un descenso en el rendimiento del producto de desulfuración directa, 33-DMBF. Estos indicarían que los catalizadores soportados en AT poseen una mayor capacidad hidrogenante (HID/DSD), siendo capaces de transformar más fácilmente el 46-DMDBT en el compuesto pre-hidrogenado DMthDBT. Aunque los soportes ya no influyeron en la variación del rendimiento de 33-DMCHB y 33-DMBF, la calcinación de los catalizadores originó el incremento en el rendimiento de 33-DMCHB a costa del 33-DMBF. Al respecto, se podría pensar que la calcinación estaría rela-

cionada a un incremento en la densidad de sitios activos capaces de remover el azufre vía la hidrogenólisis del enlace C-S. No obstante, los catalizadores calcinados presentaron una relativa menor eficiencia catalítica respecto a los no calcinados, lo cual podría estar relacionado a un detrimento en la dispersión debido a la sinterización de las fases metálicas provocada durante el proceso de calcinación.

3.5.3 Hidrodesulfuración de gasóleo

Los catalizadores más activos en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT fueron evaluadas en la hidrodesulfuración de cargas reales de gasóleo (OPE-1528-49954; ver propiedades en [Apéndice B](#)). La [Fig. 3.38](#) muestra los resultados de velocidad de reacción obtenidos a distintas temperaturas de reacción (300, 320, 340 y 360 °C), mientras que a [Tabla 3.7](#) resume los valores de conversión, constantes cinéticas y energía de activación aparentes. Para todos los catalizadores evaluados, se observa un incremento lineal en la velocidad de reacción proporcional al incremento de la temperatura de reacción. En contraste con los las pruebas catalíticas en reactor por lotes de DBT y 46-DMDBT (320 °C), el catalizador no calcinado Ni/W/Al₂O₃ presentó ~12 % mayor actividad catalítica en la hidrodesulfuración de gasóleo que el catalizador Ni/W/AT. Comparados con el catalizador industrial de referencia, estos catalizadores se ubicaron ~17 % por debajo.

La estimación de energía de activación aparente se obtuvo a partir de la liberalización de la ecuación de Arrhenius [[Fig. 3.39](#)], con un coeficiente de determinación (r^2) mayor a 0.997. Se puede considerar que la energía de activación es prácticamente igual para catalizadores evaluados (24 Kcal·mol⁻¹). Lo anterior sugeriría que la naturaleza de los sitios catalíticamente activos de estos materiales serían equivalentes y las diferencias en actividad estarían relacionadas a diferencias en la densidad de estos sitios. Adicionalmente, el valor de energía de activación sugiere que la reacción no estaría limitada por efectos difusivos [[233](#)].

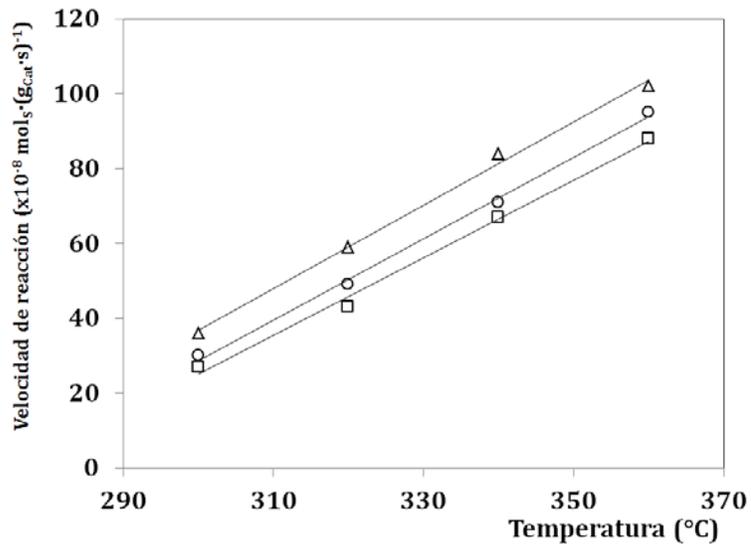


Fig. 3.38 Velocidad de reacción en la hidrodesulfuración de gasóleo como función de la temperatura para los catalizadores sulfurados: Δ HR354, \circ Ni/W/Al₂O₃; \square Ni/W/AT.

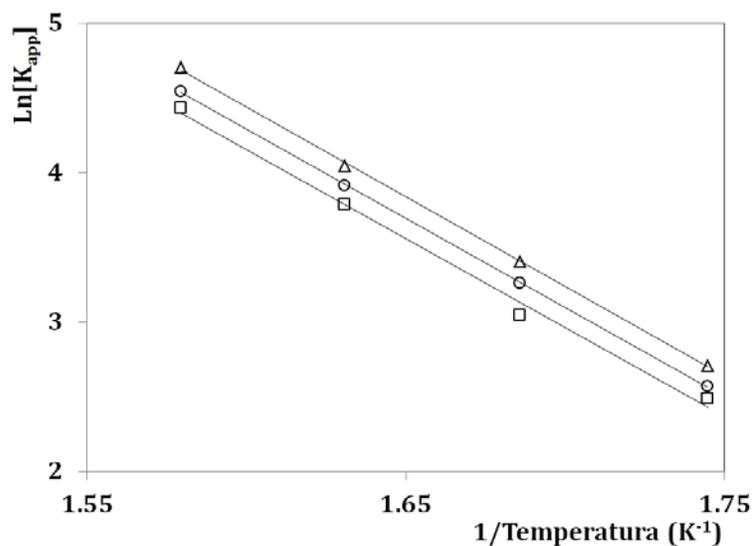


Fig. 3.39 Determinación de energía de activación en la hidrodesulfuración de gasóleo para los catalizadores sulfurados: Δ HR354, \circ Ni/W/Al₂O₃; \square Ni/W/AT.

Tabla 3-7 Conversión, constantes cinéticas aparentes y energía de activación en la hidrodesulfuración de gasóleo obtenido para distintos catalizadores Ni/W.

Catalizador	Conversión de azufre				Constante cinética aparente (K ^{APP} ; g ^{0.8} ·(mmol ^{0.8} h) ⁻¹)				Energía de Activación (Kcal·mol ⁻¹)	r ²
	300 °C	320 °C	340 °C	360 °C	300 °C	320 °C	340 °C	360 °C		
HR354	0.27	0.45	0.64	0.78	15	30	57	110	24.1	0.9996
Ni/W/Al ₂ O ₃	0.23	0.39	0.56	0.72	13	26	50	94	23.9	0.9999
Ni/W/AT	0.21	0.34	0.52	0.69	12	21	44	84	24.0	0.9972

3.6 *Discusión*

3.6.1 *Influencia del soporte*

Independientemente de la carga metálica y la calcinación, el sistema Ni/W/AT resultó ser hasta 40 % más eficiente en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, en comparación con el catalizador Ni/W/Al₂O₃. Esto podría explicarse en términos de una mayor abundancia especies NiWS (~13 % mayor) y mayor selectividad hacia la ruta de hidrogenación (37 % mayor) mostrada por los catalizadores soportados en AT, compensando el menor grado de sulfuración de tungsteno y dispersión de cristales WS₂. Adicionalmente, los catalizadores soportados en AT mostraron relaciones atómicas superficiales de mayor magnitud, sugiriendo una mayor disponibilidad metálica en la superficie. Contrastando con lo anterior, el catalizador Ni/W/Al₂O₃ resultó ser ~12 % más eficiente en la hidrodesulfuración de gasóleo. Tomando en cuenta los resultados de actividad de moléculas modelo, este resultado podría explicarse en términos de una mayor eficiencia en la ruta de desulfuración directa. Al respecto, cerca del 60 % de la composición de azufrados en el gasóleo OPE-1528-49954 representa compuestos alquil-benzotiofenos, significativamente más reactivos vía la desulfuración directa que los alquil-dibenzotiofenos [26-31].

Al compararse con los catalizadores Ni/W/Al₂O₃, el uso del soporte AT estuvo relacionado con partículas de WS₂ hasta 17 % más grandes y menor sulfurabilidad de tungsteno. La disminución en la dispersión de WS₂ fue vinculada con una menor fuerza de interacción entre W-soporte, cuyo origen fue identificado en etapas tempranas de la síntesis. En el caso de los catalizadores soportados en Al₂O₃, la interacción entre sitios superficiales OH de carácter básico y especies politungstato regulan la dispersión de la fase tungsteno, aunque también representan precursores de compuestos aislados Al(WO₄)₃ relativamente difíciles de sulfurar [141]. Evidencia que confirma lo anterior se obtuvo a partir de la caracterización por RD UV-vis y Raman de los catalizadores Ni/W/Al₂O₃. En este caso, la saturación de estos sitios se estaría alcanzando con una cobertura de ~2.3 W·nm⁻². Consistente con lo anterior, los perfiles de reducción de catalizadores Ni/W/Al₂O₃ con baja carga de tungsteno (10 %W) presentaron una señal por encima de los 850 °C, relacionada con la reducción de especies W (W⁴⁺→W⁰) enlazadas con la superficie. En contraste, los catalizadores Ni/W/AT no mostraron evidencia de la adsorción de especies [HW₆O₂₁]⁵⁻ o la presencia de especies WO_x aisladas a coberturas tan bajas como 1.2 W·nm⁻², aunque no se descarta la posibilidad de la presencia de estas interacciones a menores concentraciones de tungsteno. Consistente a lo anterior, los catalizadores Ni/W/AT proyectaron una carga de tungsteno mínima alrededor de 5 veces inferior a la mostrada por los catalizadores soportados en Al₂O₃. De acuerdo a lo anterior, el soporte AT poseería menor abundancia de sitios OH básicos, afines a especies politungstatos. La baja concentración de estos si-

tios ocasionaría la aglomeración de especies WO_x a cargas de tungsteno inferiores a las necesarias en Al_2O_3 , resultando en la formación de especies WO_x más grandes. Las mediciones de apilamiento y longitud de laminillas WS_2 sugieren que la sulfuración de especies WO_x de mayor tamaño dan origen a cristales WS_2 de mayor tamaño.

La comparación de la relación atómica $W/(Al+Ti)$ y $Ni/(Al+Ti)$ muestra que los catalizadores soportados en AT presentaron valores significativamente más altos que en Al_2O_3 . Esto indicaría una mayor disponibilidad superficial de estos metales. Consistente con lo anterior, la caracterización por RD UV-vis muestra una mayor fracción de especies metálicas de simetría octaédrica sobre el soporte AT. Para ambos soporte, se evidenció la presencia de níquel con simetría tetraédrica relacionada con la formación de la espinela $NiAl_2O_4$. Los perfiles de reducción de los catalizadores calcinados $Ni/W/Al_2O_3$ confirmaron su formación. Esto no es así para los catalizadores soportados en AT, incluso a bajas concentraciones de metal, sugiriendo que la fracción de $NiAl_2O_4$ en AT es significativamente más baja que en Al_2O_3 . En Al_2O_3 , la formación de la espinela $NiAl_2O_4$ se relaciona con la presencia de sitios vacantes de Al^{3+} afines a los iones Ni^{2+} [20,69,106,107]. Por consecuencia, el soporte AT poseería menor densidad de estos sitios. En su mayoría, las bandas de reducción de las especies metálicas soportadas en AT presentaron un corrimiento hacia menores temperaturas de reducción respecto a las soportadas en Al_2O_3 , sugiriendo una menor fuerza de interacción metal-soporte. No obstante, los catalizadores secos soportados en AT presentaron una banda de reducción ~ 430 C, que podría sugerir la interacción de una fracción de níquel con especies politungstato. La distorsión de las bandas de transferencia relacionadas a la estructura octaédrica del complejo $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, sugeriría la distorsión de la estructura de una fracción de estas especies. A su vez, la distorsión de la estructura octaédrica respalda la idea de que el níquel se encuentra interaccionando con especies politungstato.

3.6.2 Influencia de la calcinación

La calcinación de los catalizadores $Ni/W/AT$ ocasionó la disminución de $\sim 10\%$ la actividad catalítica en la hidrodesulfuración, mientras que en catalizadores soportados en Al_2O_3 se observaron caídas de hasta el 30 %. Sobre ambos soportes, la calcinación ocasionó el incremento en la selectividad hidrogenante en la hidrodesulfuración de 46-DMDBT. Este incremento llevó consigo el aumento en el rendimiento del 33-DMCHB a costas del 33-DMBF, sugiriendo que la calcinación aumenta la eficiencia de la hidrogenólisis del enlace C-S posteriormente a la hidrogenación de los anillos aromáticos. No obstante, esta característica positiva se vería mermada por la disminución significativa de la sulfurabilidad metálica. En específico, la calcinación de los catalizadores estuvo relacionada con el incrementos significativos en la fracción de especies óxido, WO_x y NiO_x , a coste de especies WS_2 y

NiS. Dado que la fracción NiWS no fue modificada por la calcinación, la disminución de la fracción WS₂ podría explicar la caída de actividad. En el caso del catalizador Ni/W/AT la baja sulfuración de tungsteno estaría compensada con una mayor fracción de especies NiWS.

La baja sulfurabilidad metálica de los catalizadores calcinados estaría relacionada con especies óxidos más estables. Los experimentos de TPR, en combinación con la caracterización espectroscópica, indicó que las muestras no calcinadas favorecieron la presencia de especies metálicas más fáciles de reducir y sulfurar que en las muestras calcinadas. Específicamente, en ambos soportes se identificó la presencia de especies de [Ni(H₂O)₆]²⁺ y politungstato [W₁₂O₃₉]⁶⁻. En catalizadores Ni/W/Al₂O₃ (<2.3 W·nm⁻²), se identificó la presencia de especies politungstos de menor tamaño, [HW₆O₂₁]⁵⁻. Su presencia fue relacionada con la interacción electroestática de esta especie acuosa y sitios OH básica de la superficie de Al₂O₃. La saturación o ausencia de estos sitios originaría la reconfiguración del metatungstato [W₁₂O₃₉]⁶⁻. En el caso de los catalizadores soportados en AT, la presencia del metatungstato se evidenció en todo el intervalo de carga estudiado, dando origen a partículas WO_x de mayor tamaño. En contraste con los catalizadores soportados en Al₂O₃, en Ni/W/AT se evidenció una fracción significativa de níquel con simetría octaédrica distorsionada (DR UV-vis). Esto fue consistente con la aparición de una banda de reducción de especies de níquel más estable (~430 °C). Dado que esta banda creció conforme se incrementó la carga metálica en el catalizador, podríamos pensar que se trata de níquel interaccionando con especies politungstato, más que con la superficie. Como consecuencia de la calcinación de estos materiales, se favoreció la interacción estrecha de níquel y tungsteno en forma del compuesto NiWO₄. También se identificó la presencia de especies NiO y WO_x segregado. Estas especies representan mayor dificultad en la reducción que las encontradas en los catalizadores no calcinados, lo que explicaría parcialmente la baja sulfurabilidad metálica de las muestras calcinadas previo a la sulfuración. El incremento en la carga metálica estuvo relacionado al aumento de estas especies.

Adicionalmente a lo anterior, la calcinación de los catalizadores Ni/W/Al₂O₃ indujo la formación de especies de tungsteno aisladas y altamente resistentes a la reducción. No se encontró evidencia de esto en los catalizadores soportados en AT, indicando la ausencia o una densidad significativamente menor de sitios OH básicos. Adicionalmente, la calcinación del catalizador Ni/W/Al₂O₃ estuvo relacionada con la formación de la espinela NiAl₂O₄. En el caso de los soportes soportados en AT, su presencia fue sugerida en los espectros DR-UV-vis, aunque no se observaron indicios durante la reducción de las muestras. Lo anterior podría sugerir que formación de estas especies es significativamente inferior a la observada en Al₂O₃ e indicativo de una menor densidad de sitios vacantes de Al³⁺ afines a los iones Ni²⁺. En consecuencia, el soporte AT estaría relacionado a una menor abundancia de este tipo de interacciones metal-soporte, explicando el mayor grado de sulfuración metá-

lica, la formación de una mayor fracción de especies NiWS y la mayor eficiencia catalítica en la hidrodeshulfuración de compuestos alquil-dibenzotiofeno.

3.7 Conclusiones

El soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al/Ti=2) incremento la formación de la fase NiWS, reflejándose en un incremento de hasta 40 % en la actividad catalítica. Posterior a la optimización de los parámetros de síntesis, el catalizador Ni/W soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con una carga de 20 %W, Ni/(Ni+W)= 0.4, secado a 120 °C y sulfurado a 400 °C mostró la mayor actividad catalítica en la hidrodeshulfuración de compuestos refractarios alquil-dibenzotiofeno. El óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al/Ti= 2; AT) presentó la disminución significativa de sitios vacantes de Al^{3+} afines a Ni^{2+} y de grupos OH básicos afines a la adsorción de politungstatos $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$. Esta característica favoreció la disponibilidad de especies metálicas activas a cargas relativamente más bajas que en Al_2O_3 , favoreciendo la formación de especies NiWS e incrementando la actividad catalítica. Adicionalmente, se promovió la formación de especies metálicas de mayor tamaño, lo que actuó en contra de la dispersión metálica.

Las especies presentes en los catalizadores no calcinados, principalmente $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y el $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$, fueron los precursores más eficientes de la formación de la fase activa NiWS. Su eficiencia se relacionó con una mayor facilidad de reducción y sulfuración. La calcinación de las muestras, dio origen a especies metálicas más estables (NiO_x , WO_x y NiWO_4), más resistentes a la reducción y sulfuración, lo cual actuó en detrimento de la formación de la fase NiWS y la actividad catalítica.

Capítulo 4

Influencia del ácido cítrico y el pH de la solución de impregnación de níquel

4.1 Introducción

En este capítulo, se presenta el estudio de la influencia del pH de la solución níquel-citrato sobre (0.3-8.7) sobre la formación de precursores de níquel acuosos y soportados, y su efecto sobre la formación de la fase activa NiWS en catalizadores Ni/W soportados en Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al/Ti= 2; AT). En primer lugar, se estudió la influencia del pH sobre la composición y naturaleza de las especies acuosas de níquel. Para ello, se realizaron cálculos al equilibrio considerando condiciones representativas de las soluciones de impregnación, cuyos resultados fueron contrastados con caracterización espectroscópica (UV-vis y ATR-FTIR) de las soluciones reales. Posteriormente a la impregnación, las especies de níquel, tungsteno y citrato fueron monitoreadas por las mismas técnicas espectroscópicas. Adicionalmente, la influencia del pH y del ácido cítrico sobre las propiedades de reducción se analizaron por la técnica de reducción a temperatura programada (TPR- H_2). Posteriormente a la sulfuración, las características morfológicas y estructurales de la fase WS_2 se identificadas y cuantificaron mediante el análisis de imágenes de alta resolución (HRTEM), mientras que la composición superficial se determinó por XPS. El desempeño catalítico de la fase sulfuro fue evaluado en la hidrodeshidrosulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno y en cargas reales de gasóleo. Finalmente, se discutió la relación entre la variación del pH y la incorporación del ácido cítrico sobre la formación de precursores de la fase NiWS y sus efectos sobre la capacidad catalítica de los catalizadores sintetizados.

4.2 Soluciones de impregnación

4.2.1 Predicción termodinámica de especies al equilibrio

La Fig. 4.1 muestra el diagrama de áreas de predominio de especies de níquel en función del pH y la concentración de contra iones (NH_3 y NO_3^-). Adicionalmente, en esta figura se incluye la trayectoria de pH al equilibrio de la solución de nitrato de níquel sin ácido cítrico, (x)Ni, conforme se fue variando la concentración de contra iones. Dentro de los intervalos estudiados, los cálculos al equilibrio predicen la aparición de tres zonas de predominio de especies de níquel: (i) níquel hexahidratado, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; (ii) hidróxido de níquel, $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+(\text{C})}$; y (iii) níquel amoniacal, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$. De acuerdo con el diagrama, el complejo acuoso $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ es predominante en la solución a $\text{pH} < 5.9$ e independientemente de la concentración de contra iones. En tanto, el precipitado $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+(\text{C})}$ es predominante por encima de ese valor de pH y valores de $\text{Log}[\text{NH}_3] > 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}]_{\text{Total}} > 0$. Por encima de esta concentración de NH_3 y $\text{pH} > 5.7$, los complejos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ se vuelven mayoritarios.

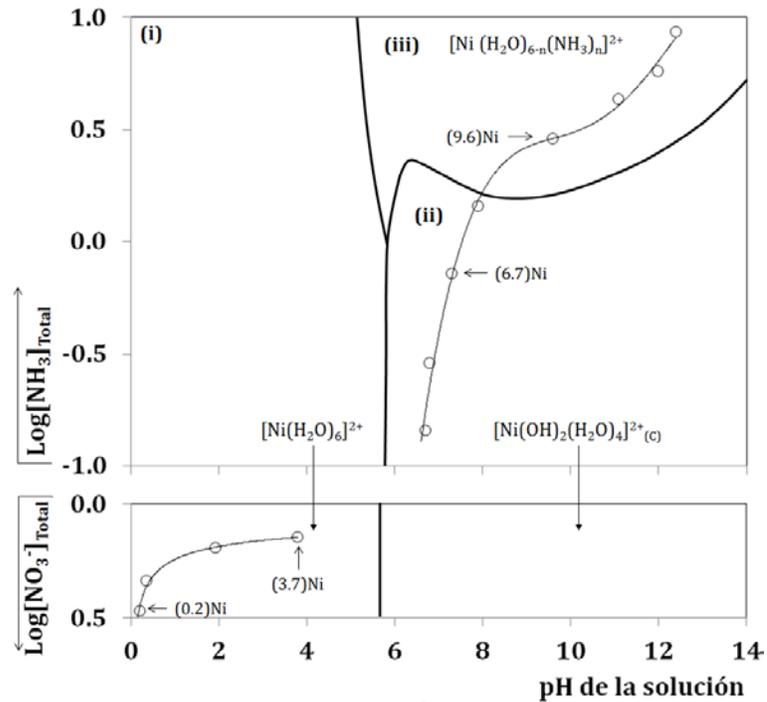


Fig. 4.1 Diagrama de áreas de predominio de especies acuasas de Ni^{2+} como función del pH y concentración de contra iones (NH_3 y NO_3^-), calculado a temperatura estándar (25 °C) y $[\text{Ni}^{2+}] = 0.7 \text{ M}$. La variación de $\text{Log}[\text{NH}_3]$ considera $[\text{NO}_3^-] = 1.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ proveniente de la disociación del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Incluye trayectoria de pH de la solución (x)Ni como función de la concentración de contra iones.

La trayectoria trazada por la variación del pH de la solución (x)Ni establece que el complejo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ es predominante para las soluciones con $\text{pH} < 3.7$, el complejo $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+(c)}$ para las soluciones que se encuentren entre $6.7 < \text{pH} < 7.9$, y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ en las que se encuentren entre $\text{pH} 9.6\text{-}12.4$. Complementariamente a lo anterior, la Fig. 4.2 muestra la distribución molar de especies acuasas de níquel representativa de la trayectoria de pH para la solución (x)Ni. Tomando a la solución (3.7)Ni como punto de referencia (línea discontinua; sin incorporación de HNO_3 o NH_4OH), la disminución del pH por adición de HNO_3 no afecta la composición de la solución, donde el complejo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ permanecería como u única especie de níquel en solución. En contraste, el incremento de pH por adición de NH_4OH modifica la naturaleza de la especie $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, transformándose en $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ ($\text{pH} > 3.7$) y $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+(c)}$ ($\text{pH} > 5.7$).

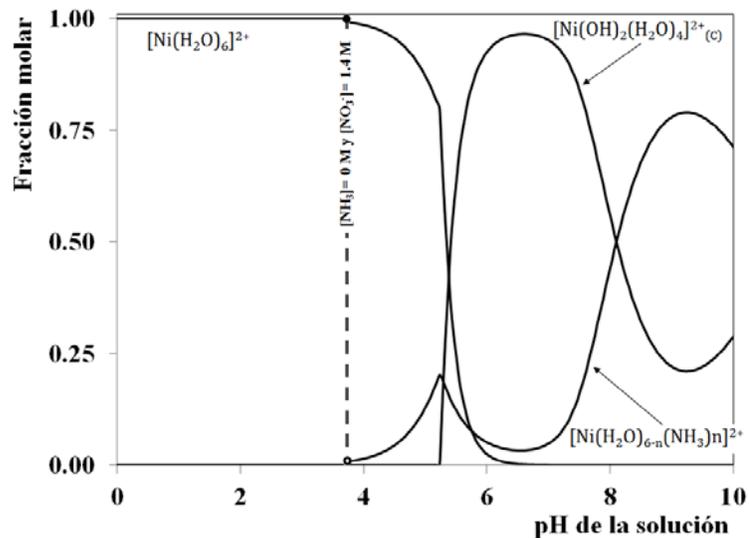


Fig. 4.2 Diagrama representativo de distribución molar de especies acuosas de níquel en función del pH de la solución, calculado a temperatura estándar (25 °C), $[\text{Ni}^{2+}] = 0.7$, $[\text{NH}_3] = 4 \text{ M}$.

Las Fig. 4.3 y 4.4 muestran los diagramas de área de predominio de especies de níquel y citrato en función del pH y la concentración de NH_3 y NO_3^- . La trayectoria de pH al equilibrio de la disolución de nitrato de níquel y ácido cítrico, (x)Ni-Cit, se incluye dentro de cada figura. A simple vista, se puede notar que la incorporación de ácido cítrico produciría cambios drásticos en el equilibrio químico de la solución de nitrato de níquel [Fig. 4.3]. Además de los complejos (i) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, (ii) $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+(c)}$ y (iii) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, la presencia de ácido cítrico lleva a la formación de complejos níquel-citrato (Ni-Cit): (iv) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($2.0 < \text{pH} < 2.8$); (v) $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3-}$ ($2.8 < \text{pH} < 3.8$) y (vi) $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$. Aparentemente, el predominio de los complejos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3-}$ es independiente de la concentración de contra iones, mientras que el resto de complejos de níquel predominantes son influenciados por la concentración de NH_3 ($\text{Log}[\text{NH}_3 > 0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}]_{\text{Total}} > -0.5$ y $\text{pH} > 7.8$).

A partir de la comparación de los diagramas de área de predominio de especies de níquel [Fig. 4.1 y 4.3], es posible darse cuenta que la aparición de nuevas especies de níquel contrae el área de predominio de la especie insoluble $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+(c)}$, desplazando su aparición de pH 5.7 hasta 8.1. Incluso, de acuerdo con la Fig. 4.3 el incremento en la concentración de NH_3 ampliaría el intervalo de pH en donde el predominio de especies solubles es predominante. Del lado del diagrama de predominio para especies citrato [Fig. 4.4] se observan cinco distintas zonas de predominio: (i) ácido cítrico, H_3Cit ($\text{pH} < 2.7$); complejos Ni-Ci: (ii) $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3-}$ ($2.7 < \text{pH} < 3.8$) y (iii) $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$; (iv) complejo citrato amoniacal, $\text{NH}_4(\text{Cit})^{2-}$ (alrededor de $7.9 < \text{pH} < 9.1$ y $[\text{NH}_3] > 3.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); y (v) el ion citrato, Cit^{3-} ($\text{pH} > 10$). De acuerdo con la trayectoria de pH [Fig. 4.3 y 4.4], la solución (0.3)Ni-Cit está conformada principalmente por especies $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y H_3Cit . En tanto, el complejo $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3-}$ tiene un predominio global en las soluciones con pH 2.9 y 3.4,

mientras que para las soluciones con pH entre 5.1 y 6.8 sería el $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$. Por último, las soluciones con pH 8.7 y 9.5 está conformada principalmente por una mezcla de compuestos amoniaca-les, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ y $\text{NH}_4(\text{Cit})^{2-}$.

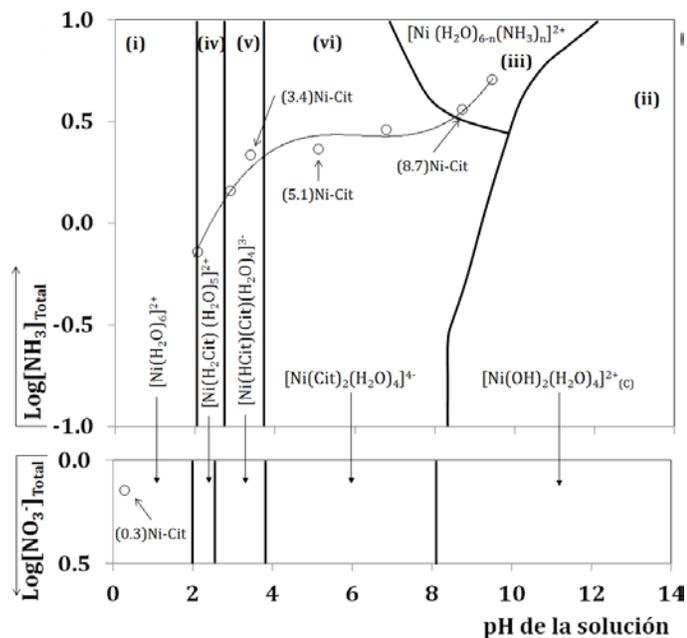


Fig. 4.3 Diagrama de área de predominio de especies acuosas de níquel en el sistema níquel-citrato como función del pH y concentración de contra iones (NH_3 y NO_3^-). Calculado a temperatura estándar (25 °C), $[\text{Ni}^{2+}] = 0.7$ y $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Ni}^{2+}] = 2$. La variación de $\text{Log}[\text{NH}_3]$ considera $[\text{NO}_3^-] = 1.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ proveniente de la disociación del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Incluye trayectoria de pH de la solución (x)Ni-Cit como función de la concentración de contra iones.

La Fig. 4.5 muestra la distribución molar de especies acuosas de Ni^{2+} y Cit^{3-} representativa de la trayectoria de pH para la solución (x)Ni-Cit. En este caso, la solución (0.3)Ni-Cit se toma como referencia (línea discontinua; sin incorporación de HNO_3 o NH_4OH). Al igual que la solución sin ácido cítrico, la especie de níquel predominante en la solución sería $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. No obstante, en este caso el complejo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ coexiste con ácido cítrico (H_3Cit). La presencia predominante de ácido cítrico no desprotonado (H_3Cit) a valores de pH < 2.7 es consistente con que la reacción de disociación del ácido cítrico es desfavorecida a estas condiciones. El incremento del pH origina la desprotonación consecutiva de los tres grupos carboxílicos del ácido cítrico ($\text{R-COOH} \xrightarrow[\text{-H}^+]{\text{pH}} \text{R-COO}^-$), generando ligandos citrato (Cit^-) capaces de coordinarse con iones Ni^{2+} y formar hasta cinco complejos Ni-Cit al equilibrio [175].

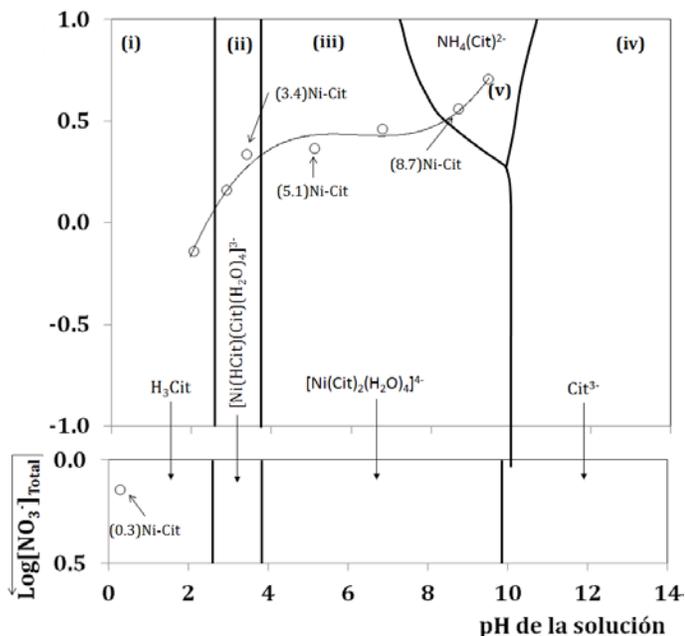


Fig. 4.4 Diagrama de área de predominio de especies acuosas de citrato en el sistema níquel-citrato como función del pH y concentración de contra iones (NH_3 y NO_3^-). Calculado bajo las mismas consideraciones que en la Fig. 4.3.

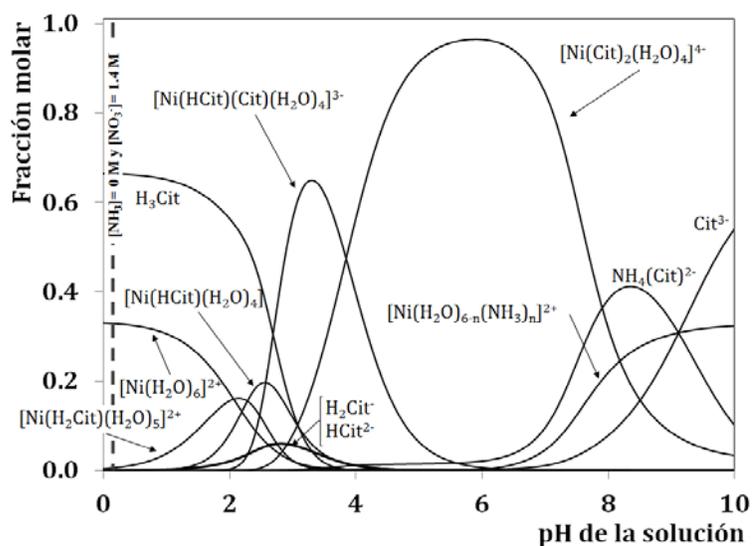


Fig. 4.5 Diagrama de distribución molar de especies acuosas níquel-citrato (global) en función del pH de la solución, calculado a temperatura estándar (25°C), $[\text{Ni}^{2+}] = 0.7$ y $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Ni}^{2+}] = 2$.

La trayectoria de pH al equilibrio de la solución $(x)\text{Ni-Cit}$ forma solamente cuatro de ellos, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3-}$ y $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$, tal y como se ve en la Fig. 4.5. De entre estos compuestos, solamente $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3-}$ y $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ presentan máximos globales en la distribución de especies Ni-Cit en pH 3.3 y 5.8, respectivamente. A valores de pH más altos, el exceso en la concentración de NH_3 desplazaría el equilibrio de la solución y ocasiona la aparición de complejos amoniacales, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ y $\text{NH}_4(\text{Cit})^{2-}$. Como consecuencia, se llevaría a cabo la sustitución de ligandos citrato por ligandos amonio en el complejo

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, lo que explica la aparición de iones libres de citrato (Cit^{3-}) y complejos amoniales, además del decaimiento en la fracción de $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$. A partir de lo anterior, se eligieron soluciones (x)Ni y (x)AC-Ni-Cit representativas de cada una de las zonas de predominio y cuyas características se resumen en la [Tabla 4.1](#).

Tabla 4-1 Características de las soluciones (x)Ni y (x)Ni-Cit representativas de cada zona de predominio.

Solución	pH	Apariencia	Complejo predominante en la solución			
			Ni^{2+}	$X_{\text{Ni}^{2+}}$ ^a	Cit^{3-}	$X_{\text{Cit}^{3-}}$ ^b
(x)Ni						
(3.7)Ni	3.7	Verde pálido	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1.00	---	---
(6.7)Ni	6.7	Precipitado blanco y trazas de solución azul rey	$[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+(\text{C})}$	0.96	---	---
(9.6)Ni	9.6	Azul rey y trazas de precipitado blanco	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$	0.77	---	---
(x)Ni-Cit						
(0.3)Ni-Cit	0.3	Verde pálido	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0.97	H_3Cit	0.99
(3.4)Ni-Cit	3.4	Aguamarina	$[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3-}$	0.65	$[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3-}$	0.68
(5.1)Ni-Cit	5.1	Aguamarina	$[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$	0.93	$[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$	0.94
(8.7)Ni-Cit	8.7	Azul rey	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$	0.70	$\text{NH}_4(\text{Cit})^{2-}$	0.47

^a Fracción mol de Ni^{2+} representativa de la especie de níquel predominante.

^b Fracción mol de Cit^{3-} representativa de la especie de ácido cítrico predominante.

4.2.2 Espectrofotometría UV-visible

En el caso de las soluciones (x)Ni-Cit (con ácido cítrico), las bandas de absorción también mostraron un efecto hipsocrómico conforme se incrementó el pH de la solución [\[Fig. 4.6\]](#). Acompañando lo anterior, se detectó un cambio progresivo en el color de la solución (verde pálido $\xrightarrow{\text{pH} \sim 2.9}$ aguamarina $\xrightarrow{\text{pH} \sim 7.9}$ azul rey; [Tabla 4.1](#)). En este caso, el desplazamiento hacia el azul estaría relacionado a la sustitución progresiva de los ligandos H_2O que conforman el arreglo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ por ligandos citrato (Cit^-) del ácido cítrico, los cuales representan ligandos más fuertes [\[197,198\]](#). La presencia de ligandos Cit^- en la solución se explica en términos de la desprotonación sucesiva de los grupos carboxílicos del ácido cítrico ($\text{R-COOH} \rightarrow \text{R-COO}^-$) por efecto del incremento del pH. En particular, el incremento en la intensidad de las bandas del espectro de la solución (8.7)Ni-Cit, podría estar relacionado a la presencia de especies níquel-amoniales, tal y como se sugirió en los cálculos de equilibrio.

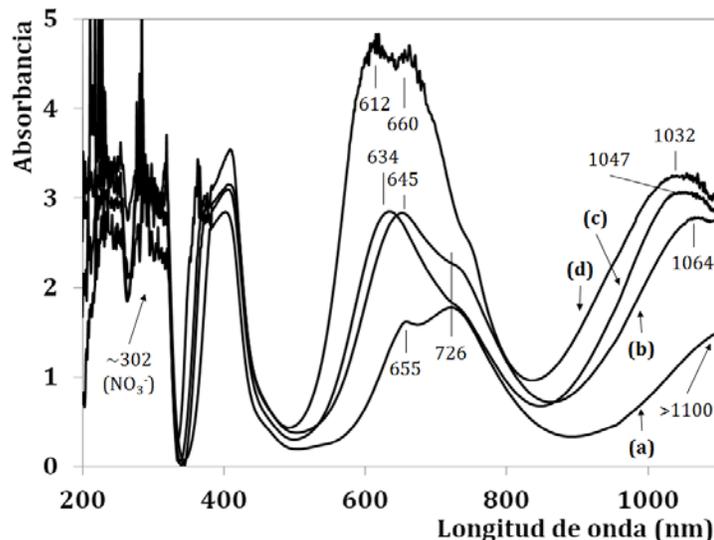


Fig. 4.6 Espectros UV-vis de soluciones acuosas de níquel nitrato y ácido cítrico ($[\text{Ni}^{2+}] = 0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Ni}^{2+}] = 2$) a distintos pH de solución: (a) (0.3)Ni-Cit; (b) (3.4)Ni-Cit; (c) (5.1)Ni-Cit; y (d) (8.7)Ni-Cit

4.2.3 Espectroscopia infrarroja

Complementariamente a los espectros UV-Vis, la espectroscopia infrarroja de las soluciones (x)Ni-Cit permite obtener información de la estructura de los complejos Ni-Cit. La Fig. 4.7 despliega los espectros ATR-FTIR de estas soluciones a distintos valores de pH. Además, muestra los espectros de (3.7)Ni [Fig. 4.7(a)] y ácido cítrico [Fig. 4.7(b)] utilizados como referencia. Por otro lado, la Tabla 4.2 resume la asignación de bandas de absorción y establece el modo de coordinación de las especies citrato. En un principio, la banda ancha en $3800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibraciones características del estiramiento (“stretching”) simétrico y asimétrico de grupos OH^- de H_2O ($\nu_s(\text{OH})$ y $\nu_{as}(\text{OH})$, respectivamente), aunque la contribución de grupos OH^- provenientes de grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) de ácido cítrico también es posible [234]. Adicionalmente, la banda centrada en 1633 cm^{-1} es relacionada con la vibración por flexión (“bending”) del grupo OH^- de H_2O ($\delta(\text{O-H})$). En tanto, las múltiples bandas ubicadas entre $3200\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a la presencia de enlaces N-H del ion amonio, cuya aparición e incremento en intensidad es consistente con la adición de NH_4OH . Asimismo, el doblete con máximos en 1386 y 1327 cm^{-1} [Fig. 4.7(a)] evidenció la presencia de enlaces N-O del contra ion NO_3^- . El espectro correspondiente a la solución de ácido cítrico (sin níquel) [Fig. 4.7(b)] presentó dos bandas principales centradas en 1711 y 1216 cm^{-1} . La primera corresponde al estiramiento del grupo carbonilo, $\nu(\text{C=O})$, mientras que la banda ubicada en 1216 cm^{-1} se relaciona con el estiramiento simétrico y asimétrico de grupos C-OH ($\nu_s(\text{C-O})$ y $\nu_{as}(\text{C-O})$, respectivamente) del ácido carboxílico [235-238]. Entre $1450\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ se ubica una serie de bandas de baja energía, las cuales han sido relacionadas con interacciones entre grupos carboxílicos e hidroxilos, acoplamientos entre diferentes modos de vibración (C-O, C-C y C-H) y vibraciones de flexión de

grupos CH_2 y CH_3 [239]. En particular, la banda de baja intensidad centrada en 1129 cm^{-1} se asocia con el estrechamiento C-O del grupo OH^- adyacente a uno de los grupos carboxilo del ácido cítrico, $\nu_\alpha(\text{C-OH})$ [235]. En conjunto, la presencia de vibraciones $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C-O})$ son características de grupos carboxílicos.

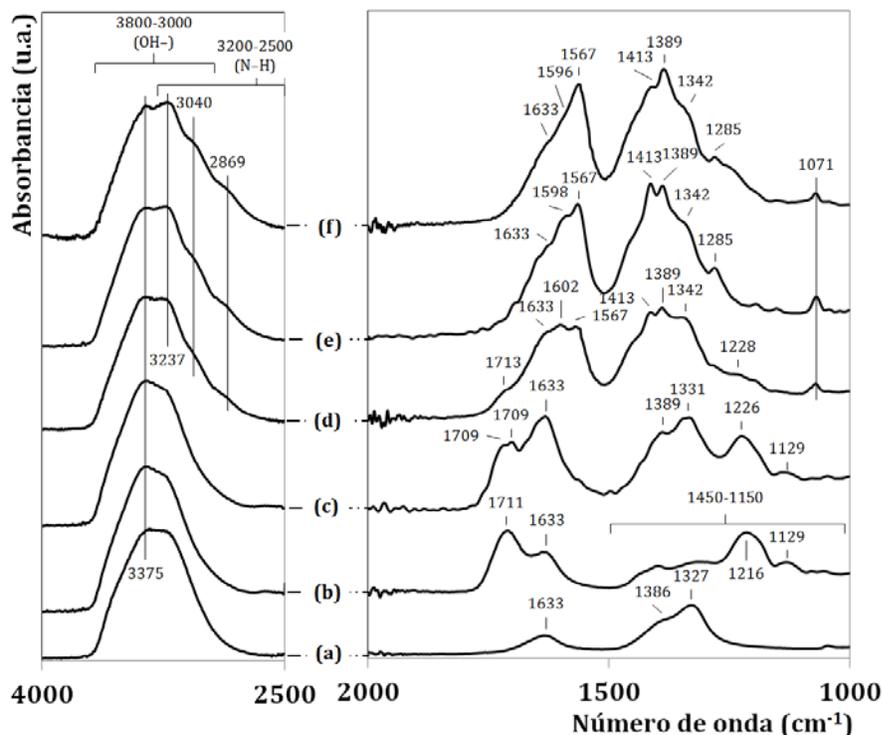
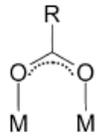
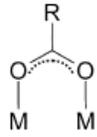
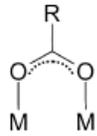


Fig. 4.7 Espectros FT-IR de la solución de (a) nitrato de níquel (pH 3.7; $[\text{Ni}^{2+}] = 0.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), (b) ácido cítrico (pH 1.8; $[\text{Cit}^{3+}] = 1.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) y las soluciones níquel-citrato ($[\text{Ni}^{2+}] = 0.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Cit}^{3+}]/[\text{Ni}^{2+}] = 2$) a varios valores de pH: (c) (0.3)Ni-Cit; (d) (3.4)Ni-Cit; (e) (5.1)Ni-Cit; y (f) (8.7)Ni-Cit. Temperatura ambiente $25\text{ }^\circ\text{C}$.

El espectro (0.3)Ni-Cit [Fig. 4.7(c)] exhibió el mismo conjunto de bandas que los espectros de nitrato de níquel y ácido cítrico, indicando que los grupos carboxílicos y alcohol del ácido cítrico permanecen protonados a estas condiciones. A partir de ahí, el incremento de pH llevó a la desprotonación sucesiva de los grupos carboxílicos. Lo anterior, se representa por el decaimiento en la intensidad de bandas relacionadas a $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C-OH})$ de grupos carboxílicos y la aparición e incremento de bandas asociadas a vibraciones por estiramiento asimétrico ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: $1602\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$) y simétrico ($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: $1420\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$) de grupos carboxilo. La aparición de estas bandas en espectros (x)Ni-Cit con $\text{pH} \geq 3.4$ son indicativas de la desprotonación y coordinación de los grupos carboxilo [234,240,241]. En tanto, el grupo OH^- del ácido cítrico no se disocia a las condiciones examinadas, por lo que el corrimiento de la banda $\nu_\alpha(\text{C-OH})$ hacia un menor número de onda ($1129 \rightarrow 1071\text{ cm}^{-1}$) se ha relacionado previamente con la desprotonación del grupo carboxílico adyacente [241].

Tabla 4-2 Asignación de bandas de absorción de infrarrojo para especies de ácido cítrico en solución.

pH	Especies de citrato	$X_{\text{Cit}^{3-}}$ ^a	Absorción (cm ⁻¹)	Asignación ^b	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$ (cm ⁻¹)	Modo de coordinación ^c
Ácido cítrico (no desprotonado) ^d						
1.8	H ₃ Cit	0.94	1711	$\nu(\text{C}=\text{O})$	---	No desprotonado/
	H ₂ Cit ⁻	0.06	1216	$\nu_s, \nu_{as}(\text{C}-\text{O})$		No coordinado
			1129	$\nu_\alpha(\text{C}-\text{OH})$		
[x]Ni-Cit						
0.3	H ₃ Cit	0.99	1719, 1703	$\nu(\text{C}=\text{O})$	---	No desprotonado/
	H ₂ Cit ⁻	0.01	1226	$\nu(\text{C}-\text{O})$		No coordinado
			1129	$\nu_\alpha(\text{C}-\text{OH})$		
3.4	[Ni(HCit)(Cit)(H ₂ O) ₄] ³⁻	0.68	1713	$\nu(\text{C}=\text{O})$		Bidentado tipo puente
	[Ni(Cit) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁴⁻	0.26	1602, 1567	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	189, 154	
	[Ni(HCit)(H ₂ O) ₄]	0.04	1413	$\nu_s(\text{COO}^-)$		
	H ₂ Cit ⁻	0.02	1228	$\nu(\text{C}-\text{O})$		
			1071	$\nu_\alpha(\text{C}-\text{OH})$		
5.1	[Ni(Cit) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁴⁻	0.94	1703	$\nu(\text{C}=\text{O})$		
	[Ni(HCit)(Cit)(H ₂ O) ₄] ³⁻	0.05	1598, 1567	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	185, 154	
	NH ₄ (Cit) ²⁻	0.01	1413	$\nu_s(\text{COO}^-)$		
			1071	$\nu_\alpha(\text{C}-\text{OH})$		
8.7	NH ₄ (Cit) ²⁻	0.47	1597, 1565	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$		
	[Ni(Cit) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁴⁻	0.29			184, 152	
	Cit ³⁻	0.24	1413	$\nu_s(\text{COO}^-)$		
			1071	$\nu_\alpha(\text{C}-\text{OH})$		

^a Fracción mol de Cit³⁻ representativa de cada especie en solución.

^b Ver referencias [234-241].

^c Ver referencias [242]. Modos de coordinación adaptados de [243].

^d [Cit³⁻] = 1.4 M, sin nitrato de níquel, HNO₃ y NH₄OH.

A partir de la separación entre las bandas $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ y $\nu_s(\text{COO}^-)$ relacionadas con la coordinación del ácido cítrico con níquel, $\Delta\nu(\text{COO}^-)$, es posible determinar el modo de coordinación de los grupos carboxilato. Por lo general, valores de $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ entre 350-500 cm⁻¹ se han relacionado con enlaces monodentados, 150-180 cm⁻¹ con enlaces bidentados tipo puente y 60-100 cm⁻¹ con quelatos [236,243,244]. Tal correlación ha sido también verificada para ácidos poli-carboxílicos [242]. Como se puede observar en la Tabla 4.2, los espectros (x)Ni-Cit con pH ≥ 3.4 presentan valores de $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ entre 189 y 152 cm⁻¹, los cuales estarían relacionado con un modo de coordinación bidentado tipo puente. Tal configuración es consistente con la estructura de los complejos [Ni(HCit)(Cit)(H₂O)₄]³⁻ y [Ni(Cit)₂(H₂O)₄]⁴⁻ [238], predichos por los cálculos al equilibrio. Adicionalmente a lo anterior, la presencia de bandas débiles alrededor de 1703-1713 y 1228 cm⁻¹ indica-

ría la presencia de grupos carboxílicos no disociados ($3.4 \leq \text{pH} \leq 5.1$), lo que sería consistente con la presencia del complejo $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3-}$, adicionalmente a la presencia del complejo $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$.

4.3 Catalizadores óxido AC-Ni/W soportados

4.3.1 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis

Los espectros de UV-Vis de los catalizadores sin calcinar W, Ni/W y AC-Ni/W soportados en Al_2O_3 y AT se presentan en la Fig. 4.8 y 4.9 respectivamente. En ambos casos, las bandas ubicadas entre 200-375 nm están relacionadas a la transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$. En particular, las bandas ubicadas en el intervalo 200-275 nm han sido asociadas con especies de tungsteno con coordinación de geometría tetraédrica (W^{th}), mientras que 275-375 nm con especies de tungsteno octaédrico (W^{oh}) [196,245]. En el caso de los catalizadores soportados en AT, la presencia de estas bandas se traslapa con las bandas de transferencia $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ asociadas con el soporte. En tanto, las bandas localizadas entre 370-1100 nm están relacionadas con transiciones electrónicas d-d de níquel.

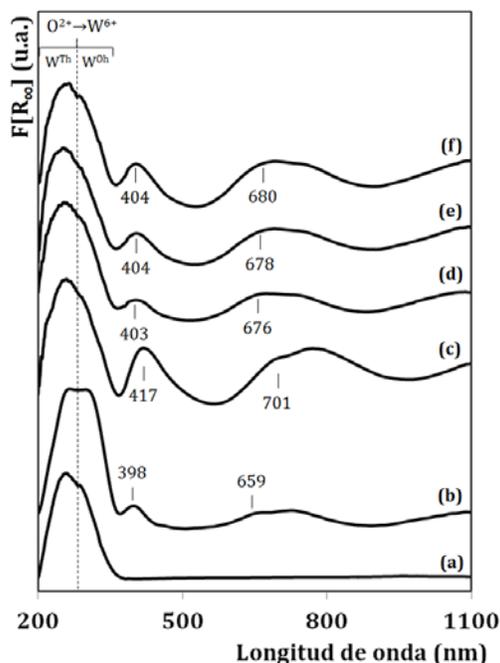


Fig. 4.8 Espectros RD UV-vis del catalizador óxido (a) W/ Al_2O_3 , (b) Ni/W/ Al_2O_3 y (x) AC-Ni/W/ Al_2O_3 impregnados a diferentes pH: (c) 0.3, (d) 3.4, (e) 5.1 y (f) 8.7. Secados a 120 °C.

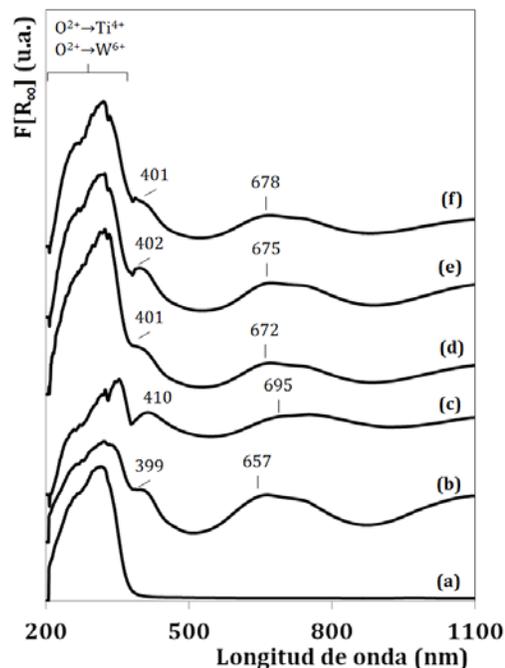


Fig. 4.9 Espectros RD UV-vis de catalizadores óxido (a) W/AT, (b) Ni/W/AT y (x) AC-Ni/W/AT impregnados a diferentes pH: (c) 0.3, (d) 3.4, (e) 5.1 y (f) 8.7. Secados a 120 °C.

Para ambos soportes, los catalizadores (3.7)Ni/W (sin ácido cítrico) mostraron bandas de absorción equivalentes a las de la solución de impregnación (3.7)Ni, lo cual indicaría que la especie $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, sobrevive sin cambios aparentes a la etapa de secado. En el caso de los catalizadores

con ácido cítrico, (x)AC-Ni/W, las bandas de absorción de níquel presentaron un efecto batocrómico (corrimiento al rojo) con respecto a sus respectivas soluciones de impregnación (ver detalle en [Tabla 4.3](#)). Este efecto estaría indicando la disminución de la fuerza del campo cristalino del níquel. En este sentido, ligantes lábiles de los complejos Ni-Cit impregnados estarían siendo sustituidos por otros más débiles.

[Tabla 4-3](#) Comparación de la segunda banda de transferencia electrónica d-d de níquel en solución y en catalizadores Ni/W y AC-Ni/W soportados en Al₂O₃ y AT.

pH	Segunda bandas de transferencia electrónica d-d de níquel (λ_2 , nm)		
	(x)Ni	Ni/W/Al ₂ O ₃	Ni/W/AT
3.7	655	659	657
pH	(x)Ni-Cit	AC-Ni/W/Al ₂ O ₃	AC-Ni/W/AT
0.3	655	701	695
3.4	645	676	672
5.1	634	678	675
8.7	612	680	678

De acuerdo con la serie espectroquímica de ligandos (Eq. (4.1); [131,191,197,198]), los grupos superficiales representan menor fuerza de ligadura que el resto de ligandos disponibles en el sistema (H₂O-, NH₃- y Cit-).



Al respecto, se ha reportado que la sustitución parcial de ligandos H₂O- por ligandos polidentados en complejos metálicos octaédricos disminuye la fuerza de ligadura de H₂O- remanentes, lo que permite su sustitución con ligandos superficiales [148,246,247]. Con base en lo anterior, el efecto batocrómico observado en los espectros RD UV-vis de los catalizadores (x)AC-Ni/W sería consistente con el injerto (“grafting”) de los complejos Ni-Cit impregnados sobre la superficie del óxido vía la sustitución de ligandos H₂O- por ligandos superficiales AlO- o TiO- (representados indistintamente como MO-). Como consecuencia se estarían formando complejos superficiales MO-Ni-Cit (M= Al o Ti).

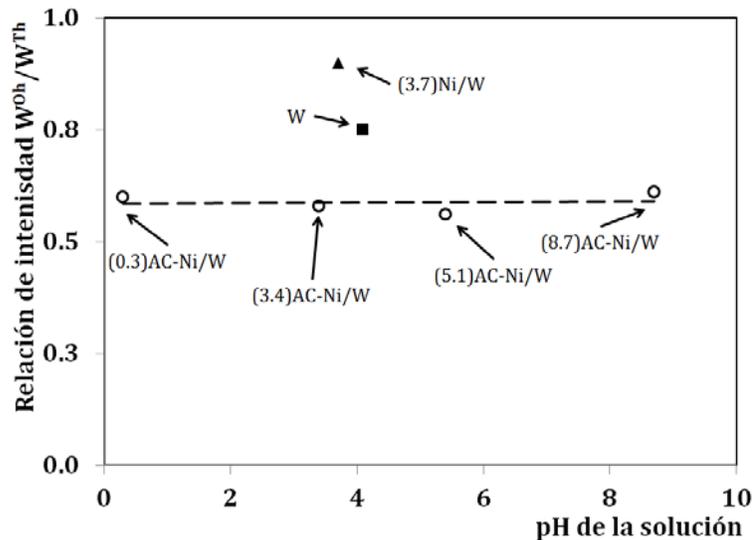


Fig. 4.10 Relación de intensidad de bandas W^{Oh}/W^{Th} en RD UV-Vis para catalizadores óxido AC-Ni/W soportados en Al_2O_3 en función del pH de la solución de impregnación de níquel (segunda etapa de impregnación). Los catalizadores W y Ni/W soportados en Al_2O_3 se muestran como referencia.

Adicionalmente, se ha reportado también que el ácido cítrico ocasiona una fuerte caída en el potencial superficial de óxidos metálicos debido a la sustitución de grupos superficiales por grupos carboxilato cargados negativamente [248,249], lo cual podría estar controlando la dispersión de politungstato posterior a la segunda etapa de impregnación en catalizadores (x)AC-Ni/W/ Al_2O_3 . En este caso la densidad negativa ocasionada por la presencia de grupos citrato resultaría en la repulsión electrostática de las especies $HW_6O_{21}^{5-}$, estables a las condiciones de impregnación. Para el caso de los catalizadores soportados en AT, no fue posible determinar la relación de intensidad debido al traslape de bandas relacionadas con la transferencias de carga $O^{2+} \rightarrow W^{6+}$ y $O^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$. Sin embargo, podría esperarse un fenómeno similar. En el caso de los catalizadores soportados en Al_2O_3 , la relación de intensidad entre la bandas de transferencia de W^{Oh} y W^{Th} , W^{Oh}/W^{Th} , dio indicios de cambios en la distribución de especies politungstato (WO_x). En este sentido, la Fig. 4.10 muestra diferencias cualitativas en la relación de intensidad W^{Oh}/W^{Th} como consecuencia de la segunda etapa de impregnación (de níquel). Particularmente, la comparación entre las muestras impregnadas a pH similar, W/ Al_2O_3 , (3.7)Ni/W/ Al_2O_3 y (3.4)AC-Ni/W/ Al_2O_3 , muestra un efecto de la solución de impregnación sobre la distribución de especies politungstato soportadas. En tanto, la variación del pH en la solución (x)AC-Ni/W no presentó un efecto significativo. Durante la segunda etapa de impregnación, las especies politungstato soportadas podrían estarse disolviendo nuevamente en la fase acuosa y dispersándose competitivamente con los iones adicionados, modificando la dispersión de especies metálicas. Efectos similares han sido reportados anteriormente para distintos sistemas [52,130,131,250].

4.3.2 Espectroscopia infrarroja

La Fig. 4.11 y 4.12 presentan los espectros FTIR de los catalizadores (x)AC-Ni/W preparados a distintos valores de pH, soportados respectivamente en Al_2O_3 y AT. Los espectros de cada uno de los soportes se incluyen en cada una de las figuras, mostrando una única banda entre 1600-1650 cm^{-1} relacionada con la vibración $\delta(\text{O-H})$. Esta banda se asocia típicamente con humedad adsorbida sobre la superficie de los soportes. En tanto, el hombro en 1300-1340 cm^{-1} estaría relacionados con $\delta(\text{N-O})$ del NO_3^- , mientras que la banda de baja intensidad en $\sim 1261 \text{ cm}^{-1}$ se asocia con $\nu(\text{C-H})$.

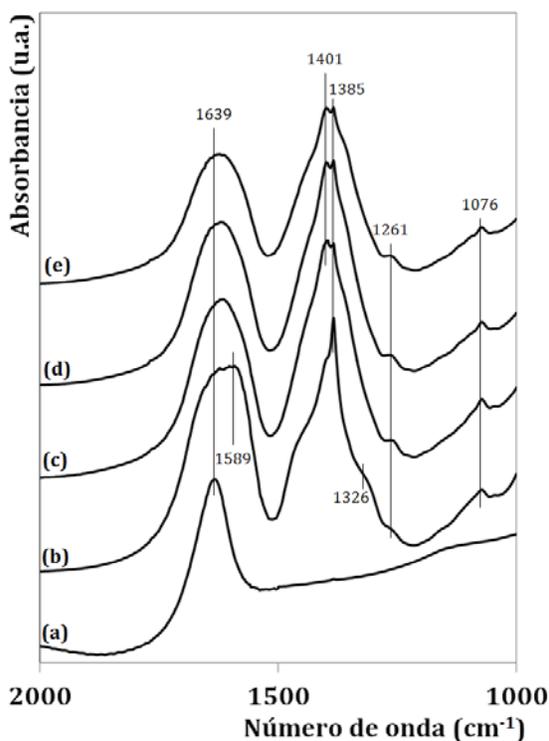


Fig. 4.11 Espectros FTIR de (a) Al_2O_3 y catalizadores (x)AC-Ni/W/ Al_2O_3 preparados a distintos valores de pH: (b) 0.3 (c) 3.4, (d) 5.1, y (e) 8.7. Las muestras fueron diluidas al 5% en peso de catalizador/KBr.

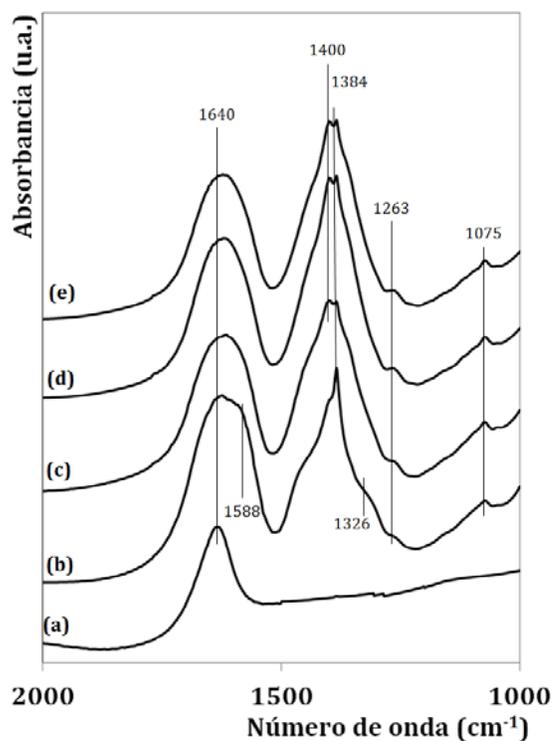


Fig. 4.12 Espectros FTIR de (a) AT y catalizadores (pH)AC-Ni/W/AT preparados a distintos valores de pH: (b) 0.3 (c) 3.4, (d) 5.1, y (e) 8.7. Las muestras fueron diluidas al 5% en peso de catalizador/KBr.

La absorción de $\delta(\text{O-H})$ podría estar ocultando las vibraciones asimétricas del grupo carboxilato, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$. No obstante, la presencia de las bandas ubicadas entre 1400-1380 cm^{-1} evidenciarían vibraciones simétricas de grupos carboxilato. Adicionalmente, la ausencia de bandas entre 1720-1700 y $\sim 1225 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C=O})$ y $\nu_{\text{as,s}}(\text{C-OH})$, respectivamente), en conjunto con la presencia de la banda 1076 cm^{-1} ($\nu_{\alpha}(\text{C-OH})$), indicaría que el ácido cítrico se encuentra totalmente desprotonado. En tanto, la banda en 1401 cm^{-1} estaría relacionada con grupos carboxilato coordinados con níquel. Cabe destacar que en las soluciones de impregnación utilizada en la preparación de catalizadores óxido (x)AC-Ni/W con pH < 5.1, el ácido cítrico se encontraba total o parcialmente protonado, por lo

que la desprotonación total evidenciada aquí podría deberse a efectos de la temperatura durante el proceso de secado. Aunque la muestra (0.3)AC-Ni/W/Al₂O₃ [Fig. 4.11(a)] y (0.3)AC-Ni/W/AT [Fig. 4.12(a)] presentan bandas (1589 y 1385 cm⁻¹) asociadas con la desprotonación de los grupos carboxílicos, esta combinación se relaciona particularmente con iones carboxilato no coordinados [240]. En conjunto con la baja intensidad de la banda ~1400 cm⁻¹, sería indicativo de una baja fracción acomplejación y consistente con la ausencia de complejos Ni-Cit en la solución de impregnación (0.3)Ni-Cit.

4.3.3 Espectroscopia Raman

Las Fig. 4.13 y 4.14 muestran los espectros Raman de catalizadores representativos (x)AC-Ni/W soportados en Al₂O₃ y AT, respectivamente. En ambos casos, la presencia de la banda en 1057 cm⁻¹ es consecuencia de la presencia del contra ion NO₃⁻ [212]. En tanto, la banda ubicada en 955 cm⁻¹ está relacionada a la vibración ν_s(W=O) del politungstato [HW₆O₂₁]⁵⁻ [221]. En contraste con los espectros de los catalizadores secos sin ácido cítrico [Fig. 3.15 y 3.16; Sección 3.4.2], no se observó la presencia de la banda relacionada con el metatungstato [W₁₂O₃₉]⁶⁻ (~978 cm⁻¹), sugiriendo que la presencia de ácido cítrico evitó la reconfiguración del metatungstato [W₁₂O₃₉]⁶⁻. Este resultado es consistente con la disminución en la relación W^{oh}/WTh sugerido por DR UV-vis.

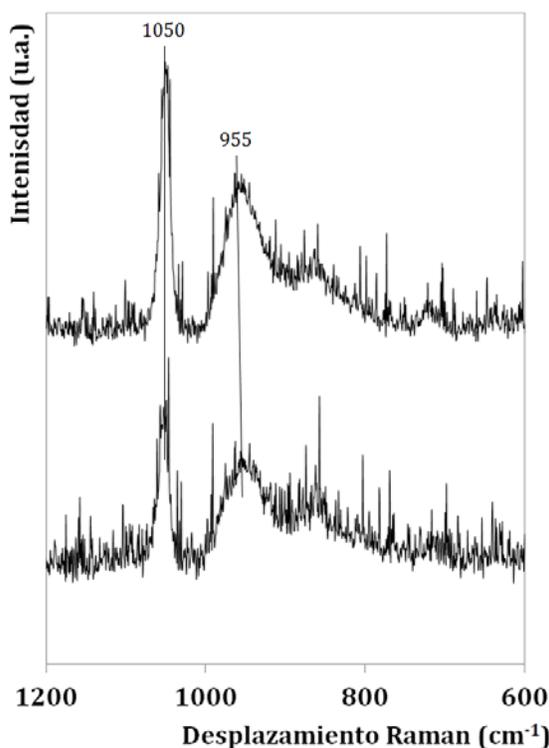


Fig. 4.13 Espectros Raman de catalizadores soportados en Al₂O₃: (a) (0.3)AC-Ni/W, y (b) (5.1)AC-Ni/W.

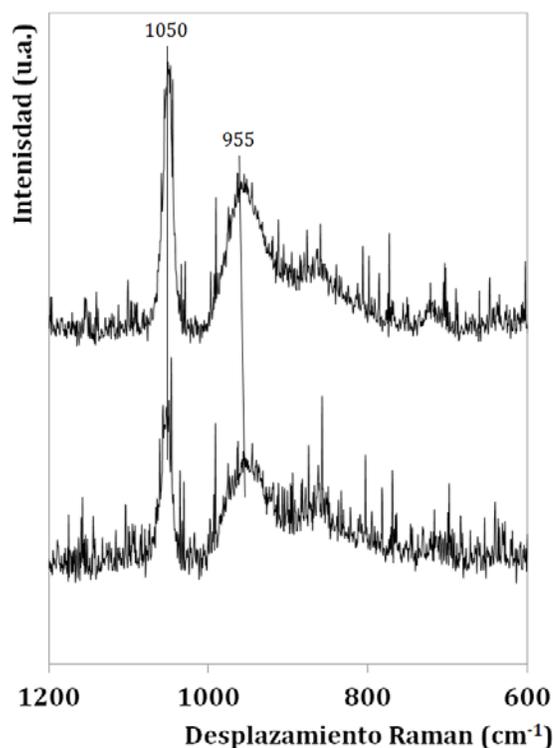


Fig. 4.14 Espectros Raman de catalizadores soportados en AT: (a) (0.3)AC-Ni/W, y (b) (5.1)AC-Ni/W.

4.3.4 Reducción a temperatura programada

La Fig. 4.15 presenta los perfiles TPR para el catalizador (3.7)Ni/W/Al₂O₃ y la serie (x)AC-Ni/W/Al₂O₃ preparados a distintos valores de pH, mientras que los catalizadores soportados en AT se muestran en la Fig. 4.16. Del perfil de reducción de los catalizadores (3.7)Ni/W [Fig. 4.15(a) y 4.16(a)] se puede observar una primer banda de reducción centrada en ~337 °C relacionada con especies NiO_x altamente dispersas sobre la superficie [101,226,227]. El catalizador soportado en Al₂O₃ presentó también un hombro en 410 °C, el cual podría estar relacionado con la reducción de especies níquel interaccionando con grupos superficiales de alúmina [101]. En tanto, la segunda banda de reducción ubicada entre 580-600 °C se asocia con la reducción de especies politungstato [229] o níquel-politungstato [109]. Dado que los catalizadores se sometieron a temperaturas moderadas (máximo 120 °C), la formación de aluminatos de níquel (NiAl₂O₄) o NiWO₄ estaría desfavorecida [104,105]. Por tanto, la banda ancha ubicada entre 710-900 °C se asocia principalmente con la reducción de especies de tungsteno [101,226,230,231]. En particular, el catalizador soportado en AT presentó bandas de reducción de politungstato a menor temperatura (25-40 °C) con respecto a las obtenidas para el catalizador soportado en Al₂O₃, lo cual supondría una menor fuerza de interacción entre el soporte y especies politungstato.

En el caso de los catalizadores (x)AC-Ni/W (con ácido cítrico), a simple vista puede observarse, en ambos casos, el corrimiento de la primera banda de reducción hacia mayores temperaturas (~60 °C). De acuerdo con el espectro de masas acoplado al perfil de reducción del catalizador (5.1)AC-Ni/W/Al₂O₃ [Fig. 4.17], la banda centrada en ~396 °C correspondería a la contribución del consumo de H₂ y la formación de CO, CO₂ y CH₄ producto de la descomposición de las especies citrato soportado. Cabe destacar que no se detectaron señales relacionadas con la descomposición térmica de ácido cítrico puro (150-250 °C [251]). Por tanto, la descomposición retardada de las especies citrato (~388 °C) sería indicativa de la adsorción o acomplejación de las especies citrato. En consecuencia, la primera banda de reducción se asignó a la descomposición de especies citrato coordinadas y a la reducción de níquel superficial (~407 °C). De acuerdo con lo anterior, la reducción de níquel estaría siendo detonada inmediatamente después de la descomposición de las especies de ácido cítrico. La simetría de esta banda indicaría una distribución homogénea de especies de níquel en la superficie. En seguida, la banda centrada en 439 °C podría estar relacionada con especies de níquel adsorbidas. De acuerdo con la caracterización espectroscópica, las especies de níquel adsorbidas correspondería a la presencia de complejos superficiales MO-Ni-Cit (M= Al o Ti). Pre-

viamente, se ha reportado que el ácido cítrico provee de aislamiento térmico al níquel y cobalto durante procesos de calcinación y sulfuración [159,252].

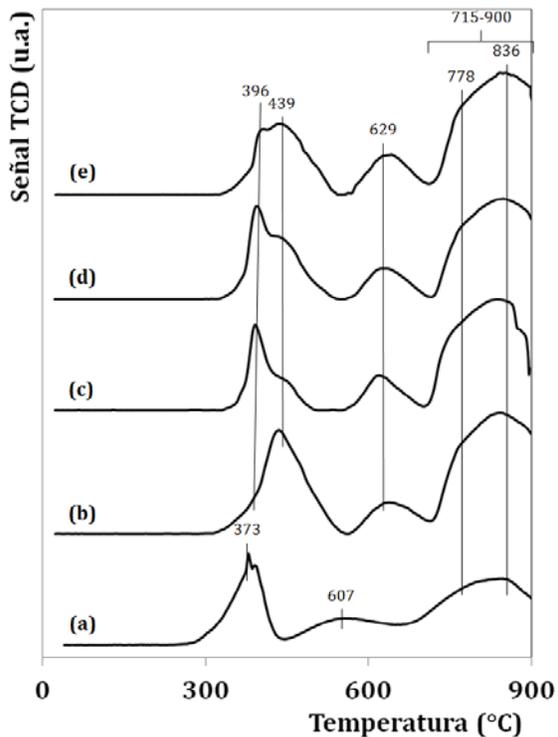


Fig. 4.15 Perfiles TPR de catalizadores soportados en Al_2O_3 . (a) (3.7)Ni/W y (x)AC-Ni/W preparados a distintos valores de pH: (b) 0.3, (c) 3.4, (d) 5.1, y (e) 8.7.

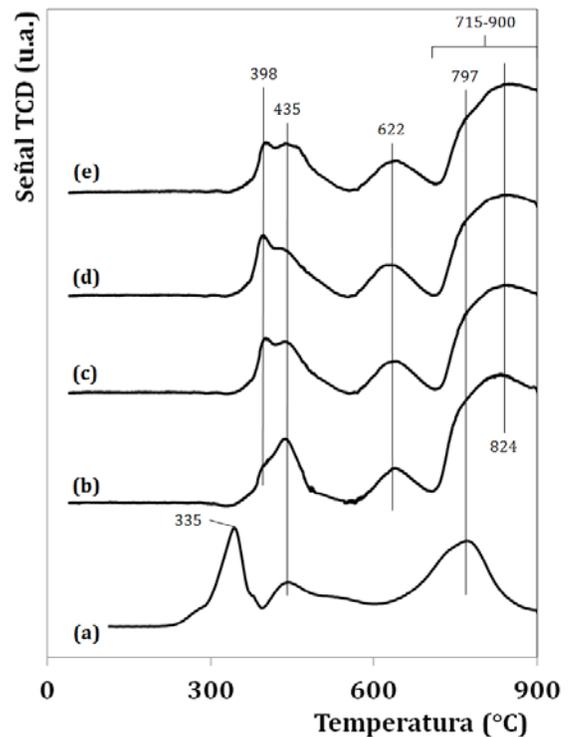


Fig. 4.16 Perfiles TPR de catalizadores soportados en AT. (a) (3.7)Ni/W y (x)AC-Ni/W preparados a distintos valores de pH: (b) 0.3, (c) 3.4, (d) 5.1, y (e) 8.7.

Por otro lado, la banda de reducción de politungstos y níquel-politungstos se desplazó ligeramente a mayor temperatura, ubicándose en ~ 622 °C para ambas series de catalizador. El estrechamiento de esta banda sugeriría una mayor dispersión de las especies politungstato. Adicionalmente, la aparición del hombro ~ 778 °C en catalizadores (x)AC-Ni/W/ Al_2O_3 podría relacionarse con una mayor disponibilidad de especies de tungsteno. Esta banda estuvo presente originalmente en el perfil de reducción de (3.7)Ni/W/AT (sin ácido cítrico) y se conservó posteriormente a la impregnación con ácido cítrico. Comparando los perfiles de reducción de los catalizadores sintetizados con ácido cítrico puede notarse que la distribución de las bandas relacionadas con la presencia de especies tungsteno se muestran relativamente independientes al soporte y la variación del pH. Lo anterior permitiría sugerir que la presencia de ácido cítrico estaría controlando la redispersión de politungstos. En relación con lo anterior, estudios previos [109,230,248,249] han mostrado que la presencia de ligandos citrato modifica la carga superficial de óxidos metálicos dentro de un amplio intervalo de pH debido a la densidad negativa asociada con los ligandos citrato. Lo anterior provocaría la repulsión electrostática de politungstos $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ y $\text{W}_6\text{O}_{21}^{6-}$ y evitaría su contacto directo

con grupos superficiales del soporte, lo que explicaría la mayor reducibilidad de tungsteno y la conservación de la distribución de especies tungsteno durante la variación del pH de impregnación.

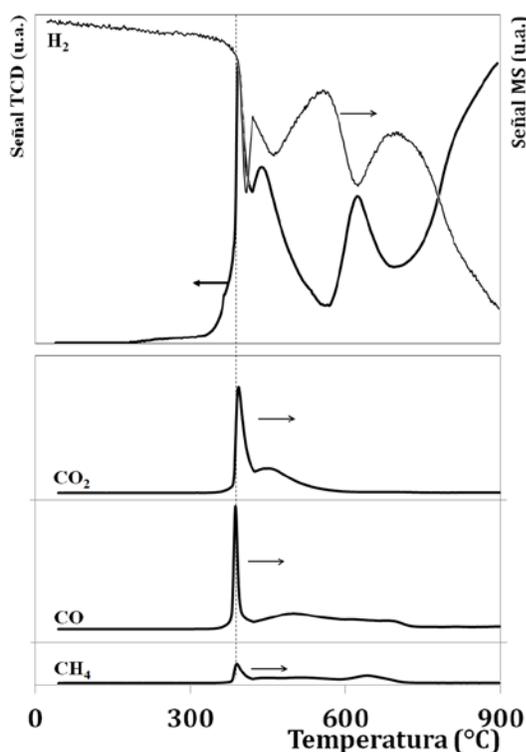


Fig. 4.17 Perfiles TPR y espectros MS de H_2 , CO_2 , CO y CH_4 del catalizador (5.1)AC-Ni/W.

4.4 Catalizadores sulfuro AC-Ni/W soportados

4.4.1 Microscopía por transmisión de electrónica de alta resolución

La Fig. 4.18 y 4.19 muestran imágenes representativas de los catalizadores sulfurados Ni/W y AC-Ni/W soportados en Al_2O_3 y AT, respectivamente. Con base en lo anterior, a simple vista puede notarse que para los catalizadores (x)AC-Ni/W (sintetizados con ácido cítrico) se presentó una mayor dispersión de cristalitos WS_2 , principalmente mono- y bi-laminares, en comparación con los catalizadores (3.7)Ni/W soportados en Al_2O_3 y AT. La presencia de la estructura WS_2 , se verificó a partir de la medición directa del espaciamiento entre planos. La determinación del número de apilamiento y longitud promedio de las laminillas WS_2 se determinó, para cada catalizador, a partir de la medición directa de 800-1000 laminillas provenientes de 10 imágenes de alta resolución. La distribución de apilamiento y longitud de las laminillas WS_2 para cada uno de los catalizadores se presenta en la Fig. 4.20 y 4.21, mientras que los valores promedio se resumen en la Tabla 4.4. A partir de la distribución de apilamiento y longitud de laminillas WS_2 se verifica cuantitativamente el efecto del ácido cítrico sobre la dispersión de esta fase.

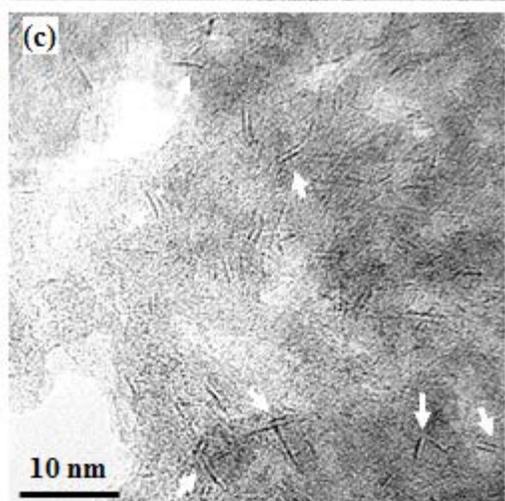
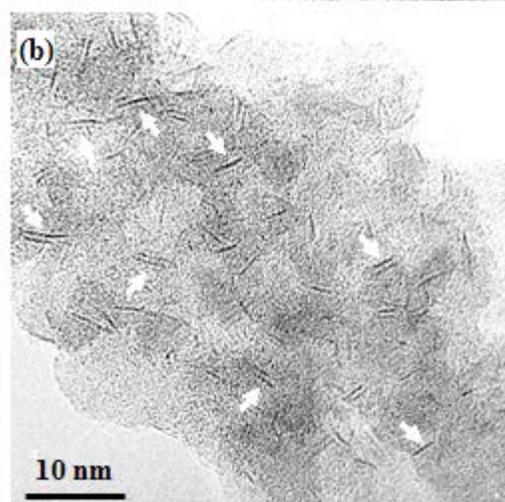
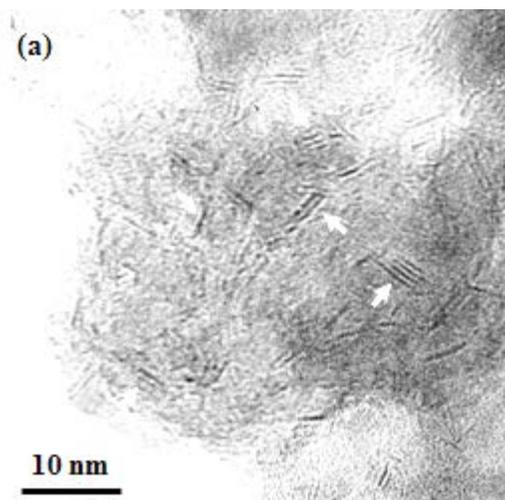


Fig. 4.18 Imágenes HRTEM representativas de los catalizadores sulfurados: (a) Ni/W/Al₂O₃, (b) (0.3)AC-Ni/W/Al₂O₃, y (c) (5.1)AC-Ni/W/Al₂O₃.

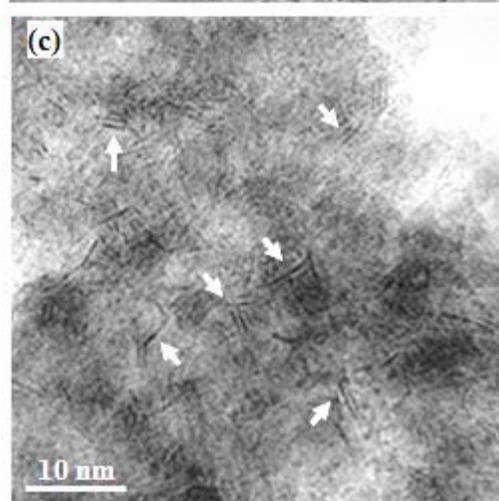
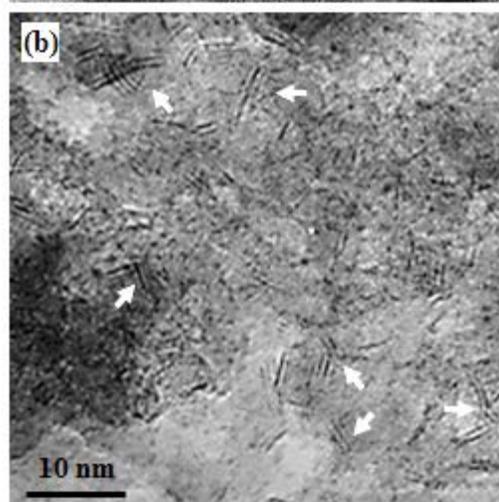
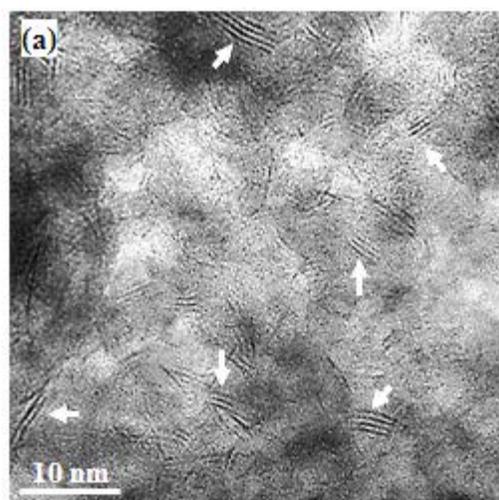


Fig. 4.19 Imágenes HRTEM representativas de los catalizadores sulfurados: (a) Ni/W/AT, (b) (0.3)AC-Ni/W/AT, y (c) (5.1)AC-Ni/W/AT.

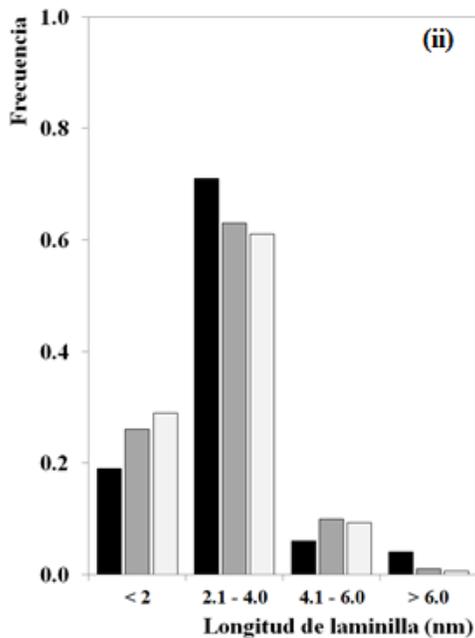
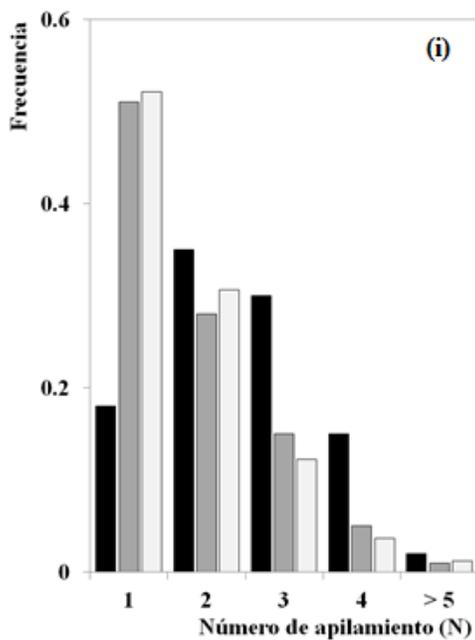


Fig. 4.20 Histogramas de (i) número de apilamiento y (ii) longitud de laminillas de WS₂ sobre la superficie de catalizadores sulfurados soportados en Al₂O₃: ■ (3.7)Ni/W, ■ (0.3)AC-Ni/W, y □ (5.1)AC-Ni/W.

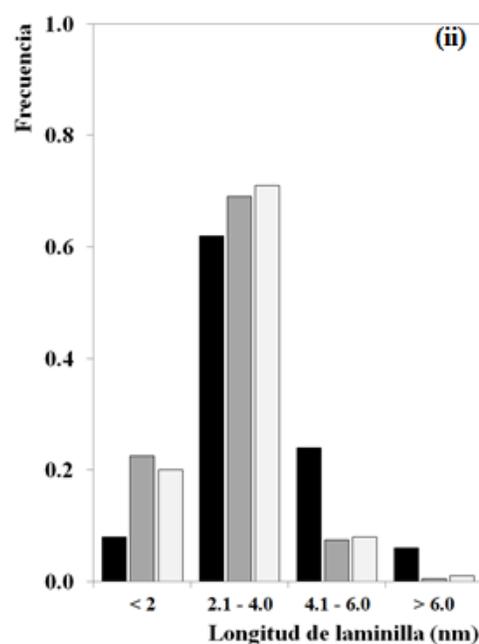
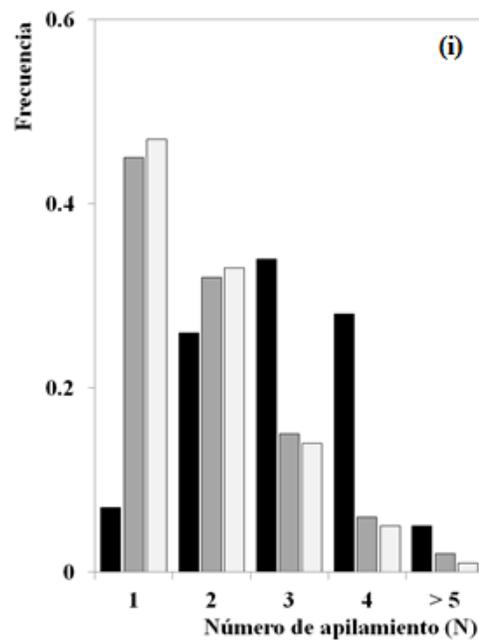


Fig. 4.21 Histogramas de (i) número de apilamiento y (ii) longitud de laminillas de WS₂ sobre la superficie de catalizadores sulfurados soportados en AT: ■ (3.7)Ni/W, ■ (0.3)AC-Ni/W, y □ (5.1)AC-Ni/W.

Se observa que los catalizadores (x)AC-Ni/W presentaron una mayor cantidad de cristalitas mono-laminares (45-52 %) en comparación con los catalizadores (3.7)Ni/W sin ácido cítrico (7-18 %). En ambos soportes, tal incremento se alcanzó principalmente mediante la redistribución de partículas con apilamientos ≥ 3 . Además, los catalizadores (x)AC-Ni/W/Al₂O₃ presentaron una disminución en la fracción de partículas con longitudes entre 2-4 nm, partículas entre 2-6 nm para los so-

portados en AT, a causa de incrementos de laminillas con longitud <2 nm. Consistente con lo anterior, los valores promedio de número de apilamiento y longitud de laminilla [Tabla 4.4] revelan que el tamaño de las partículas WS₂ disminuyó por efecto de la incorporación del ácido cítrico, en comparación con sus equivalentes sin ácido cítrico. Este efecto fue independiente del pH de impregnación. En el caso de catalizadores soportados en Al₂O₃, la incorporación de ácido cítrico llevó a formación de cristalitas WS₂ ~17% más cortos (3.2→2.5 nm) y con ~32% menor apilamiento (2.5→1.7 láminas). El efecto del ácido cítrico sobre distribución de partículas WS₂ fue más notorio para el catalizador soportado en AT, originando una disminución de hasta el 40 % en el número de apilamiento (3.0→1.8 láminas) y de ~20 % en la longitud de las laminillas. Independientemente del soporte y el pH de impregnación, la presencia de ácido cítrico produjo la formación de cristales WS₂ relativamente homogéneos.

Tabla 4-4 Número de apilamiento (un.) y longitud de laminillas (nm) promedio de cristalitas WS₂ soportados en catalizadores sulfurados.

Catalizador/Soporte	Número de apilamiento promedio (\bar{N})		Longitud de laminilla promedio (\bar{L})	
	Al ₂ O ₃	AT	Al ₂ O ₃	AT
(3.7)Ni/W	2.5	3.0	3.0	3.5
(0.3)AC-Ni/W	1.8	1.9	2.6	2.7
(5.1)AC-Ni/W	1.7	1.8	2.5	2.8

Estos resultados sugieren que la presencia de ácido cítrico disminuye la sinterización de las partículas WS₂ durante la sulfuración. Lo anterior se ha asociado previamente [159] con un efecto aislante producido por las especies de carbonosas derivadas de la descomposición del ácido cítrico. Aparentemente, el pH de impregnación no mostró un efecto significativo en la dispersión de WS₂. Como se sugirió anteriormente, la presencia de ácido cítrico podría estar limitando el contacto directo entre los politungstos y las especies superficiales de la alúmina, evitando que el pH de la solución regule la carga superficial y por tanto la dispersión de WS₂.

Tabla 4-5 Abundancia metálica en la superficie de catalizadores sulfurados (3.7)Ni/W y (x)AC-Ni/W soportados en Al₂O₃ y AT.

Catalizador	% en peso de metal en la superficie (%mol)				Relación atómica superficial	
	W	Ni	Al	Ti	Ni/(W+Ni)	Al/(Ti+Al)
(3.7)Ni/W/Al ₂ O ₃	19.0 (2.6)	3.5 (1.5)	31.8 (29.5)	---	0.36	1.0
(0.3)AC-Ni/W/Al ₂ O ₃	20.7 (3.0)	3.6 (1.6)	33.4 (32.4)	---	0.35	1.0
(5.1)AC-Ni/W/Al ₂ O ₃	20.3 (2.9)	3.5 (1.5)	33.2 (31.9)	---	0.34	1.0
(3.7)Ni/W/AT	20.7 (3.0)	3.5 (1.6)	15.4 (19.0)	14.8 (10.3)	0.35	0.65 (Al/Ti = 1.8)
(0.3)AC-Ni/W/AT	19.4 (2.8)	3.4 (1.5)	15.0 (16.2)	13.0 (7.9)	0.35	0.67 (2.1)
(5.1)AC-Ni/W/AT	19.7 (2.7)	3.9 (1.8)	14.7 (16.1)	14.8 (9.1)	0.39	0.64 (1.8)

Complementariamente a la HRTEM, se obtuvo el análisis atómico cuantitativo de la superficie. La Tabla 4.5 muestra los valores promedio de la carga metálica y composición del soporte obtenidos.

nido a partir del barrido de 10 distintas zonas de cada uno de los catalizadores. En general, todos los catalizadores muestran una composición metálica homogénea (en promedio 20 y 3.6 % en peso de W y Ni, respectivamente) en la superficie, consistente con la carga nominal.

4.4.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X

Los espectros XPS W4f y Ni2p para los catalizadores sulfurados se muestran en la Fig. 4.22 y 4.23, respectivamente. Adicionalmente, la Tabla 4.6 resume los valores del porcentaje de abundancia de los compuestos de tungsteno y níquel en cada catalizador, así como la relación atómica superficial. A partir de los espectros XPS W4f de catalizadores sin ácido cítrico [Fig. 4.22(a) y (d)] puede apreciarse un efecto significativo del soporte sobre la sulfurabilidad del tungsteno. Comparado con el catalizador soportado en Al_2O_3 , el espectro del catalizador (3.7)Ni/W/AT presentó mayor contribución de especies W^{5+} (WO_xS_y) a costo de una menor fracción de especies W^{4+} (WS_2). Particularmente, el catalizador soportado en AT presentó ~24 % menor cantidad de especies WS_2 y una fracción de especies WO_xS_y dos veces superior a su equivalente soportado en Al_2O_3 . Para ambos soportes, la incorporación de ácido cítrico tuvo un efecto favorable en la sulfuración de tungsteno, incrementando ~33 % la fracción de WS_2 y ocasionando la disminución significativa de la fracción WO_x . En catalizadores soportados en Al_2O_3 , la fracción de WO_x alcanzó un decremento de hasta 58 %, mientras que al utilizar AT como soporte se alcanzó ~28 %. En el caso de los (x)AC-Ni/W/ Al_2O_3 se evidenció un incremento en la fracción WS_2 por efecto del incremento de pH.

En los espectros XPS Ni2p [Fig. 4.23] puede notarse un efecto significativo en la composición superficial de especies de níquel debido a la presencia de ácido cítrico. Particularmente, se observó que los catalizadores (3.7)Ni/W [Fig. 4.23(a) y (d)], independientemente del soporte, presentan una contribución mayoritaria de especies NiS (55-60 %), sobre especies NiWS (~31-38 %). Esta distribución se invirtió con la presencia de ácido cítrico, alcanzando fracciones de NiWS entre 64-71 %. Tales incrementos podrían estar relacionada con el efecto aislante del ácido cítrico sobre el níquel, tal y como se evidenció previamente en TPR y se ha sido reportado en otros trabajos. En este sentido, es posible que la sulfuración del níquel se lleve a temperaturas mayores, tal y como sucedió en la reducción, lo que podría ocasionar la sulfuración simultánea de mayor cantidad de NiO_x y WS_xO_y , favoreciendo la formación de la fase mixta NiWS.

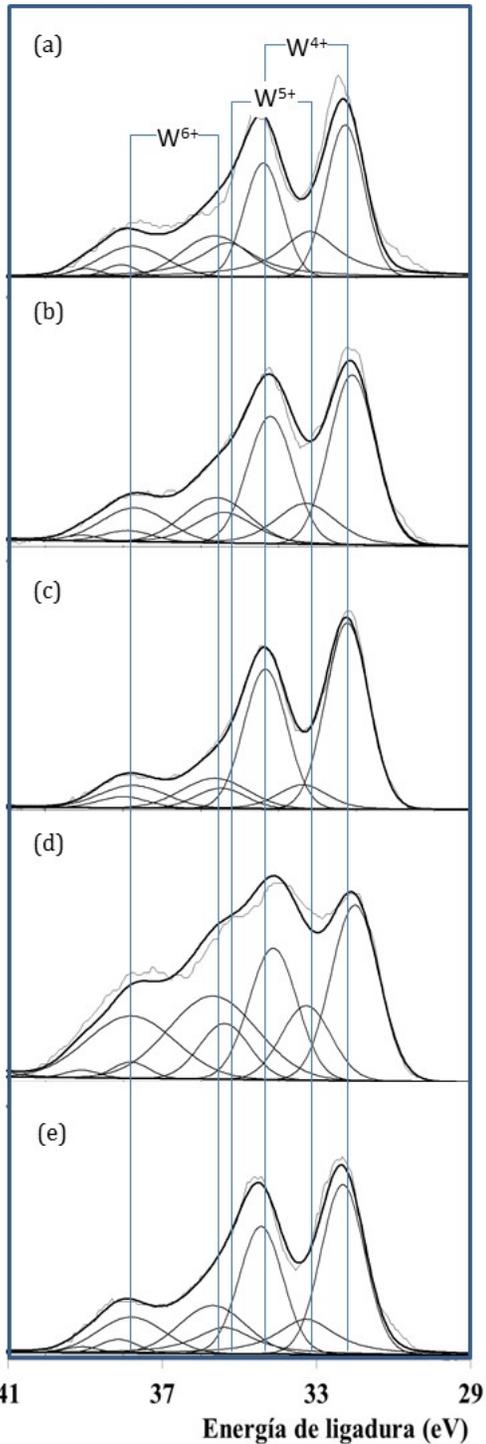


Fig. 4.22 Espectro XPS W4f de catalizadores sulfurados (a) (3.7)Ni/W/Al₂O₃, (b) (0.3)AC-Ni/W/Al₂O₃, y (c) (5.1)AC-Ni/W/Al₂O₃, (d) (3.7)Ni/W/AT y (e) (5.1)AC-Ni/W/AT

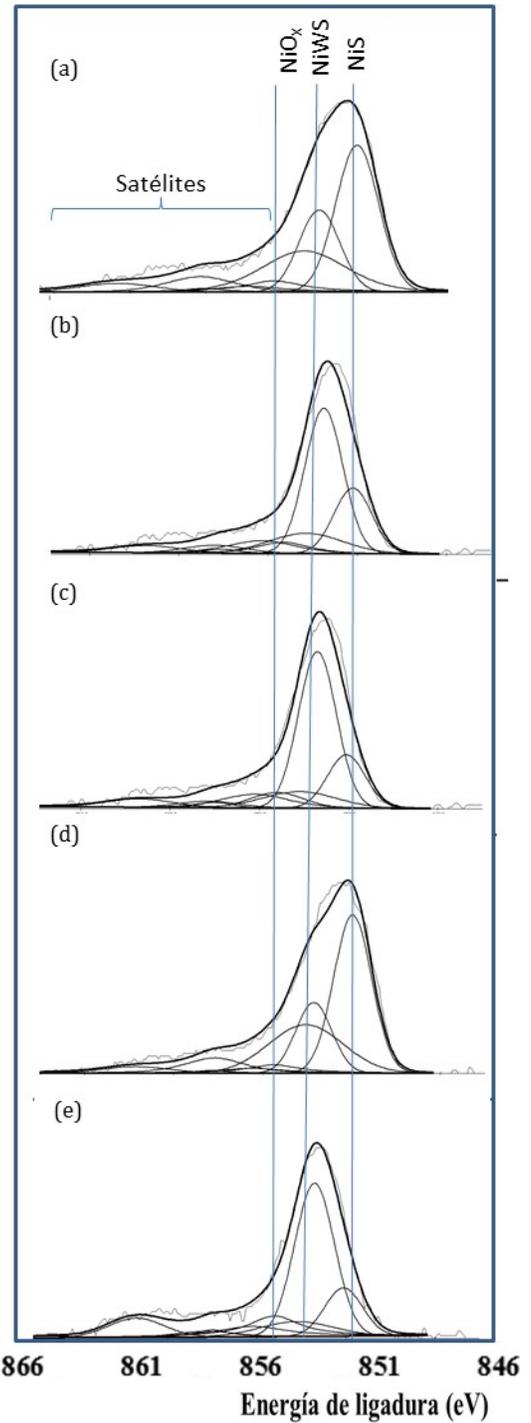


Fig. 4.23 Espectro XPS Ni2p de catalizadores sulfurados: (a) (3.7)Ni/W/Al₂O₃, (b) (0.3)AC-Ni/W/AT, y (c) (5.1)AC-Ni/W/Al₂O₃, (d) (3.7)Ni/W/AT y (e) (5.1)AC-Ni/W/AT.

Tabla 4-6 Composición y relación atómica superficial de especies de W y Ni en catalizadores sulfurados (3.7)Ni/W, (0.3)AC-Ni/W y (5.1)AC-Ni/W, obtenidos a partir de los espectros XPS Ni4f y Ni2p.

Catalizador	Composición superficial						Relación atómica superficial			
	W ⁴⁺ (WS ₂)	W ⁵⁺ (WS _x O _y)	W ⁶⁺ (WO _x)	NiO	NiS	NiWS	W/(Al+Ti)	Ni/(Al+Ti)	Ni/(Ni+W)	
	BE (eV)	32.2	33.5	35.5	855.6	852.3	853.9			
(3.7)Ni/W/Al ₂ O ₃	48	28	24	9	60	31	0.056	0.035	0.38	
(0.3)AC-Ni/W/ Al ₂ O ₃	55	25	19	2	31	68	0.080	0.046	0.37	
(5.1)AC-Ni/W/ Al ₂ O ₃	57	27	16	5	24	71	0.084	0.054	0.39	
(3.7)Ni/W/AT	35	49	15	7	55	38	0.122	0.080	0.39	
(5.1)AC-Ni/W/AT	54	33	18	7	29	64	0.145	0.086	0.37	

Adicionalmente, las relaciones atómicas superficiales, W/Al y Ni/Al, mostraron un incremento con la presencia de ácido cítrico. Esto sugeriría que la incorporación de ácido cítrico favorece también la dispersión de tungsteno y níquel, tal y como se sugirió en TPR. Como se mencionó anteriormente, el ácido cítrico podría ser responsable de evitar la interacción directa entre el tungsteno y la superficie. Por otro lado, los catalizadores (x)AC-Ni/W presentaron un incremento en el valor de la relación Ni/Al, sugiriendo un incremento en la dispersión de níquel. Teniendo en cuenta la caracterización espectroscópica, la presencia de complejos superficiales AlO-Ni-Cit serían responsables del incremento en la dispersión de níquel en la fase sulfuro. No obstante, el incremento en la promoción de la fase WS₂ con níquel estaría relacionado principalmente al efecto de aislamiento provisto por la presencia del ácido cítrico.

4.4.3 Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno

Los resultados de las pruebas catalíticas de los materiales (3.7)Ni/W, (x)AC-Ni/W soportados en Al₂O₃ y AT en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno (46-DMDBT) se presentan en la Fig. 4.24. Adicionalmente, se muestra la velocidad de reacción de un catalizador industrial (línea discontinua; AXENS HR354: 20.5 % W y 3 %Ni soportado en γ -Al₂O₃ [208,253]. Como puede observarse, la incorporación de ácido cítrico y la variación del pH de impregnación promovieron la actividad catalítica de los catalizadores. En este sentido, los catalizadores (x)AC-Ni/W mostraron una tasa de reacción inicial significativamente mayor a los catalizadores (3.7)Ni/W (sin ácido cítrico). Los catalizadores preparados con ácido cítrico, (x)AC-Ni/W/Al₂O₃, alcanzaron velocidades de reacción entre 2.0 y 3.7 veces mayores a la obtenida por el catalizador sin ácido cítrico, (3.7)Ni/W, mientras que los catalizadores soportados en AT incrementaron 1.9-3.2 veces su actividad.

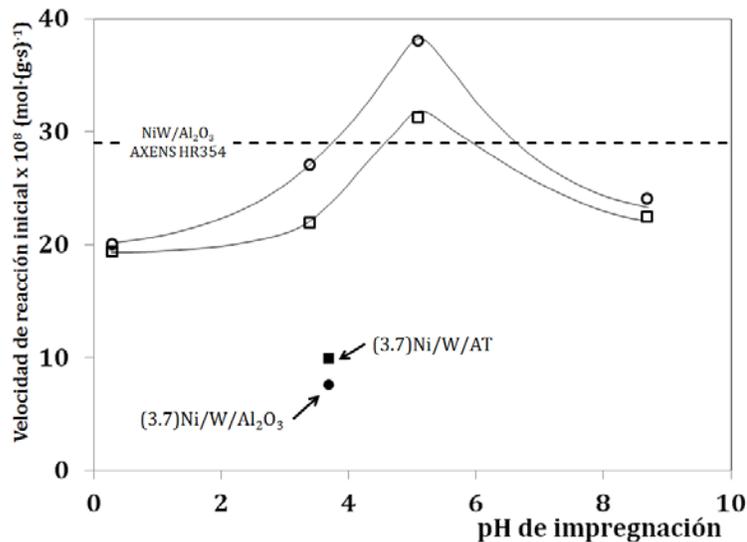


Fig. 4.24 Velocidades de reacción inicial en la hidrodesulfuración de 46-DMDBT para catalizadores sulfurados (3.7)Ni/W y (x)AC-Ni/W soportados en: □ Al₂O₃ y ○ AT.

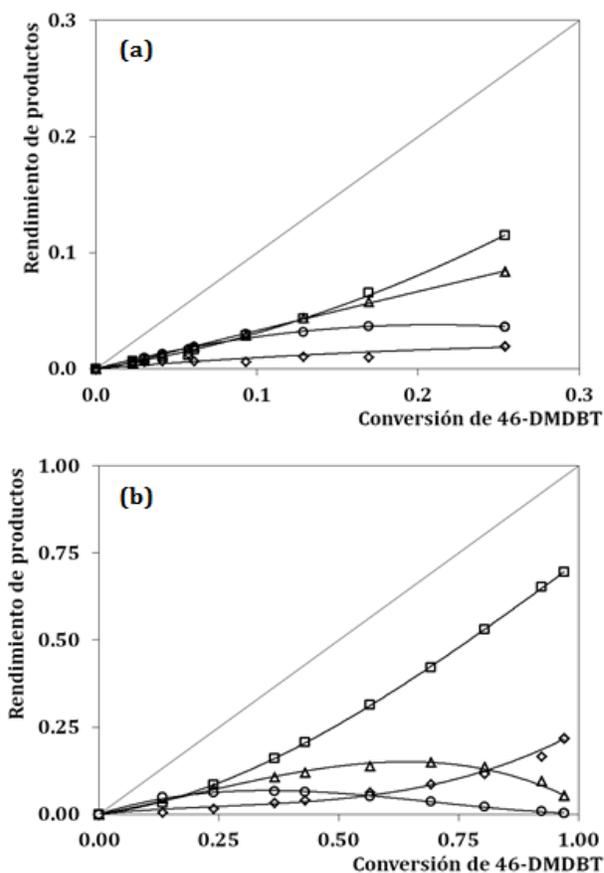


Fig. 4.25 Distribución de rendimiento de productos en función de la conversión de 46-DMDBT para catalizadores soportados en Al₂O₃ representativos: (a) (3.7)Ni/W; y (b) (5.1)AC-Ni/W. □ 33-DMCHB; ◇ 33-DMBCH; ○ DMthDBT; △ 33-DMBF.

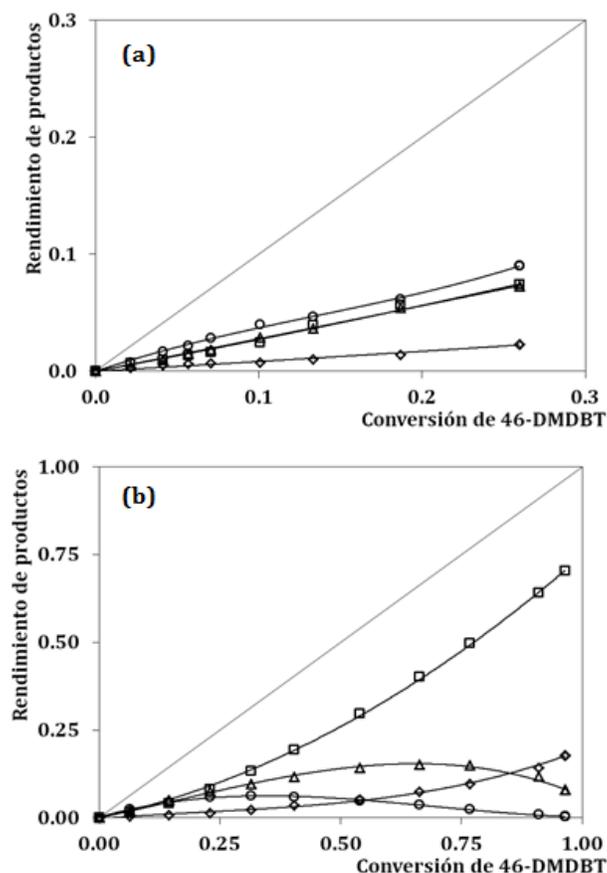


Fig. 4.26 Distribución de rendimiento de productos en función de la conversión de 46-DMDBT para catalizadores soportados en Al₂O₃ representativos: (a) (3.7)Ni/W; y (b) (5.1)AC-Ni/W. □ 33-DMCHB; ◇ 33-DMBCH; ○ DMthDBT; △ 33-DMBF.

Además, en ambas series de catalizadores puede notarse que la actividad catalítica se incrementó por efecto del pH de impregnación, alcanzando un máximo en 5.1. Enseguida, la actividad catalítica descendió. En ambas series de catalizador, el catalizadores (5.1)AC-Ni/W presentó la mayor actividad. No obstante, el catalizador (5.1)AC-Ni/W/Al₂O₃ fue el catalizador más activo, alcanzando ~17% mayor actividad que el catalizador (5.1)AC-Ni/W/AT y ~24% más que el catalizador industrial. En tanto, el catalizador (5.1)AC-Ni/W/AT quedó 10 % por encima de la actividad del catalizador industrial.

Tabla 4-7 Rendimiento de productos y relación de selectividad a 15 % de conversión de 46-DMDBT para catalizadores sulfurados (3.7)Ni/W y (x)AC-Ni/W soportados en Al₂O₃ y AT.

Catalizador	Rendimiento de productos				Relación de selectividad (HYD/DSD)
	Ruta HID			Ruta DSD	
	DMthDBT	33-DMCHB	33-DMBCH	33-DMBF	
AXENS HR354	3.9	6.2	1.1	3.9	2.9
(3.7)Ni/W/Al ₂ O ₃	3.4	5.4	1.0	5.1	1.9
(0.3)AC-Ni/W/Al ₂ O ₃	4.5	5.1	1.0	4.5	2.4
(3.4)AC-Ni/W/Al ₂ O ₃	4.8	5.1	1.0	4.3	2.5
(5.1)AC-Ni/W/Al ₂ O ₃	4.7	5.5	1.1	4.2	2.7
(8.4)AC-Ni/W/Al ₂ O ₃	4.3	5.1	1.0	4.1	2.5
(3.7)Ni/W/AT	5.1	4.8	1.0	4.9	2.2
(0.3)AC-Ni/W/AT	4.5	5.5	1.1	4.1	2.7
(3.4)AC-Ni/W/AT	4.6	5.6	1.0	4.3	2.6
(5.1)AC-Ni/W/AT	4.2	5.4	1.0	4.2	2.5
(8.4)AC-Ni/W/AT	4.1	5.2	1.0	4.3	2.4

En la Fig. 4.25 y 4.26 se presentan los diagramas de rendimiento de productos en función de la conversión de 46-DMDBT representativos de cada serie de catalizadores. De ahí puede observarse que en todos los catalizadores evaluados, la transformación del 46-DMDBT ocurrió a través de dos rutas de reacción paralelas. Por un lado, la desulfuración directa (DSD) produjo el 3,3'-bimetilbifenil (33-DMBF). Por el otro lado, la desulfuración indirecta vía la hidrogenación previa de los anillos aromáticos (HID) produjo 3,3'-dimetilciclohexilbenceno (33-DMCHB) vía el intermediario pre-hidrogenado 4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (DMthDBT). La subsecuente hidrogenación del 33-DMCHB dio como producto el 3,3'-dimetilbiciclohexil (33-DMBCH). Para cada catalizador, el rendimiento de productos al 15 % de conversión y la relación de selectividad HID/DSD se resumen en la Tabla 4.7. En general, la conversión de 46-DMDBT se llevó a cabo preferencialmente vía la ruta de HID con 33-DMCHB como principal producto desulfurado. Cabe destacar que en los catalizadores

preparados con ácido cítrico (x)AC-Ni/W presentaron un ligero incremento en la selectividad HID reflejado en un mayor rendimiento DMthDBT a costa de un menor rendimiento 33-DMBF (ruta DSD) cuando se compararon con el catalizador (3.7)Ni/W (sin ácido cítrico). Cabe destacar que en toda la serie de catalizadores (x)AC-Ni/W la distribución de rendimientos y relación de selectividad es equivalente, por lo que la variación de pH solamente induce incrementos en actividad y no de selectividad. Este resultado podría estar relacionado a incremento significativo de la fase NiWS. Adicionalmente, otro incremento significativo en actividad catalítica estuvo relacionado con la variación del pH de la solución de impregnación Ni-Cit. Comparando los catalizadores (0.3) y (5.1)AC-Ni/W, nos lleva a pensar que el incremento en actividad no estaría relacionado solamente al incremento de la fase NiWS. En este sentido, dado que ambos catalizadores tienen una fracción NiWS y una tamaño de partícula WS₂ equivalente, el incremento en actividad mostrado por el catalizador (5.1)AC-Ni/W podría estar relacionado a la mayor sulfurabilidad de la fase tungsteno, lo que llevaría a una mayor dispersión de partículas WS₂. Adicionalmente, la mejorada dispersión de níquel podría estar previniendo el bloqueo de sitios promovidos y potencialmente activos debido a la presencia de aglomerados NiS_x. Por tanto, un incremento en la dispersión de WS₂ y mayor disponibilidad de sitios potencialmente activos estaría relacionado con el incremento en la actividad catalítica.

4.4.4 Hidrodesulfuración de gasóleo

Los catalizadores (x)AC-Ni/W/AT fueron evaluados en la hidrodesulfuración de cargas reales de gasóleo (OPE-1528-49954; ver propiedades en [Apéndice B](#)). Los resultados de velocidad de reacción ($\text{mol}_s \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$) obtenidos a distintas temperaturas de reacción se presentan en la [Fig. 4.27](#). Adicionalmente, la [Tabla 4.8](#) resume los valores de conversión, constantes cinéticas y energía de activación aparente.

Todos los catalizadores mostraron un comportamiento lineal creciente de la actividad catalítica conforme se incrementó la temperatura. De manera similar a las pruebas catalíticas por lotes para con 46-DMDBT, los catalizadores (x)AC-Ni/W/AT mostraron un incremento significativo en la actividad catalítica comparado con el catalizador sin ácido cítrico. En este caso, la incorporación del ácido cítrico estuvo relacionada con incrementos de por lo menos el 19%, alcanzando hasta el 30 % para el catalizador (5.1)AC-Ni/W/AT (comparados a 320 °C). La influencia del pH de impregnación de níquel sobre la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de gasóleo fue similar a la observada en el caso de la hidrodesulfuración de 46-DMDBT (rector por lotes).

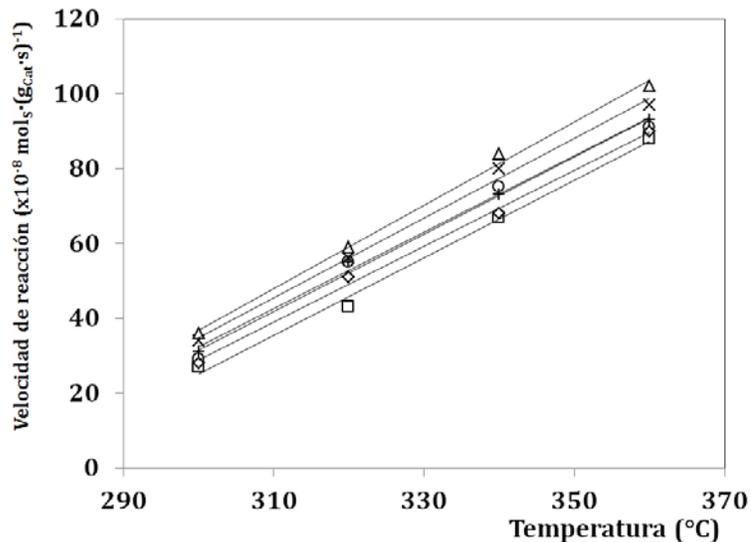


Fig. 4.27 Velocidad de reacción en la hidrodesulfuración de gasóleo como función de la temperatura para los catalizadores sulfurados: Δ HR354; \square Ni/W/AT; $+$ (0.3)AC-Ni/W/AT; \diamond (3.4)AC-Ni/W/AT; \times (0.3)AC-Ni/W/AT; \circ (8.7)AC-Ni/W/AT.

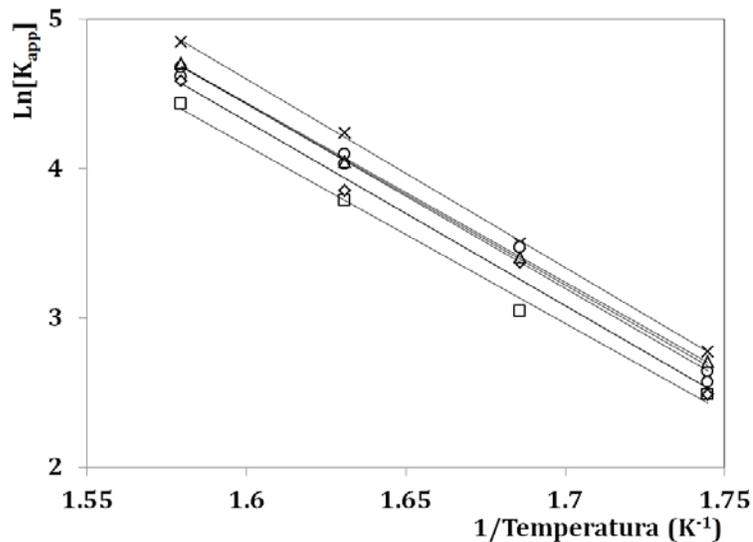


Fig. 4.28 Determinación de energía de activación aparente para la hidrodesulfuración de gasóleo para los catalizadores sulfurados: Δ HR354; \square Ni/W/AT; $+$ (0.3)AC-Ni/W/AT; \diamond (3.4)AC-Ni/W/AT; \times (0.3)AC-Ni/W/AT; \circ (8.7)AC-Ni/W/AT.

La estimación lineal de la ecuación de Arrhenius para la determinación de energía de activación se muestra en la Fig. 4.28. Cabe destacar que los coeficientes de determinación (r^2) resultantes de estas estimaciones fueron mayores a 0.997, garantizando el ajuste de los datos experimentales. No se observaron cambios significativos en la magnitud de energía de activación ($24 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), sugiriendo que la naturaleza de los sitios catalíticos son equivalentes. Por consiguiente, se podría pensar que los incrementos en la actividad estarían relacionados con el aumento en la densidad de estos sitios catalíticamente activos en la hidrodesulfuración.

Tabla 4-8 Conversión, constantes cinéticas aparentes y energía de activación en la hidrodesulfuración de gasóleo obtenido para distintos catalizadores Ni/W.

Catalizador	Conversión de azufre				Constante cinética aparente (K^{APP} ; $g^{0.8} \cdot (mmol^{0.8} h)^{-1}$)				Energía de Activación (Kcal·mol ⁻¹)	r ²
	300 °C	320 °C	340 °C	360 °C	300 °C	320 °C	340 °C	360 °C		
HR354	0.27	0.45	0.64	0.78	15	30	57	110	24.1	0.9996
Ni/W/AT	0.21	0.34	0.52	0.69	12	21	44	84	24.0	0.9972
(0.3)AC-Ni/W/AT	0.23	0.44	0.60	0.73	13	32	60	101	24.6	0.9894
(3.4)AC-Ni/W/AT	0.23	0.41	0.54	0.73	12	29	47	98	24.1	0.9940
(5.1)AC-Ni/W/AT	0.27	0.45	0.64	0.78	16	33	69	127	25.2	0.9996
(8.7)AC-Ni/W/AT	0.25	0.44	0.59	0.74	14	32	56	107	23.9	0.9964

4.5 Discusión

4.5.1 Influencia del ácido cítrico-pH sobre la actividad catalítica

Los resultados de actividad evidenciaron un efecto positivo en las propiedades catalíticas de los materiales (x)AC-Ni/W soportados en Al₂O₃ y AT debido a la incorporación de ácido cítrico y la variación del pH de impregnación. Tomado como referencia los catalizadores (3.7)Ni/W, solamente la presencia del ácido cítrico en catalizadores (x)AC-Ni/W estuvo relacionada con incrementos de por lo menos 2 veces la velocidad de reacción inicial y mayor selectividad hacia la ruta de HID (HID/DSD ~2.5). Complementariamente, la variación del pH permitió mayores aumentos en actividad catalítica, alcanzando un máximo global en pH 5.1. Típicamente, la actividad catalítica de este tipo de catalizadores se relaciona principalmente con la densidad superficial de la fase mixta NiWS [46,74,75,111]. Independientemente del soporte y el pH de impregnación, los catalizadores (x)AC-Ni/W presentaron mayor dispersión de partículas WS₂ (1.8 laminillas y 2.7 nm), principalmente mono- y bi-laminares, implicando mayor cantidad de sitios borde. Además, de un mayor fracción de especies NiWS (33→73 %) indicaría el incremento en la promoción de estos bordes.

En conjunto, el ácido cítrico sería directamente responsable de una mayor dispersión de bordes promovidos NiWS, altamente activos en la hidrodesulfuración. Adicionalmente, la presencia preferencial de estructuras mono- y bi-laminares podría estar relacionada con el incremento en la selectividad HID [28]. No obstante, estas características solo explicarían parcialmente las diferencias de actividad entre los catalizadores Ni/W y AC-Ni/W. Adicionalmente a la incorporación de ácido cítrico, la variación del pH de impregnación estuvo relacionada con incrementos en la fracción de especies WS₂ y las relaciones atómicas superficiales, W/Al y Ni/Al. Tales indicios sugerirían que el pH de impregnación influye sobre la dispersión de tungsteno y níquel. Dado que el ácido cítrico aparentemente regula el tamaño de partícula WS₂, el incremento en la fracción WS₂ y la relación W/Al

indicaría un incremento en la disponibilidad de estas partículas sobre la superficie, y consecuentemente de sus bordes. En el mismo sentido, el aumento en la relación atómica Ni/Al sugeriría incrementos en la disponibilidad de níquel superficial, lo que estaría relacionado a una mayor dispersión de níquel. Lo anterior podría estar relacionado a un mayor grado de decoración de bordes WS_2 y a incrementos en la dispersión de partículas aisladas NiS_x . Esto último, podría prevenir el bloqueo de bordes WS_2 promovidos, potencialmente activos en la reacción de hidrodesulfuración. Por tanto, la variación del pH de impregnación, en conjunto con la presencia de ácido cítrico, estaría favoreciendo la disponibilidad de tungsteno y níquel superficial, en conjunto con una mejor dispersión de WS_2 y partículas de níquel. Por consiguiente, la dispersión y accesibilidad de la fase $NiWS$ sería beneficiada por acción del pH de impregnación y justificaría los incrementos en actividad relacionados con este parámetro. Cabe destacar que para ambas series de catalizadores (x)AC-Ni/W, el óptimo de actividad catalítica se alcanzó con el catalizador impregnado con una solución Ni-Cit a pH 5.1, (5.1)AC-Ni/W, donde se supondría se alcanza la dispersión óptima de la fase $NiWS$.

4.5.2 El ácido cítrico en la promoción de la fase WS_2

En cuanto al aumento significativo en la fracción de $NiWS$ obtenido en los catalizadores (x)AC-Ni/W, incrementos similares han sido reportados previamente en catalizadores CoMoS y NiMoS y relacionados al retardo de la sulfuración de níquel por acción del efecto aislante provisto por distintos compuestos orgánicos. En este caso, los perfiles de TPR evidenciaron un fenómeno equivalente durante la reducción de los catalizadores (x)AC-Ni/W. En particular, se detectó un incremento en la temperatura de reducción de las especies de níquel superficial (335→439 °C). En tanto, no se observaron desplazamientos significativos en la temperatura de reducción de las especies politungstato. Complementariamente al TPR de catalizadores (x)AC-Ni/W, la espectroscopia de masas reveló la aparición de productos de descomposición (CO , CO_2 y CH_4) del ácido cítrico alrededor de 388 °C, previo a la reducción de níquel superficial. Lo anterior sugeriría que la reducción de níquel estaría siendo detonada por la descomposición del ácido cítrico soportado. De extrapolarse a la etapa de sulfuración, este efecto permitiría la sulfuración simultánea de una mayor fracción de especies NiS_x y WO_xS_y y facilitaría la formación de la fase mixta $NiWS$. En contraste con los catalizadores NiW sin ácido cítrico en donde la sulfuración de níquel se lleva cabo previamente a la sulfuración de tungsteno, ocasionando la segregación de fases [95].

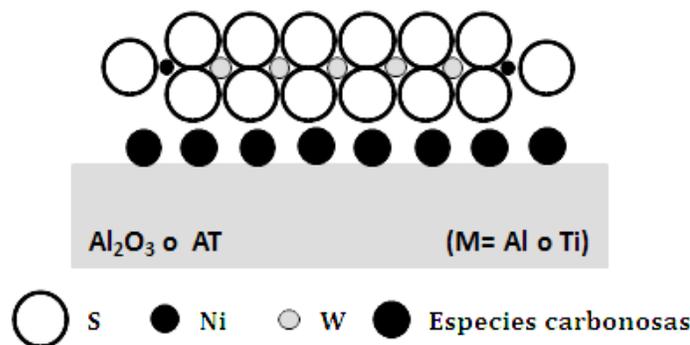


Fig. 4.29 Representación esquemática de especies carbonosas actuando como soporte intermediario. Adaptado de [132].

Adicionalmente, la presencia de ácido cítrico estuvo relacionada con la formación preferencial de cristalitos WS₂ mono- y bi-laminares, que estarían incrementando la densidad de bordes WS₂. Dada la homogeneidad de las partículas WS₂ formadas en presencia del ácido cítrico, se comprobó que el ácido cítrico tiene la capacidad de regular la sinterización de las partículas WS₂, estabilizando partículas de menor longitud y apilamiento. Al respecto, efectos similares sobre la formación de la fase WS₂ [159] y MoS₂ [132,157] han sido relacionados con especies carbonosas procedentes de agentes orgánicos, las cuales actúan como un soporte intermediario durante el proceso de sulfuración [Fig. 4.29]. Adicionalmente a lo anterior, evidencia obtenida mediante espectroscopia RD UV-vis y Raman indica que los politungstatos permanecen como [HW₆O₂₁]⁵⁻ en presencia de ácido cítrico. En contraste con los catalizadores sin ácido cítrico, donde se produce la reconformación del metatungstato [W₁₂O₃₉]⁶⁻. La presencia de especies politungstato de menor tamaño podría también intervenir en la formación de especies WS₂ de menor tamaño.

4.5.3 Precursores de la fase activa NiWS

A partir de los perfiles TPR, se observó que la descomposición del orgánico soportado se llevó a cabo cerca de 150 °C por encima de la temperatura de descomposición del ácido cítrico no soportado [251]. Lo anterior sugeriría que el ácido cítrico se encuentra como un complejo citrato de mayor estabilidad, por consiguiente más resistente a la descomposición térmica. El retardo simultáneo en la descomposición del ácido cítrico y la reducción de níquel, lleva a pensar en un compuesto citrato coordinado con níquel o níquel ocluido en ácido cítrico adsorbido sobre la superficie.

Al respecto, la determinación de especies níquel y citrato al equilibrio, aunado con la caracterización espectroscópica (UV-vis e FTIR) confirmó la presencia de complejos Ni-Cit en las soluciones de impregnación. Posterior a la impregnación y secado de los catalizadores, la caracterización espectroscópica infrarroja evidenció la presencia de ácido cítrico como especies citrato. La ausencia de bandas $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu_{\text{as,s}}(\text{C}-\text{OH})$ relacionadas con grupos carboxílicos en todos los espectros sugeri-

rían además un efecto de la temperatura sobre la desprotonación del ácido cítrico y consecuente formación de compuestos citrato superficiales. Aunque la resolución de los espectros FTIR no hizo posible determinar el tipo de coordinación en los citratos soportados, la banda relacionada a la $\nu_s(\text{COO}^-)$ (1400 cm^{-1}) indica la presencia de grupos carboxilato coordinados con níquel o la superficie. Al respecto, la caracterización espectroscópica RD UV-vis evidenció cambios en la esfera de ligandos del níquel. Específicamente, se evidenciaron corrimientos de la banda de transición de níquel hacia el rojo, sugiriendo la sustitución de ligandos Cit^- o H_2O^- del complejo acuoso por otros de carácter más débil. El posicionamiento de estas bandas por debajo de las longitudes de onda características a la coordinación $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ indicaría la intervención de ligandos más débiles que H_2O^- .

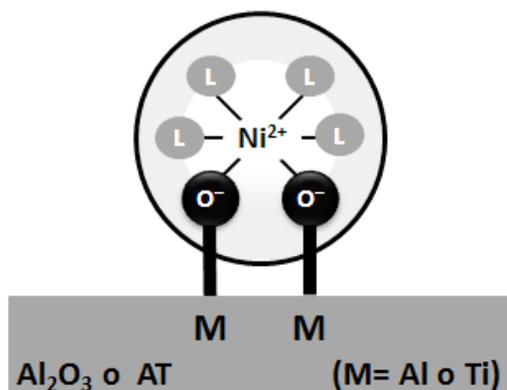


Fig. 4.30 Esquema del complejo superficial MO-Ni-Cit (M= Al o Ti). Adaptado de [191].

En relación a lo anterior, se ha reportado que la sustitución parcial de ligandos H_2O^- por ligandos poli-dentados en complejos metálicos octaédricos disminuye la fuerza de ligadura de H_2O^- remanentes y permite su posterior sustitución por ligandos superficiales de óxidos metálicos [148,246,247]. Por tanto, la formación de complejos Ni-Cit podría estar debilitando la fuerza de enlace de los ligandos remanentes H_2O^- del níquel, permitiendo su sustitución por grupos superficiales de Al_2O_3 o del óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Como resultado, el injerto de los complejos Ni-Cit sobre la superficie, resultaría en la formación de complejos superficiales MO-Ni-Cit (M= Al o Ti) [Fig. 4.30].

En consecuencia a lo anterior, el níquel estaría siendo estabilizado por acción del ácido cítrico, justificando la resistencia a la reducción. Adicionalmente, la formación del complejo superficial MO-Ni-Cit podría ser responsable del incremento en la dispersión de níquel. En particular, se encontró una correlación entre la fracción molar del complejo $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ impregnado y la actividad catalítica [Fig. 4.31]. Esto sugeriría que este complejo, regulado por el pH de la solución, sería el precursor acuoso del complejo superficial MO-Ni-Cit, el cual estaría favoreciendo la dispersión de níquel.

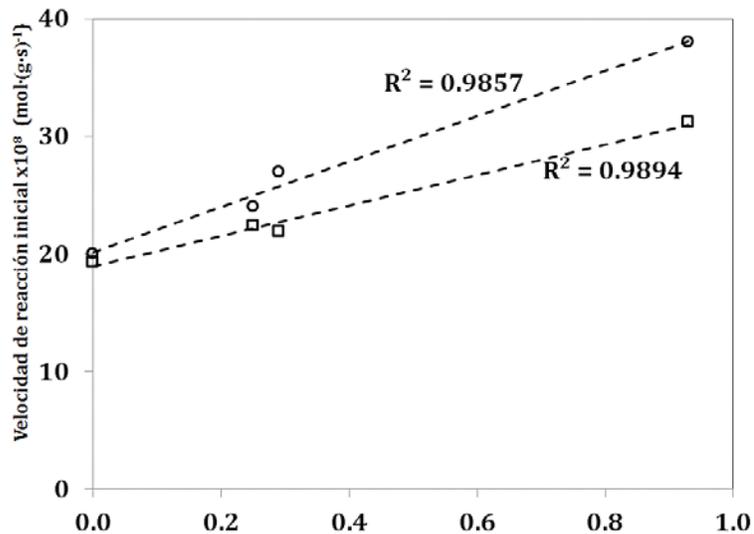


Fig. 4.31 Correlación: fracción molar del complejo acuoso $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ en la solución de impregnación y la velocidad de reacción inicial en la hidrodesulfuración de 46-DMDBT para catalizadores (x)AC-Ni/W soportados: □ Al_2O_3 y ○ AT.

4.6 Conclusiones

El ácido cítrico y el pH de impregnación favorecieron la promoción y dispersión de la fase activa NiWS de los catalizadores (x)AC-Ni/W soportados en Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, resultando en un incremento considerable en la actividad catalítica. Los complejos níquel-citrato fueron injertados en la superficie, favorecieron la dispersión de las especies níquel sobre la superficie de los soportes Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al/Ti= 2), formando complejos superficiales MO-Ni-Cit (M= Al o Ti). El complejo superficial MO-Ni-Cit estuvo relacionado con incrementos considerables en la actividad catalítica, los cuales se relacionaron con una mayor fracción de sulfuración de tungsteno, especies níquel mejor dispersas y disponibles para la promoción, favoreciendo potencialmente la dispersión y accesibilidad de especies NiWS.

La presencia del ácido cítrico, previno las fuertes interacciones metal-soporte, incremento en la disponibilidad de especies metálicas e incrementó el grado de sulfurabilidad de tungsteno. Posiblemente, la densidad negativa de los grupos carboxilato del ácido cítrico dominaron las interacciones superficiales, causando la repulsión de especies acuosas de tungsteno. En suma, el ácido cítrico proveyó un efecto aislante sobre las especies metálicas soportadas. En el caso de las especies de níquel soportadas. El ácido cítrico estaría retardando el proceso de reducción de níquel a mayores temperaturas. Considerando un efecto similar durante el proceso de sulfuración, se estaría incrementando el contacto de especies níquel y tungsteno parcialmente sulfurados, lo que favorecería la formación de la fase mixta NiWS. En cuanto a la fase tungsteno, las mediciones obtenidas mediante HRTEM mostraron que la presencia del ácido cítrico disminuye la sinterización de las partículas WS_2 , estabilizando cristalitas de menor tamaño. En consecuencia, el ácido cítrico incrementaría sus-

tancialmente la dispersión de la fase WS_2 , lo que en conjunto con los efectos dispersantes de níquel contribuiría a una mejor dispersión de la fase NiWS.

Capítulo 5

Conclusiones generales y perspectivas

5.1 Conclusiones

El soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Al/Ti}=2$) incremento la formación de la fase NiWS, reflejándose en un incremento en la actividad catalítica. Posterior a la optimización de los parámetros de síntesis, el catalizador Ni/W soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con una carga de 20 %W, $\text{Ni}/(\text{Ni+W})= 0.4$, secado a 120 °C y sulfurado a 400 °C mostró la mayor actividad catalítica. Los incrementos en la fracción NiWS obtenidos con el uso del soporte AT se relacionaron con una mayor disponibilidad metálica originada por la modulación de las interacciones metal-soporte. Específicamente, el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Al/Ti}= 2$; AT) evitó significativamente la formación de especies metálicas altamente estables y difíciles de reducir y sulfurar, tales como $\text{Al}(\text{WO}_4)_3$ y NiAl_2O_4 . En su lugar, favoreció la formación de especies metálicas más sencillas de reducir y sulfurar, NiWO_4 , WO_x y NiO_x . Lo anterior podría estar relacionado con una menor densidad de grupos OH básicos y vacantes Al^{3+} , comunes en el soporte Al_2O_3 . La disminución de vacantes Al^{3+} afines al ion Ni^{2+} estaría incrementando la disponibilidad de especies NiO_x para la promoción de los bordes de WS_2 , mientras que una menor concentración de sitios OH básico evitaría la formación de interacciones W-O-Al. Los sitios OH se relacionaron con una mayor dispersión de la fase WO_x y WS_2 . Al evitar la calcinación, se favorece la formación de especies metálicas más eficientes en la formación de la especie NiWS. Estas especies, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$, resultaron ser más sencillas de reducir y sulfurar.

El efecto conjunto del ácido cítrico y el pH de la solución de impregnación favorecieron la formación de una fase sulfuro mejor dispersa y altamente promovida, resultando en incrementos significativos en la actividad de hidrodesulfuración. Los cálculos teóricos y la caracterización espectroscópica de las soluciones evidenciaron la formación de distintos complejos de níquel en las soluciones de impregnación. No obstante, la naturaleza de los precursores de níquel pueden ser controlados por el pH de la solución, lo que permitió encontrar que la especie $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ es un precursor aún más eficiente que el complejo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en la formación de la fase mixta NiWS. Por encima de los demás complejos de níquel, la especie $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ favoreció la dispersión de níquel de simetría octaédrica mediante el injertó de los complejos sobre la superficie de los soportes Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Al/Ti}= 2$), formando complejos superficiales MO-Ni-Cit ($\text{M}= \text{Al}$ o Ti). El complejo superficial MO-Ni-Cit estuvo relacionado con incrementos considerables en la actividad catalítica, los cuales se relacionaron con una mayor fracción de sulfuración de tungsteno, especies níquel mejor dispersas y disponibles para la promoción, favoreciendo potencialmente la dispersión y accesibilidad de especies NiWS.

La presencia del ácido cítrico, previno las fuertes interacciones metal-soporte, incremento en la disponibilidad de especies metálicas e aumentó el grado de sulfuración de tungsteno. Posiblemente, la densidad negativa de los grupos carboxilato del ácido cítrico dominaron las interacciones superficiales, regulando la dispersión del politungstato $[HW_6O_{21}]^{5-}$. En contraste con los catalizadores Ni/W soportado, la presencia de ácido cítrico evito la reconformación del metatungstato $[W_{12}O_{39}]^{6-}$. En suma, el ácido cítrico proveyó un efecto aislante sobre las especies metálicas soportadas. En el caso de las especies de níquel soportadas. El ácido cítrico estaría retardando el proceso de reducción de níquel a mayores temperaturas. Considerando un efecto similar durante el proceso de sulfuración, incrementaría el contacto de especies níquel y tungsteno parcialmente sulfurados, favoreciendo la formación de la fase mixta NiWS. En cuanto a la fase tungsteno, las mediciones obtenidas mediante HRTEM mostraron que la presencia del ácido cítrico disminuye la sinterización de las partículas WS_2 , estabilizando cristalitos de menor tamaño. En consecuencia, el ácido cítrico incrementaría sustancialmente la dispersión de la fase WS_2 , lo que en conjunto con los efectos dispersantes de níquel contribuiría a una mejor dispersión de la fase NiWS.

Por tanto, la naturaleza de las especies precursoras pudieron ser controladas por el pH de la solución. Lo anterior permitió encontrar un precursor de níquel, $[Ni(Cit)_2(H_2O)_4]^{4-}$, eficiente en la formación de la fase NiWS y optimizar su formación a condiciones adecuadas, en este caso pH ~ 5 .

5.2 *Perspectivas*

Como se mostró durante los capítulos, los catalizadores son susceptibles de mejoras a través del estudio y la manipulación de algunos parámetros de síntesis importantes. En este caso, los catalizadores NiW soportados podrían mejorarse si se incrementa aún más la dispersión de la fase WS_2 , sin comprometer la sulfuración de tungsteno y la formación de la fase NiWS. Para ello, podría explorarse en conjunto el efecto del ácido cítrico y el pH en la solución de impregnación de tungsteno. Adicionalmente, podrían evaluarse otros agentes acomplejantes y evaluar la opción de co-impregnación. Será importante estudiar los fenómenos superficiales sistemáticamente, de manera independiente y sin interferencia de diversos componentes. A raíz de que la incorporación del ácido cítrico originó una redistribución de especies superficiales, será también importante realizar la optimización de la carga metálica, temperatura de calcinación y sulfuración. Dado el alto desempeño de los catalizadores AC-Ni/W soportados, sería conveniente evaluarlos en competencia con inhibidores de la hidrosulfuración; por ejemplo, en presencia de compuestos nitrogenados. Las nuevas tendencias dirigidas a la producción de combustibles a partir de compuestos ligno-celulosos, hacen de este catalizador un candidato atractivo para su evaluación en la hidrosulfuración.

Referencias

References

- [1] V.Ş Ediger, E. Hoşgör, A.N. Sürmeli, H. Tatlıdil, Energy Policy. 35 (2007) 2969-2977.
- [2] UN WEHAB Working Group, A framework for action on energy. (2012) http://www.un.org/jsummit/html/documents/summit_docs/wehab_papers/wehab_energy.pdf.
- [3] OCDE, AIE, World Energy Outlook 2014. (2014) <http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/download/6114031e.pdf>.
- [4] SENER (México), Estrategia Nacional de Energía 2013-2027. (2013) http://www.sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2013/ENE_2013-2027.pdf.
- [5] ACEA, Alliance, EMA, JAMA, Worldwide Fuel Charter - September 2013. 5 (2013) http://www.acea.be/uploads/publications/Worldwide_Fuel_Charter_5ed_2013.pdf.
- [6] US Department of Energy, The impact of Future Diesel Fuel Specifications and Engine Emissions Standards on SOFC. (2004) <https://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/fuel%20cells/DOE-Diesel-Final-040629.pdf>.
- [7] Federal Register (EUA), OAR-2005-0153; FRL-7996-9. (2005) <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2005-11-22/pdf/05-22807.pdf>.
- [8] Diario Oficial de la Federación (México), NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. (2006) <http://www.sedema.df.gob.mx/sedema/images/archivos/sedema/leyes-reglamentos/normas/federales/NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.pdf>.
- [9] Canada Gazette (Canada), SOR/2002-254. (2012) <http://laws-lois.justice.gc.ca/PDF/SOR-2002-254.pdf>.
- [10] Diario Oficial de la Unión Europea (UE), DIRECTIVA 2009/30/CE. (2009) <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0088:0113:ES:PDF>.
- [11] Ministry of the Environment (Japan), Permissible Limit for the Sulfur Content in Gasoline and Diesel Oil to be Tightened. 2014 <http://www.env.go.jp/en/headline/headline.php?serial=226>.
- [12] Hsu, Chang Samuel, Robinson, Paul (Eds.), Practical Advances in Petroleum Processing, Springer-Verlag, New York, 2006. .
- [13] H. Toulhoat, P. Raybaud, Catalysis by Transition Metal Sulphides - From Molecular Theory to Industrial Application, Editions Technip, Paris, 2013. .
- [14] J.N. Armor, Catal. Today. 163 (2011) 3-9.
- [15] J.N. Armor, Catal. Today. 38 (1997) 163-167.
- [16] J.N. Armor, Appl. Catal. , A. 189 (1999) 153-162.
- [17] SENER, Prospectivas de Petróleo y Petrolíferos 2013-2027. (2013) http://sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2013/Prospectiva_de_Petroleo_y_Petroliferos_2013-2027.pdf.
- [18] PEMEX Refinación, Proyectos de Inversión en PEMEX Refinación. (2006) <http://www.ref.pemex.com/files/content/03transparencia/RC/REF03.pdf>.
- [19] SENER (México), Convocan SENER y CONACYT a Comunidad Científica para impulsar investigación en el Sector Hidrocarburos. (2009) <http://www.energia.gob.mx/portal/Default.aspx?id=1133>.
- [20] H. Topsøe, B. Clausen, F. Massoth, Hydrotreating Catalysis, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 1996. .
- [21] X. Ma, L. Sun, C. Song, Catal. Today. 77 (2002) 107-116.
- [22] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, Catal. Today. 153 (2010) 1-68.
- [23] R. Shafi, G.J. Hutchings, Catal. Today. 59 (2000) 423-442.
- [24] B.C. Gates, H. Topsøe, Polyhedron. 16 (1997) 3213-3217.
- [25] M.J. Girgis, B.C. Gates, nd. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 2021-2058.
- [26] M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, De Beer, V. H. J., B.C. Gates, H. Kwart, J. Catal. 61 (1980) 523-7.
- [27] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, Appl. Catal. , A. 189 (1999) 205-215.
- [28] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, Adv. Catal. 42 (1998) 345-471.
- [29] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, J. Catal. 170 (1997) 29-36.
- [30] F. Bataille, J. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, J. Catal. 191 (2000) 409-422.
- [31] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 218-222.
- [32] R. Prins, M. Egorova, A. Röthlisberger, Y. Zhao, N. Sivasankar, P. Kukulka, Catal. Today. 111 (2006) 84-93.

- [33] H. Toulhoat, P. Raybaud, J. Catal. 216 (2003) 63-72.
- [34] M. Macaud, A. Milenkovic, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, J. Catal. 193 (2000) 255-263.
- [35] J. Mijoin, G. Pérot, F. Bataille, J.L. Lemberton, M. Breyse, S. Kasztelan, Catal. Lett. 71 (2001) 139-145.
- [36] S. Cristol, J. Paul, E. Payen, D. Bougeard, F. Hutschka, S. Clémendot, J. Catal. 224 (2004) 138-147.
- [37] S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clémendot, F. Hutschka, J. Phys. Chem. B. 106 (2002) 5659-5667.
- [38] I. Vergov, I. Shishkova, Pet. Coal. 51 (2009) 136-139.
- [39] T. Fujikawa, J. Jpn. Pet. Inst. 50 (2007) 249-261.
- [40] M. Lacroix, N. Boutarfa, C. Guillard, M. Vrinat, M. Breyse, J. Catal. 120 (1989) 473-477.
- [41] C. Thomazeau, C. Geantet, M. Lacroix, M. Danot, V. Harlé, P. Raybaud, Appl. Catal. , A. 322 (2007) 92-97.
- [42] P. Afanasiev, I. Bezverkhy, Appl. Catal. , A. 322 (2007) 129-141.
- [43] H. Topsøe, B.S. Clausen, N.-. Topsøe, J.K. Norskov, C.V. Ovesen, C.J.H. Jacobsen, Bull. Soc. Chim. Belg. 104 (1995) 283-291.
- [44] H.R. Reinhoudt, R. Troost, A.D. van Langeveld, S.T. Sie, J.A.R. van Veen, J.A. Moulijn, Fuel Process. Technol. 61 (1999) 133-147.
- [45] W.R.A.M. Robinson, J.A.R. van Veen, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, Fuel Process. Technol. 61 (1999) 103-116.
- [46] D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, F. Mauge, Y. Shi, M. Lacroix, D. Li, Catal. Today. 93-95 (2004) 751-760.
- [47] J.N. Diaz de Leon, M. Picquart, M. Villarroel, M. Vrinat, F.J. Gil Llambias, F. Murrieta, J.A. de los Reyes, J. Mol. Catal. A: Chem. 323 (2010) 1-6.
- [48] A. Gutierrez-Alejandre, J. Ramirez, I. Jimenez-del Val, M. Penuelas-Galaz, P. Sanchez-Neri, P. Torres-Mancera, Catal. Today. 107-108 (2005) 879-884.
- [49] C.N. Satterfield, J.F. Cocchetto, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20 (1981) 53-62.
- [50] C. García-Mendoza, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana. (2013)
<http://148.206.53.84/tesiuami/UAMI16144.pdf>.
- [51] P. Atanasova, T. Tabakova, C. Vladov, T. Halachev, A. Lopez Agudo, Appl. Catal. , A. 161 (1997) 105-119.
- [52] M. Breyse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard, M. Vrinat, Catal. Today. 130 (2008) 3-13.
- [53] K. Segawa, K. Takahashi, S. Satoh, Catal. Today. 63 (2000) 123-131.
- [54] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, Catal. Today. 86 (2003) 5-16.
- [55] G.M. Dhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, M. Kumar, S.K. Maity, Catal. Today. 86 (2003) 45-60.
- [56] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot, J. Catal. 147 (1994) 123-32.
- [57] M. Sun, J. Adjaye, A.E. Nelson, Appl. Catal. , A. 263 (2004) 131-143.
- [58] S.D. Kelly, N. Yang, G.E. Mickelson, N. Greenlay, E. Karapetrova, W. Sinkler, S.R. Bare, J. Catal. 263 (2009) 16-33.
- [59] H.G. Füchtbauer, A.K. Tuxen, P.G. Moses, H. Topsøe, F. Besenbacher, J.V. Lauritsen, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 15971-15980.
- [60] R. Koide, E.M. Hensen, J. Paul, S. Cristol, E. Payen, H. Nakamura, R. van Santen, Top. Catal. 45 (2007) 175-179.
- [61] S. Helveg, J.V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J.K. Nørskov, C. B.S., H. Topsøe, F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 951-954.
- [62] J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, J. Catal. 197 (2001) 1-5.
- [63] J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen, P.G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, J. Catal. 249 (2007) 220-233.
- [64] J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, S. Helveg, H. Topsøe, B.S. Clausen, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, Nat. Nanotechnol. 2 (2007) 53-58.
- [65] E. Krebs, B. Silvi, A. Daudin, P. Raybaud, J. Catal. 260 (2008) 276-287.
- [66] D. Costa, C. Arrouvel, M. Breyse, H. Toulhoat, P. Raybaud, J. Catal. 246 (2007) 325-343.
- [67] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Catal. 190 (2000) 128-143.
- [68] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, Bull. Soc. Chim. Belg. 89 (1984) 807.
- [69] N. Topsøe, H. Topsøe, J. Catal. 84 (1983) 386-401.
- [70] M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, Catal. Lett. 26 (1994) 25-35.
- [71] M.C. Zonneville, R. Hoffmann, S. Harris, Surf. Sci. 199 (1988) 320-360.
- [72] F. Ruetter, E.V. Ludeña, J. Catal. 67 (1981) 266-281.
- [73] R.R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat, Appl. Catal. , A. 227 (2002) 83-96.

- [74] M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclercq, L. De Mourgues, J.L. Portefaix, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimblot, S. Kasztelan, J.P. Bonnelle, S. Housni, J. Bachelier, J.C. Duchet, *Catal. Today*. 4 (1988) 39-55.
- [75] M. Breysse, J. Bachelier, J.P. Bonnelle, M. Cattenot, D. Cornet, T. Decamp, J.C. Duchet, R. Durand, P. Engelhard, R. Frety, C. Gachet, J. Genested, J. Grimblot, S. Gueguen, S. Kasztelan, M. Lacroix, J.C. Lavalley, C. Leclercq, C. Moreau, L. Mourgues, J.L. Olive, E. Payen, J.L. Portefaix, H. Toulhoat, M. Vrinat, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96 (1987) 829-44.
- [76] F.E. Massoth, G. Muralidhar, J. Shabtai, *J. Catal.* 85 (1984) 53-62.
- [77] L. Kasztelan, A. Jalowiecki, J. Wambeke, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96 (1987) 1003-1008.
- [78] M. Daage, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 149 (1994) 414-427.
- [79] H. Topsøe, *Appl. Catal.*, A. 322 (2007) 3-8.
- [80] R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N.Y. Topsøe, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93 (1984) 763-773.
- [81] Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.* 207 (2002) 361-370.
- [82] B. Hinnemann, J.K. Nørskov, H. Topsøe, *J Phys Chem B.* 109 (2005) 2245-2253.
- [83] M.J. Vissenberg, L.J.M. Joosten, M.M.E.H. Heffels, A.J. van Welsenens, de Beer, V. H. J., R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 8456-8461.
- [84] Y.V. Joshi, P. Ghosh, M. Daage, W.N. Delgass, *J. Catal.* 257 (2008) 71-80.
- [85] J.K. Noerskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.* 13 (1992) 1-8.
- [86] van Veen, J. A. Rob, E. Gerkema, d.K. van, A. Knoester, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 1684-1686.
- [87] R. Cattaneo, F. Rota, R. Prins, *J. Catal.* 199 (2001) 318-327.
- [88] R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, *J. Catal.* 185 (1999) 199-212.
- [89] L. Coulier, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* 197 (2001) 26-33.
- [90] H. Shimada, *Catal. Today*. 86 (2003) 17-29.
- [91] Y. Okamoto, A. Kato, Usman, N. Rinaldi, T. Fujikawa, H. Koshika, I. Hiromitsu, T. Kubota, *J. Catal.* 265 (2009) 216-228.
- [92] Y. Okamoto, K. Hioka, K. Arakawa, T. Fujikawa, T. Ebihara, T. Kubota, *J. Catal.* 268 (2009) 49-59.
- [93] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal.*, B. 41 (2003) 207-238.
- [94] C. Song, *Catal. Today*. 86 (2003) 211-263.
- [95] H.R. Reinhoudt, R. Troost, A.D. van Langeveld, J.A.R. van Veen, S.T. Sie, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 203 (2001) 509-515.
- [96] A.J. van der Vlies, G. Kishan, J.W. Niemantsverdriet, R. Prins, T. Weber, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 3449-3457.
- [97] A.J. van der Vlies, R. Prins, T. Weber, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 9277-9285.
- [98] E. Altamirano, Tesis de doctorado - Universidad Autónoma Metropolitana. (2005)
<http://148.206.53.84/tesiunami/UAMI12865.pdf>
- [99] T. Kabe, W. Qian, A. Funato, Y. Okoshi, A. Ishihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 921-927.
- [100] M. Sun, T. Bürgi, R. Cattaneo, D. van Langeveld, R. Prins, *J. Catal.* 201 (2001) 258-269.
- [101] P.J. Mangnus, A. Bos, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 146 (1994) 437-448.
- [102] M.J. Vissenberg, Y. van der Meer, E.J.M. Hensen, V.H.J. de Beer, A.M. van der Kraan, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *J. Catal.* 198 (2001) 151-163.
- [103] A.I. Dugulan, E.J.M. Hensen, J.A.R. van Veen, *Catal. Today*. 150 (2010) 224-230.
- [104] H.R. Reinhoudt, E. Crezee, A.D. van Langeveld, P.J. Kooyman, van Veen, J. A. R., J.A. Moulijn, *J. Catal.* 196 (2000) 315-329.
- [105] H.R. Reinhoudt, A.D. Van Langeveld, P.J. Kooyman, R.M. Stockmann, R. Prins, H.W. Zandbergen, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 179 (1998) 443-450.
- [106] C. Wivel, R. Candia, B.S. Clausen, S. Mørup, H. Topsøe, *J. Catal.* 68 (1981) 453-463.
- [107] E.J.M. Hensen, d.M. Van, Van Veen, J. A. R., J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal.*, A. 322 (2007) 16-32.
- [108] L. Coulier, G. Kishan, Van Veen, J. A. R., J.W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 5897-5906.
- [109] A. Spojakina, R. Palcheva, K. Jiratova, G. Tyuliev, L. Petrov, *Catal. Lett.* 104 (2005) 45-52.
- [110] Y. van der Meer, M.J. Vissenberg, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, A.M. van der Kraan, *Hyperfine Interact.* 139-140 (2002) 51-57.
- [111] J.A. Tavizón-Pozos, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana. (2011)
<http://148.206.53.84/tesiunami/UAMI15572.pdf>
- [112] J.N. Diaz de Leon, M. Picquart, L. Massin, M. Vrinat, J.A. de los Reyes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 363-364 (2012) 311-321.

- [113] M. Breyse, J.L. Portefaix, M. Vrinat, *Catal. Today*. 10 (1991) 489-505.
- [114] F. Luck, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100 (1991) 781-800.
- [115] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, *Catal. Today*. 98 (2004) 19-30.
- [116] J. Ramirez, L. Cedeño, G. Busca, *J. Catal.* 184 (1999) 59-67.
- [117] D. Wang, X. Li, E.W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal.*, A. 238 (2003) 109-117.
- [118] J. Mazurelle, Tesis de Doctorado, Université des Sciences et Technologies de Lille. (2006) <https://orinuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/af51e359-00d5-422b-b545-668718d5bf86>.
- [119] C. Arrouvel, M. Breyse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* 232 (2005) 161-178.
- [120] W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.* 75 (1991) 179-191.
- [121] J. Ramirez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix, *Appl. Catal.* 52 (1989) 211-223.
- [122] J. Escobar, J.A. De Los Reyes, T. Viveros, M. Valle-Orta, M.C. Barrera, *Fuel*. 149 (2015) 109-117.
- [123] J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. de los Reyes, J.A. Toledo, V. Santes, J.A. Colin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 287 (2008) 33-40.
- [124] A. Duan, R. Li, G. Jiang, J. Gao, Z. Zhao, G. Wan, D. Zhang, W. Huang, K.H. Chung, *Catal. Today*. 140 (2009) 187-191.
- [125] A. Cruz-Perez, A. Guevara-Lara, J. Morales-Ceron, A. Alvarez-Hernandez, I.R. de, L. Massin, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today*. 172 (2011) 203-208.
- [126] J. Ramirez, L. Ruiz-Ramirez, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat, M. Breyse, *Appl. Catal.*, A. 93 (1993) 163-180.
- [127] J. Escobar, J.A. de los Reyes, T. Viveros, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 666-672.
- [128] J.A. Montoya, Tesis de doctorado - Universidad Autónoma Metropolitana. (1996) <http://148.206.53.84/tesiuami/UAMI11030.pdf>.
- [129] M. Che, O. Clause, C. Marcilly, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp(Eds.), *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH. Germany, 1999, pp. 315-371. .
- [130] P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval, E. Payen, *Appl. Catal.*, A. 322 (2007) 33-45.
- [131] F. Negrier, E. Marceau, M. Che, J. Giraudon, L. Gengembre, A. Loeffberg, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 2836-2845.
- [132] C. Glasson, C. Geantet, M. Lacroix, F. Labruyere, P. Dufresne, *J. Catal.* 212 (2002) 76-85.
- [133] G. Centi, P. Ciambelli, S. Perathoner, P. Russo, *Catal. Today*. 75 (2002) 3-15.
- [134] L. Le Bihan, P. Blanchard, M. Fournier, J. Grimblot, E. Payen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 937-940.
- [135] G.M.S. El Shafei, N.A. Moussa, C.A. Philip, *J. Colloid Interface Sci.* 228 (2000) 105-113.
- [136] F.J.G. llambias, S. Mendioroz, F. Ania, A.L. Agudo, 8 (1983) 335-348.
- [137] N.Y. Topsoe, H. Topsoe, *J. Catal.* 139 (1993) 631-640.
- [138] D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S.L. Soled, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*. 103 (1999) 630-640.
- [139] R.S. Weber, *J. Catal.* 151 (1995) 470-474.
- [140] P. Michaud, J.L. Lemberon, G. Pérot, *Appl. Catal.*, A. 169 (1998) 343-353.
- [141] J.A. Horsely, I.E. Wachs, BrownJ.M., G.H. Via, D.H. Hardcastel, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4014-4020.
- [142] Y. Ohta, T. Shimizu, T. Honma, M. Yamada, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 127 (1999) 161-168.
- [143] A.V. Pashigreva, G.A. Bukhtiyarova, O.V. Klimov, Y.A. Chesalov, G.S. Litvak, A.S. Noskov, *Catal. Today*. 149 (2010) 19-27.
- [144] P.A. Nikulshin, D.I. Ishutenko, A.A. Mozhaev, K.I. Maslakov, A.A. Pimerzin, *J. Catal.* 312 (2014) 152-169.
- [145] A.J. Van Dillen, R.J.A.M. Terorde, D.J. Lensveld, J.W. Geus, K.P. De Jong, *J. Catal.* 216 (2003) 257-264.
- [146] M.C. Kerby, T.F. Degnan Jr., D.O. Marler, J.S. Beck, *Catal. Today*. 104 (2005) 55-63.
- [147] O.V. Klimov, A.V. Pashigreva, K.A. Leonova, G.A. Bukhtiyarova, S.V. Budukva, A.S. Noskov, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 175 (2010) 509-512.
- [148] J. Lambert, M. Hoogland, M. Che, *J. Phys. Chem. B*. 101 (1997) 10347-10355.
- [149] T.C. Ho, *Catal. Today*. 98 (2004) 3-18.
- [150] C.E. Santolalla-Vargas, V.A. Suárez-Toriello, J.A. de los Reyes, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Abstracts of Papers, 248th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, CA, United States, August 10-14, 2014. (2014) ENFL-634.
- [151] M.A. Lélías, E. Le Guludec, L. Mariey, J. van Gestel, A. Travert, L. Oliviero, F. Maugé, *Catal. Today*. 150 (2010) 179-185.
- [152] T.S. Nguyen, S. Loridant, L. Chantal, T. Cholley, C. Geantet, 107 (2011) 59-67.
- [153] M.A. Lélías, J. van Gestel, F. Maugé, J.A.R. van Veen, *Catal. Today*. 130 (2008) 109-116.

- [154] M.A. Lélías, P.J. Kooyman, L. Maríey, L. Oliviero, A. Travert, J. van Gestel, J.A.R. van Veen, F. Maugé, J. Catal. 267 (2009) 14-23.
- [155] P. Mazoyer, C. Geantet, F. Diehl, S. Lorient, M. Lacroix, Catal. Today. 130 (2008) 75-79.
- [156] L. Medici, R. Prins, J. Catal. 163 (1996) 38-49.
- [157] M.S. Thompson, USPTO. 4,574,120 (1986) .
- [158] T.E. Klimova, D. Valencia, J.A. Mendoza-Nieto, P. Hernández-Hipólito, J. Catal. 304 (2013) 29-46.
- [159] H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, H. Nie, Appl. Catal. , A. 403 (2011) 75-82.
- [160] Y. Yoshimura, T. Sato, H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, A. Nishijima, M. Higo, S. Yoshitomi, Catal. Today. 29 (1996) 221-228.
- [161] H. Zhang, H. Zhao, Y. Jiang, S. Hou, Z. Zhou, H. Wan, Inorg. Chim. Acta. 351 (2003) 311-318.
- [162] C.E. Santolalla-Vargas, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana. (2012)
<http://148.206.53.84/tesiuami/UAMI15756.pdf>
- [163] L. Peña, D. Valencia, T. Klimova, Appl. Catal. , B. 147 (2014) 879-887.
- [164] T. Fujikawa, M. Kato, H. Kimura, K. Kiriyama, M. Hashimoto, N. Nakajima, J. Jpn. Pet. Inst. 48 (2005) 106-113.
- [165] N. Rinaldi, T. Kubota, Y. Okamoto, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 10414-10424.
- [166] N. Rinaldi, T. Kubota, Y. Okamoto, Appl. Catal. , A. 374 (2010) 228-236.
- [167] T. Kubota, N. Rinaldi, K. Okumura, T. Honma, S. Hirayama, Y. Okamoto, Appl. Catal. , A. 373 (2010) 214-221.
- [168] N. Rinaldi, Usman, K. Al-Dalama, T. Kubota, Y. Okamoto, Appl. Catal. , A. 360 (2009) 130-136.
- [169] O.V. Klimov, A.V. Pashigreva, M.A. Fedotov, D.I. Kochubey, Y.A. Chesalov, G.A. Bukhtiyarova, A.S. Noskov, J. Mol. Catal. A: Chem. 322 (2010) 80-89.
- [170] A.V. Pashigreva, O.V. Klimov, G.A. Bukhtiyarova, D.I. Kochubey, I.P. Prosvirin, Y.A. Chesalov, V.I. Zai-kovskii, A.S. Noskov, Catal. Today. 150 (2010) 164-170.
- [171] Sigma-Aldrich, Aluminum-tri-sec-butoxide. 01 de Julio 2014 (2014)
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/201073>.
- [172] Sigma-Aldrich, Titanium(IV) butoxide. 02 de Julio 2014 (2014)
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/244112>.
- [173] Sigma-Aldrich, 2-Propanol. 11 de Febrero 2014 (2014)
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/278475>.
- [174] Sigma-Aldrich, Nitric acid. 20 de Agosto 2014 (2014)
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/438073>.
- [175] W. Hummel, G. Anderegg, L. Rao, Puigdomènech I., O. Tochiyama, in: F.J. Mompean, M. Illemassène, J. Perrone, OECD(Eds.), Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, NP, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands, Elsevier B.V. Amsterdam, The Netherlands, 2005, pp. 297-380. .
- [176] I. Puigdomenech, Medusa Software, Chemical Equilibrium Diagrams. 2 (2013)
<http://www.kth.se/en/che/medusa/chemeq-1.369367>.
- [177] E.H. Oelkers, H.C. Helgeson, Geochim. Cosmochim. Acta. 54 (1990) 727-38.
- [178] H.C. Helgeson, D.H. Kirkham, G.C. Flowers, Am. J. Sci. 281 (1981) 1249-516.
- [179] J.B. Condon, in: J.B. Condon(Ed.), Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption, Elsevier Science. Amsterdam, 2006, pp. 1-27. .
- [180] S. Nuñez-Correa, Tesis de Doctorado - Universidad Autónoma Metropolitana. (2010)
<http://148.206.53.84/tesiuami/201180504.pdf>.
- [181] S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova, Appl. Catal. , A. 125 (1995) 257-269.
- [182] JCPDS-ICDD, PDF-2 Database. 10-0425 (2014) .
- [183] JCPDS-ICDD, PDF-2 Database. 021-1272 (2014) .
- [184] J. Escobar, Tesis de doctorado - Universidad Autónoma Metropolitana. (2001)
<http://148.206.53.84/tesiuami/UAMI11030.pdf>.
- [185] T. López, P. Bosch, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, E. López-Salinas, M.E. Llanos, Appl. Catal. , A. 197 (2000) 107-117.
- [186] C. Boudias, D. Monceau, CarIne Crystallography 3. 1. 3.1 (1998) <http://carine.crystallography.pagespro-orange.fr/>.
- [187] J.J. Gulicovski, L.S. Čerović, S.K. Milonjić, Mater. Manuf. Processes. 23 (2008) 615-619.
- [188] M. Kosmulski, J. Colloid Interface Sci. 353 (2011) 1-15.
- [189] T. Sugimoto, X. Zhou, J. Colloid Interface Sci. 252 (2002) 347-353.
- [190] A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, Appl. Catal. , A. 328 (2007) 99-108.
- [191] C. Lepetit, M. Che, J. Mol. Catal. A: Chem. 100 (1995) 147-60.

- [192] M. Kosmulski, *Colloid Polym. Sci.* 271 (1993) 1076-1082.
- [193] R.H. French, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 477-489.
- [194] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson, J.V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3639-3646.
- [195] J.B. Torrance, *J. Solid State Chem.* 96 (1992) 59-66.
- [196] A. Gutierrez-Alejandre, J. Ramirez, G. Busca, *Catal. Lett.* 56 (1998) 29-33.
- [197] A.B.P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Michigan, 1984. .
- [198] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley-Interscience, New York, 1999. .
- [199] L. Bonneviot, O. Legendre, M. Kermarec, D. Olivier, M. Che, *J. Colloid Interface Sci.* 134 (1990) 534-547.
- [200] O.Y. Zelenin, *Russ. J. Coord. Chem.* 33 (2007) 346-350.
- [201] L. Yang, K. Xia, *Solid State Commun.* 90 (1994) 737-739.
- [202] M. Triest, G. Bussi re, H. B lisle, C. Reber, *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 670.
- [203] G. Bussi re, C. Reber, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6306-6315.
- [204] C.M. Grgicak, R.G. Green, J.B. Giorgi, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 885-897.
- [205] J.N. Diaz de Leon, Tesis de Doctorado - Universidad Aut noma Metropolitana. (2010)
<http://148.206.53.84/tesiunami/UAMI15462.pdf>.
- [206] L. Brus, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2555-2560.
- [207] A. Guevara-Lara, A. Cruz-Perez, Z. Contreras-Valdez, J. Mogica-Betancourt, A. Alvarez-Hernandez, M. Vrinat, *Catal. Today.* 149 (2010) 288-294.
- [208] J.C. Mogica-Betancourt, A. L pez-Ben tez, J.R. Montiel-L pez, L. Massin, M. Aouine, M. Vrinat, G. Berhault, A. Guevara-Lara, *J. Catal.* 313 (2014) 9-23.
- [209] F. Iova, A. Trutia, *Opt. Mater.* 13 (2000) 455-458.
- [210] J.S. Kiurski, D.Z. Obadovic, R.P. Marinkovic-Neducin, M.J. Cvetinov, *Surf. Interface Anal.* 43 (2011) 971-975.
- [211] L. Smol kov ,   Botkov , L.  apek, P. Priecl, A. Soľtysek, M. Kout, L. Mat jov , *Chin. J. Catal.* 34 (2013) 1905-1913.
- [212] P. Priecl, L.  apek, D. Kubi ka, F. Homola, P. Ry  nek, M. Pouzar, *Catal. Today.* 176 (2011) 409-412.
- [213] P. Priecl, D. Kubi ka, L.  apek, Z. Bastl, P. Ry  nek, *Appl. Catal.* , A. 397 (2011) 127-137.
- [214] M.A. Zanjanchi, A. Ebrahimian, *J. Mol. Struct.* 693 (2004) 211-216.
- [215] E. Morteza Gholizadeh, M. Ghiaci, *Catal. Lett.* 145 (2015) 679-688.
- [216] S. Murni, M. Zawawi, R. Yahya, A. Hassan, H.N.M. Ekramul-Mahmud, M. Daud, *Chem. Cent. J.* 7 (2013) 80.
- [217] Y.S. Han, J.B. Li, X.S. Ning, B. Chi, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1347-1349.
- [218] B. Lavina, G. Salviulo, A.D. Giusta, *Phys. Chem. Miner.* 29 (2002) 10-18.
- [219] V.V. Viktorov, E.A. Belaya, A.S. Serikov, *Inorg. Mater.* 48 (2012) 488-493.
- [220] J. Chance Carter, P.K. Khulbe, J. Gray, J.W. Van Zee, S. Michael Angel, *Anal. Chim. Acta.* 514 (2004) 241-245.
- [221] M.M. Ostromeckı, L.J. Burcham, I.E. Wachs, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 132 (1998) 59-71.
- [222] E.I. Ross-Medgaarden, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 15089-15099.
- [223] M.A. Vuurman, I.E. Wachs, A.M. Hirt, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 9928-9937.
- [224] T. Xiao, H. Wang, A.P.E. York, V.C. Williams, M.L.H. Green, *J. Catal.* 209 (2002) 318-330.
- [225] L.G. Woolfolk, Tesis de Maestr a, Universidad Aut noma Metropolitana. (2011)
<http://148.206.53.84/tesiunami/209382150.pdf>.
- [226] B. Scheffer, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 121 (1990) 18-30.
- [227] J.M. Rynkowski, T. Paryjczak, M. Lenik, *Appl. Catal.* , A. 106 (1993) 73-82.
- [228] C. Li, Y. Chen, *Thermochim. Acta.* 256 (1995) 457-465.
- [229] V.M. Benitez, N.S. F goli, *Catal. Commun.* 3 (2002) 487-492.
- [230] C. Kim, W.L. Yoon, I.C. Lee, S.I. Woo, *Appl. Catal.* , A. 144 (1996) 159-175.
- [231] P.J. Magnus, B. Schefer, J.A. Moulijn, *Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry.* 32 (1987) 329-333.
- [232] L. Blanchard, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Catal.* 98 (1986) 229-234.
- [233] O. Levenspiel, *The Chemical Reactor Ominbook*, Revert , Oregon, 1989. .
- [234] J. Aikaite, O. Gyliene, O. Nivinskine, *Chemija.* 14 (2003) 135-139.
- [235] S.E. Cabaniss, J.A. Leenheer, I.F. McVey, *Spectrochim. Acta, Part A.* 54 (1998) 449-458.
- [236] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B*, 6th ed., Wiley, New York, 2009. .

- [237] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 2001. .
- [238] Z. Zhou, Y. Lin, H. Zhang, G. Lin, K. Tsai, *J. Coord. Chem.* 42 (1997) 131-141.
- [239] M.J. Schmelz, I. Nakagawa, S. Mizushima, J.V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 287-290.
- [240] T.J. Strathmann, S.C.B. Myneni, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 68 (2004) 3441-3458.
- [241] E.N. Baker, H.M. Baker, B.F. Anderson, R.D. Reeves, *Inorg. Chim. Acta.* 78 (1983) 281-285.
- [242] K.D. Dobson, A.J. McQuillan, *Spectrochim. Acta, Part A.* 55A (1999) 1395-1405.
- [243] R.C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, Michigan, 1983. .
- [244] N.W. Alcock, V.M. Tracy, T.C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 2243-2246.
- [245] G. Ramis, C. Cristiani, A.S. Elmi, P. Villa, G. Busca, *J. Mol. Catal.* 61 (1990) 319-331.
- [246] S. Boujday, J. Lambert, M. Che, *ChemPhysChem.* 5 (2004) 1003-1013.
- [247] J.R. Bargar, S.N. Towle, G.E. Brown Jr., G.A. Parks, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60 (1996) 3541-3547.
- [248] D. Hanaor, M. Michelazzi, C. Leonelli, C.C. Sorrell, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 235-244.
- [249] P.C. Hidber, T.J. Graule, L.J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1857-1867.
- [250] A. Poater, L. Cavallo, *Theor. Chem. Acc.* 132 (2013) 1-13.
- [251] D. Wyrzykowski, E. Hebanowska, G. Nowak-Wiczak, M. Makowski, L. Chmurzynski, *J. Therm. Anal. Calorim.* 104 (2011) 731-735.
- [252] A.V. Pashigreva, G.A. Bukhtiyarova, O.V. Klimov, G.S. Litvak, A.S. Noskov, *Kinet. Catal.* 49 (2008) 812-820.
- [253] A.E. Cruz-Perez, *Reporte de Investigación: FONCICYT 2010 #96164, IRCE Lyon (France).* (2010) .
- [254] M. Valigi, D. Gazzoli, I. Pettiti, G. Mattei, S. Colonna, S. De Rossi, G. Ferraris, *Appl. Catal., A.* 231 (2002) 159-172.
- [255] X. Gao, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 1261-1268.
- [256] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* 15 (1966) 627-637.
- [257] J. Tauc, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 37-46.

Apéndice A

Conversión de píxeles a datos

Los datos brutos de los espectros XPS realizados por el “Service etudes et analyses de surfaces XPS-LEIS” del IRCElyon (Francia) no fueron proporcionados. Solamente se recibieron reportes técnicos con los resultados de la descomposición de los espectros. Por tanto, para verificar la calidad de la descomposición de los espectros fue necesario extraer indirectamente los datos de cada uno de los espectros a partir de las imágenes (*.png) proporcionadas en esos reportes. Para ello, se construyó un código computacional que permitió convertir los pixeles de las figuras a datos. Se utilizó MATLAB (R2015b) como plataforma. El script se muestra a continuación:

```
% CONVERSION DE PIXELES A DATOS
% Creado por:
% J. I. Esquivel-Mendoza O. Luevano-Rivas; V.A. Suarez-Toriello

clc;
clear
close all;

% Aquí poner el nombre del archivo
imafile= 'clean_NiWAT.png';
Ima=(imread(imafile,'PNG'));

info=imfinfo(imafile);
w = info.Width;
h = info.Height;

imshow(Ima)
ceros=Ima*0;

for i=1:3
    ImaTmp=Ima(:, :, i);
    ImaTmp(ImaTmp>0)=1;
    ImaTmp=~ImaTmp;
    ceros(:, :, i)=ImaTmp;
end

cerosAND=ceros(:, :, 1)&ceros(:, :, 2)&ceros(:, :, 3);
imshow(cerosAND);
figure

SE = strel('square', 3);
BWdilatada=imdilate(cerosAND, SE);

SE = strel('square', 1);
BWeros=imerode(cerosAND, SE);
% BWeros=flipud(BWeros);
imshow(BWeros)
Grafvector=zeros(1, w);
for i=1:w
    for j=1:h
        if(BWeros(j, i)==1)
            Grafvector(i)=j;
            break;
        end
    end
end
end
Grafvector=Grafvector*-1;
plot(Grafvector);
```

```

figure
mins=min(Grafvector);
Grafvector=Grafvector-mins;
maxs=max(Grafvector);
% Aquí poner el máximo en Y
maxY=48;

% Aquí poner el máximo en X
maxX=25;

% Aquí poner el min en X
minX=44;

t=linspace(minX,maxX,w);
Grafvector=(Grafvector*maxY)/maxs;
plot(t,Grafvector);

```

Como puede observarse en la Fig. A.1, el espectro XPS bruto se representa por pixeles color negro (RGB= [0 0 0]). Por tanto, el script permite discriminar pixeles que no cumplan con esta condición de color, identificar su posición y transformarla en una representación de ejes coordenados originales (Binding Energy vs Intensity).

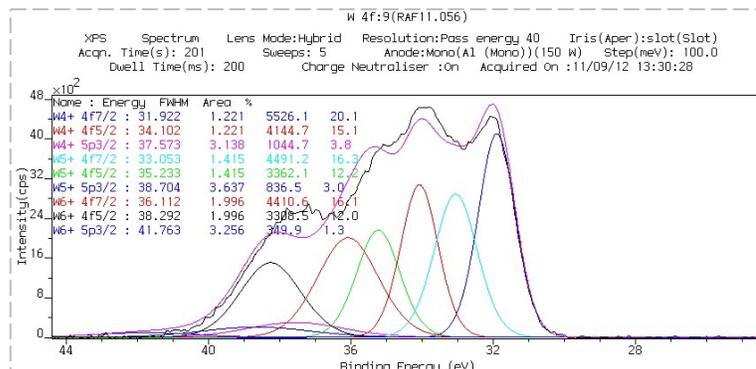


Fig. A.1 Imagen original de la descomposición del espectro XPS (Tamaño original: 847 x 407 pixeles). Representativa de la señal W4f del catalizador sulfurado Ni/W/AT.

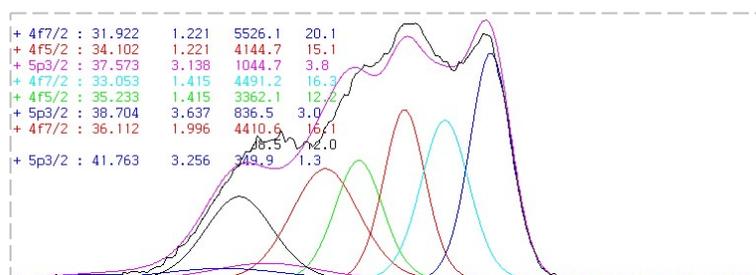


Fig. A.2 Imagen recortada del espectro XPS original. Tamaño de la imagen: 761 x 269 pixeles, equivalente a: x= Binding Energy (eV)= 44-25; y= Intensity (cps)= 0-44.

Previo al cómputo de la imagen, la figura original (Fig. A.1) debe recortarse al margen de los ejes coordenados y los pixeles de color negro que no correspondan al espectro y se ubiquen por encima de este deben ser eliminados manualmente (Fig. A.2). Los valores mínimo y máximo de los ejes coordena-

dos en la figura recortada deben incorporarse manualmente al script. Como resultado del cómputo de la imagen se obtiene una matriz de coordenadas $[x,y]=[Binding\ Energy\ (eV),\ Intensity\ (cps)]$ (representado en la Fig. A.3).

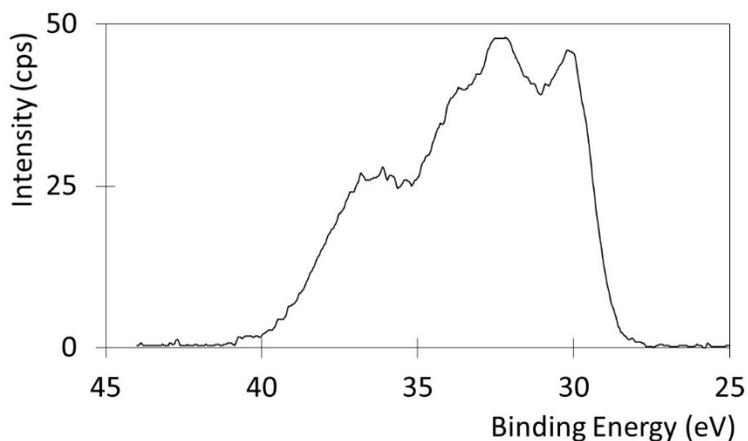


Fig. A.3 Espectro XPS recuperado a partir del cómputo de la imagen

La descomposición de los espectros XPS se realizó mediante el software XPSPEAK versión 4.0 (detalles en Apéndice C). Para ello, fue necesario crear un archivo en formato ASCII con datos separados por comas (*.csv).

Apéndice B

Descomposición de espectros XPS

Los espectros XPS fueron analizados mediante el software XPSPEAK versión 4.0. Los datos brutos de los espectros XPS se extrajeron indirectamente de las imágenes proporcionadas en los reportes técnicos (ver detalles en Apéndice B). La descomposición de los espectros de la línea de emisión W4f consideró las señales de los electrones en los niveles W4f_{7/2}, W4f_{5/2} relacionados con estados de oxidación W⁴⁺, W⁵⁺ y W⁶⁺. Dado que las señales W5p_{3/2} se traslapan con estas señales, estas fueron tomadas en cuenta en la descomposición de los espectros. Los valores de energía de ligadura (EB) y demás parámetros utilizados en la descomposición de los espectros W4f se detallan en la [Tabla B.1](#).

Tabla B-1 Parámetros de ajuste para la descomposición del espectros XPS W4f de catalizadores sulfurados Ni/W soportados

Estado de oxidación	Emisión	Energía de ligadura (± 0.2 eV)	Relación de área	FWHM ^a (± 0.2 eV)
W ⁴⁺	W4f _{7/2}	A= 32.2	(B)	(C)
	W4f _{5/2}	A + 2.2= 34.4	B*0.75	1.24
	W5p _{3/2}	A + 5.8= 38.0	B*0.07	1.80
W ⁵⁺	W4f _{7/2}	C= 33.5	D	1.47
	W4f _{5/2}	C + 2.2= 35.7	D*0.75	1.47
	W5p _{3/2}	C + 5.8= 39.3	F*0.07	1.82
W ⁶⁺	W4f _{7/2}	E= 35.5	F	2.70
	W4f _{5/2}	E + 2.2= 37.7	F*0.75	2.70
	W5p _{3/2}	E + 5.8= 41.3	F*0.07	3.99

^a Por sus siglas en inglés: Full width at half maximum (ancho a media altura)

Tabla B-2 Parámetros de ajuste para la descomposición del espectros XPS Ni2p de catalizadores sulfurados Ni/W soportados

Emisión	Energía de ligadura (± 0 . eV)	Relación de área	FWHM ^a
NiO _x	alto BE	A= 855.6	(B)
	bajo BE	A + 2.8	B*0.22
	Satélite 1	A + 6.2	B*0.67
	Satélite 2	A + 10.1	B*0.11
NiS	D= 852.3	(E)	F= 2.0
	Satélite 1	D + 2.1	E*0.60
	Satélite 2	D + 6.2	E*0.19
NiWS	G= 853.9	(H)	I= 1.9
	Satélite 1	G + 2.8	H*0.18
	Satélite 2	G + 7.3	H*0.26

^a Por sus siglas en inglés: Full width at half maximum (ancho a media altura)

La descomposición de los espectros de la línea de emisión Ni2p consideró las señales de los electrones en el nivel Ni2p_{3/2} relacionadas con especies Ni²⁺ en forma de NiO_x, NiS y la especie mixta NiWS.

En este caso, los valores de energía de ligadura (EB) y demás parámetros utilizados en la descomposición de espectros Ni2p_{3/2} se resumen en la [Tabla B.2](#).

Apéndice C

Propiedades del gasóleo OPE-1528-49954

La [Tabla C.1](#) resume las propiedades del gasóleo OPE-1528-49954 utilizado para la evaluación catalítica, mientras que la [Tabla C.2](#) presenta la composición de moléculas azufradas. Esta información fue reportada previamente en [\[205\]](#).

[Tabla C-1](#) Propiedades del gasóleo OPE-1528-49954.

Propiedad	Unidades	Magnitud
Azufre por XRF	ppm	9239
Volumen másico @ 15°C	g·mL ⁻¹	0.8434
Color ASTM D1500	-	0.5
Nitrógeno básico UOP 269	ppm	37
Nitrógeno total por quimioluminiscencia	ppm	106
Destilación ASTM D86 Temperatura @ IBP	°C	188.7
@ 5% vol	°C	231.5
@ 10% vol	°C	243
@ 20% vol	°C	256.9
@ 30% vol	°C	266.5
@ 40% vol	°C	276
@ 50% vol	°C	286.1
@ 60% vol	°C	297.3
@ 70% vol	°C	210.8
@ 80% vol	°C	327.8
@ 90% vol	°C	350.5
@ 95% vol	°C	367.2
Temperatura @ FBP	°C	371.6
% Recuperado @ 250°C	-	14.6
% Recuperado @ 350°C	-	89.8
Recuperado % vol	% vol	97.6
Residuo % vol	% vol	2.4
Perdida % vol	% vol	0
ASTM D5950 (rep. D97)	°C	-6
Filtro de enfriamiento IP 309	°C	-4
Viscosidad cinemática ASTM D445 @ 20°C	mm ² ·s ⁻¹	5.793
Viscosidad cinemática ASTM D445 @ 40°C	mm ² ·s ⁻¹	3.486
Bromina Indexada ASTM D 1492	mg _{Br} por cada100g	1747
Cetano Indexado ASTM D 4737	-	55.5
Cetano Indexado ASTM D 976	-	53.13
Aromáticos HPLC IP391 Mono	% wt	16.5
Aromáticos HPLC IP391 Di	% wt	8.7
Aromáticos HPLC IP391 Tri	% wt	1.4
Aromáticos HPLC IP391 Total	% wt	26.6
Hidrogeno por MINISPEC	% wt	13.6

Tabla C.2 Composición (ppm de azufre) de moléculas azufradas

Propiedad	Concentración de azufre
Alquil-benzotiofenos	
BT ^a	36
C1-BT	156
C2-BT	420
C3-BT	995
C4-BT	832
C5-BT	895
C6-BT	680
C7+C8 BT	218
Alquil-dibenzotiofenos	
DBT ^b	194
C1-DBT (sin 4-MDBT ^c)	547
4-MDBT	242
C2-DBT (sin 4,6DMDBT ^d)	1033
4,6-DMDBT	143
C3-DBT	852
C4-DBT	622

^a Benzotiofenos. Incluye compuestos azufrados de menor peso molecular.

^b Dibenzotiofenos.

^c 4-metildibenzotiofeno.

^d 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Apéndice D

Determinación de energía de borde de especies WO_x en materiales W/Al_2O_3 y W/AT

La Fig. D.1 y D.2 muestran los espectros de RD UV-vis de la serie de catalizadores W/Al_2O_3 calcinados a (400 °C) y no calcinados (120 °C), respectivamente. En ambos casos, la comparación del espectro de Al_2O_3 [Fig. D.1(a) y D.2(a)] con el resto de los espectros W/Al_2O_3 muestra que la incorporación de tungsteno modifica significativamente el espectro. La banda de absorción ubicada entre 200-400 nm es atribuida a la transferencia de carga $O^{2+} \rightarrow W^{6+}$ entre enlaces W–O–W de estructuras poliméricas [102,196]. En específico, la región comprendida entre 200-260 nm se relaciona con la presencia de especies WO_x de coordinación tetraédrica (W^{Th}), mientras que especies WO_x de coordinación octaédrica (W^{Oh}) presentan bandas entre 280-400 nm [138,196,205]. En el caso de los catalizadores W/Al_2O_3 calcinados con baja carga de tungsteno ($\leq 15\%W$), no se observan cambios significativos en su espectro. En tanto, incrementos por encima del 15 %W ocasionó el incremento progresivo de la intensidad de la banda y el corrimiento de su borde hacia mayores longitudes de onda. Tal comportamiento sugeriría el incremento en la fracción de especies W^{Oh} . En el caso de los materiales W/Al_2O_3 secos, los incrementos en intensidad y corrimientos del borde de absorción resultaron ser más prolongados y ocurrieron desde bajas concentraciones de tungsteno. En consecuencia a lo anterior, el proceso de secado induciría a la formación de mayor cantidad de especies W^{Oh} en comparación con la calcinación.

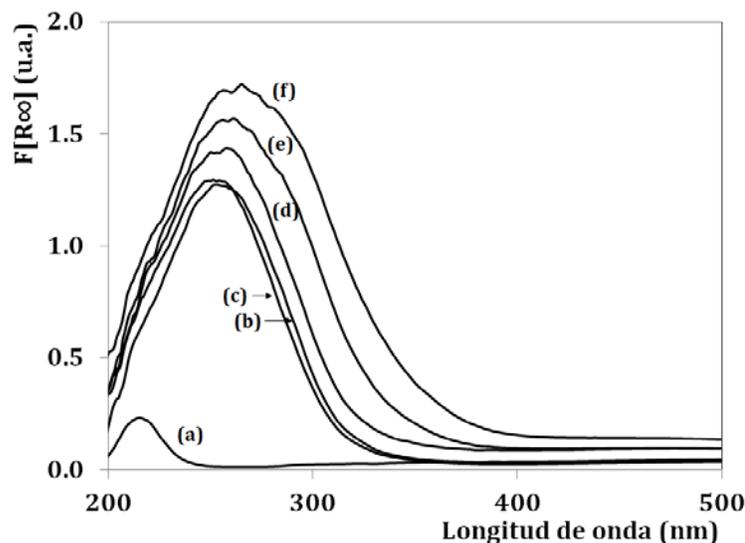


Fig. D.1 Espectros DR UV-Vis de materiales W/Al_2O_3 calcinados a 400 °C con distintos porcentajes en peso de W: (a) Al_2O_3 , (b) 10 %W/ Al_2O_3 , (c) 10 %W/ Al_2O_3 , (d) 20 %W/ Al_2O_3 , (e) 25 %W/ Al_2O_3 , y (f) 30 %W/ Al_2O_3 .

Los espectros correspondientes a los materiales calcinados y no calcinados del sistema W/AT se muestran en las Fig. D.3 y D.4, respectivamente. En contraste con los materiales soportados en Al_2O_3 , el soporte AT presenta una banda de absorción intensa y ancha que se traslapa con bandas de absorción de tungsteno dentro de la región que comprende 200-330 nm. Por tanto, la identificación de cambios atribuidos a la presencia de tungsteno no fue posible en esta región. No

obstante, por encima de 330 nm se resuelven corrimientos del borde de absorción que acompañan al incremento en la concentración de tungsteno. En este caso y al igual que los materiales W/Al₂O₃, tales corrimientos indicaría el aumento en la concentración de especies W^{0h}. No obstante, en este caso los mayores corrimientos fueron producidos por la calcinación. Tal comportamiento es contrario al observado en materiales soportados en Al₂O₃.

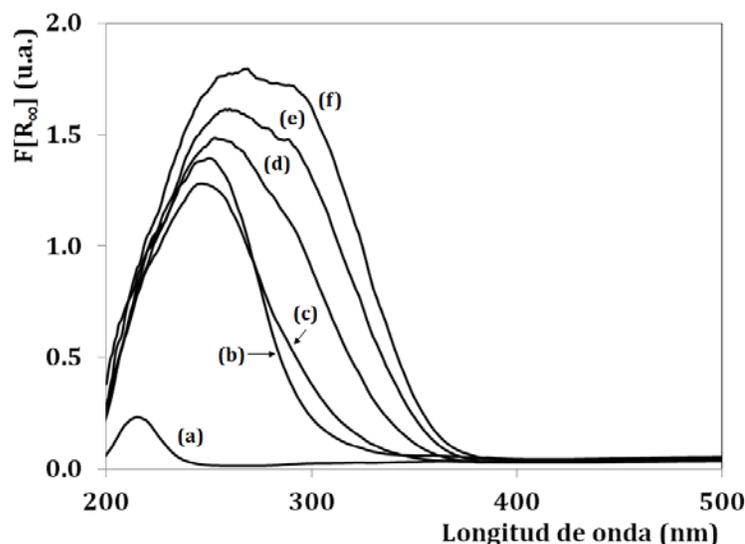


Fig. D.2 Espectros DR UV-Vis de materiales W/Al₂O₃ secados a 120 °C con distintos porcentajes en peso de W: (a) Al₂O₃, (b) 10 %W/Al₂O₃, (c) 10 %W/Al₂O₃, (d) 20 %W/Al₂O₃, (e) 25 %W/Al₂O₃, y (f) 30 %W/Al₂O₃.

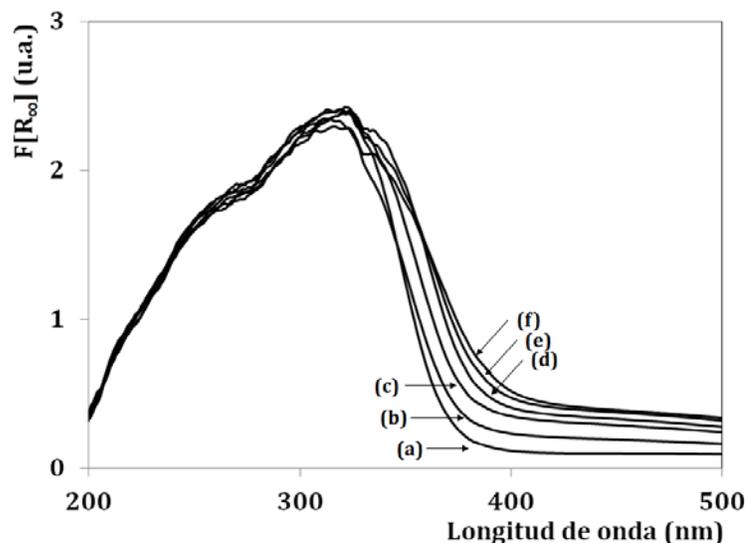


Fig. D.3 Espectros DR UV-Vis de materiales W/AT calcinados a 400 °C con distintos porcentajes en peso de W: (a) AT, (b) 10 %W/Al₂O₃, (c) 10 %W/ AT, (d) 20 %W/ AT, (e) 25 %W/ AT, y (f) 30 %W/ AT.

En conjunto, estos corrimientos también se relacionarían con la disminución en la energía de borde asociada a especies W^{0h}. En particular, se reconoce ampliamente que la energía de borde respectiva a especies WO_x está estrechamente influenciada por el tamaño de estas especies

[138,139,206]. Por tanto, sería posible obtener información indirecta de su dispersión de especies WO_x en la superficie. En este sentido, un decremento en los valores de la energía de borde implicaría el incremento del tamaño de las especies WO_x . La determinación de la energía de borde se realizó a partir del Diagrama Tauc, obtenido a partir de la transformación de los espectros DR UV-vis mediante la función modificada de Kubelka-Munk [138,254-257]. Las Fig. D.5-D.8 muestran los Diagramas Tauc utilizados para la estimación de la energía de borde de las especies WO_x en los materiales W/Al_2O_3 y W/AT calcinados y no calcinados. A partir de estos valores, se creó la Fig. 3.14.

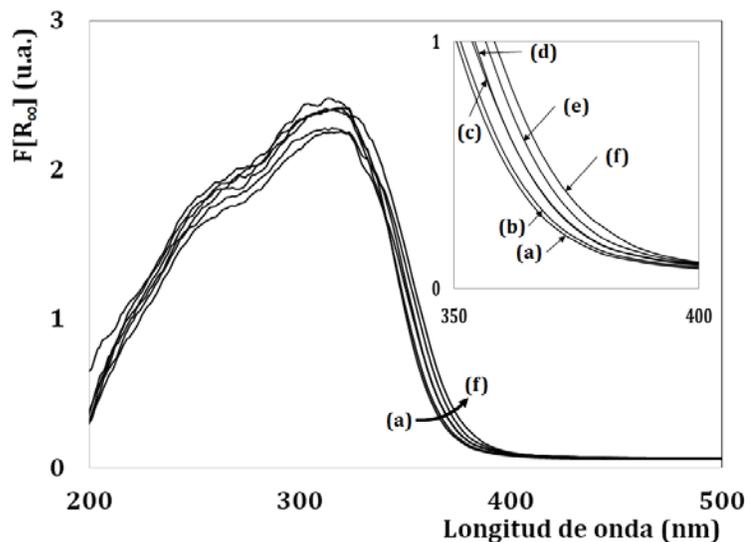


Fig. D.4 Espectros DR UV-Vis de materiales W/AT secados a $120\text{ }^\circ\text{C}$ con distintos porcentajes en peso de W : (a) Al_2O_3 , (b) $10\text{ }\%W/Al_2O_3$, (c) $10\text{ }\%W/Al_2O_3$, (d) $20\text{ }\%W/Al_2O_3$, (e) $25\text{ }\%W/Al_2O_3$, y (f) $30\text{ }\%W/Al_2O_3$.

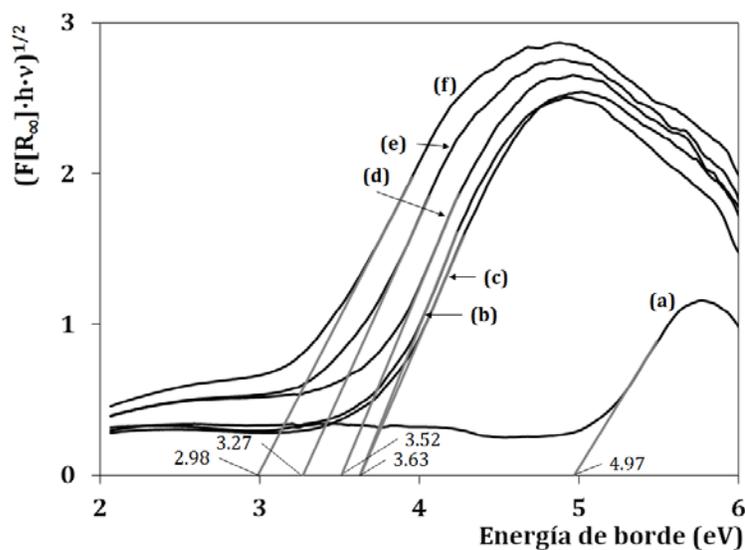


Fig. D.5 Diagrama Tauc para los espectros de los catalizadores W/Al_2O_3 calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ con distinta carga de tungsteno: (a) Al_2O_3 , (b) $10\text{ }\%W/Al_2O_3$, (c) $10\text{ }\%W/Al_2O_3$, (d) $20\text{ }\%W/Al_2O_3$, (e) $25\text{ }\%W/Al_2O_3$, y (f) $30\text{ }\%W/Al_2O_3$.

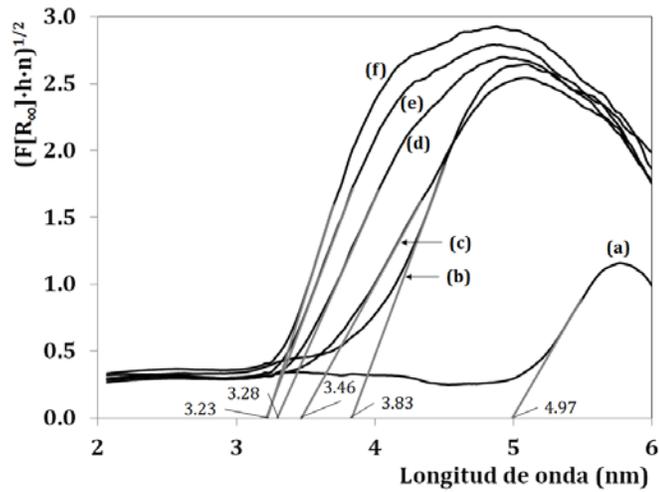


Fig. D.6 Diagrama Tauc para los espectros de los catalizadores W/Al₂O₃ no calcinados (120 °C) con distinta carga de tungsteno: (a) Al₂O₃, (b) 10 %W/Al₂O₃, (c) 10 %W/Al₂O₃, (d) 20 %W/Al₂O₃, (e) 25 %W/Al₂O₃, y (f) 30 %W/Al₂O₃.

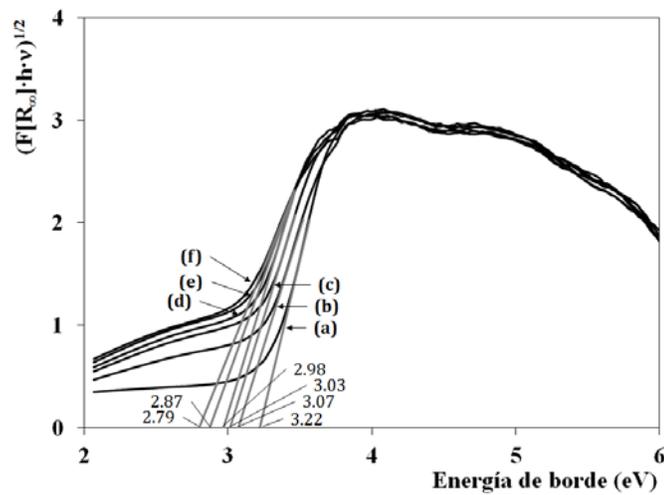


Fig. D.7 Diagrama Tauc para los espectros de los catalizadores W/AT calcinados a 400 °C con distinta carga de tungsteno: (a) Al₂O₃, (b) 10 %W/Al₂O₃, (c) 10 %W/Al₂O₃, (d) 20 %W/Al₂O₃, (e) 25 %W/Al₂O₃, y (f) 30 %W/Al₂O₃.

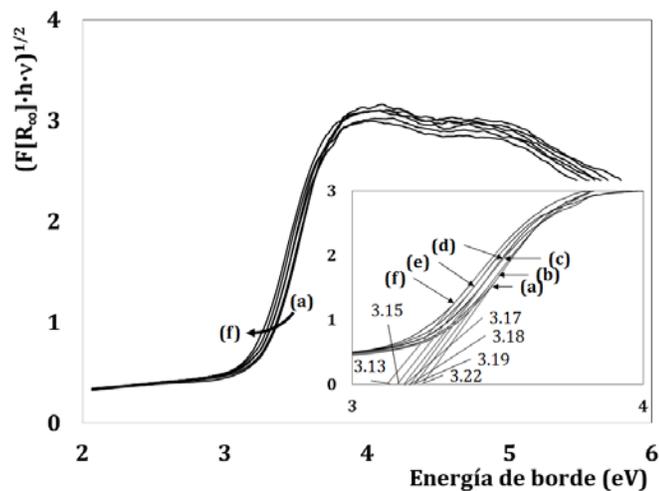


Fig. D.8 Diagrama Tauc para los espectros de los catalizadores W/AT no calcinados (120 °C) con distinta carga de tungsteno: (a) Al₂O₃, (b) 10 %W/Al₂O₃, (c) 10 %W/Al₂O₃, (d) 20 %W/Al₂O₃, (e) 25 %W/Al₂O₃, y (f) 30 %W/Al₂O₃.