



**UNIVERSIDAD MICHOCANA DE SAN NICOLÁS
DE HIDALGO**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICO BIOLÓGICAS

“PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS”

**“Hidroxidesoxigenación del fenol con catalizadores de sulfuros
trimetálicos”**

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

Q.F.B. Santiago José Guevara Martínez

ASESOR:

D.C. Manuel Arroyo Albiter

COASESOR:

D.C. José Luis Rico Cerda



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
QUÍMICO-BIOLÓGICAS
UMSNH

MORELIA, MICH. Agosto del 2016

DEDICATORIA

La noción de este proyecto está dedicada a mis padres, pilares fundamentales en mi vida, de quienes tengo su entera confianza en cada reto que se me ha presentado, y en cada meta que me he propuesto, su tenacidad y lucha insaciable han hecho de ellos el gran ejemplo a seguir.

A mi flaquita por sus palabras de aliento, su apoyo incondicional, por cambiar mi vida y llenarla de felicidad, por impulsarme a seguir adelante y por estar a mi lado en todo momento. ¡TE AMO!

Un agradecimiento muy especial a:

A dios por permitirme culminar esta etapa académica en mi vida ya que ha estado conmigo en cada paso que doy, cuidándome y dándome fortaleza para continuar.

A mi director de tesis el D. C. Manuel Arroyo Albiter, por haberme aceptado en su equipo de trabajo y por darme la oportunidad de realizar este proyecto, que indudablemente ha marcado mi formación académica, y por su paciencia, consejos y asesorías a lo largo de mi estancia. Muchísimas gracias por todo su apoyo durante estos dos años.

Al D. C. José Luis Rico Cerda, por su colaboración y aportaciones, y por su apoyo que siempre recibí en el desarrollo de dicho proyecto.

A mis revisores de tesis:

A la Dra. C. Rosa Elva del Río Torres, al D. C. Luis Chacón García y al D. C. Rafael Herrera Bucio, gracias por su disponibilidad y aportaciones al desarrollo de este proyecto, así como por cada opinión y sugerencia y sobre todo por compartir conmigo sus conocimientos.

Agradecimientos Especiales

Agradezco a mi familia en especial a mis padres por darme la vida, creer en mí y apoyarme incondicionalmente en cada una de mis decisiones, por su amor, su confianza y cariño, a mi padre por su mano dura en sus enseñanzas, por sus consejos y regaños MIL GRACIAS, a mi madre por su cariño y comprensión y sobre todo por estar ahí en cada momento.

A mis compañeros de laboratorio Francisco y Denis, así como amigos en general, agradezco su amistad y compañía en esta etapa de mi vida. Quisiera agradecer también al Dr. Ignacio G. Becerril Juárez, por su gran amistad que me brindo durante mi estancia en San Luis Potosí, y por su gran apoyo en la interpretación de mis resultados en mi proyecto.

Un agradecimiento especial al Dr. Miguel Avalos Borja, por el apoyo incondicional durante el desarrollo de la estancia y por sus asesorías en el análisis de los resultados obtenidos de cada uno de mis materiales.

A los técnicos del LINAN; M. en C. Ana Iris Peña Maldonado, por su gran apoyo en el equipo de microscopia de SEM, a la M. en C. Beatriz Adriana Rivero Escoto, por sus asesorías en los equipos de DRX y Raman, al Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra por su apoyo en el equipo de TEM, al Dr. Vicente Rodriguez Gonzales por la facilidad prestada con el equipo de BET y ATR y al Dr. Ignacio Becerril Juárez, por el apoyo prestado durante la estancia.



Un agradecimiento a la coordinación de la investigación científica de la UMSNH, por permitir la realización de este proyecto de investigación.



Un agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) que a través de la beca numero **295638** permitió mi estancia y realización de este proyecto de investigación.



Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. (IPICyT) y Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por las facilidades prestadas en instalaciones, equipos e infraestructura para la caracterización y análisis de los materiales, así como para el desarrollo de esta investigación.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
Índice de Tablas	iii
Índice de Figuras	iv
Índice de Esquemas	vi
Resumen.	vii
Abstract.	viii
Lista de abreviaturas.	ix
Capítulo I. Introducción.	1
1. Introducción.	2
Capítulo 2. Marco teórico.	5
2. Antecedentes.	6
2.1. Aspectos generales de la catálisis.	6
2.2. Características deseables del catalizador.	7
2.3. Componentes de un catalizador.	7
2.4. Procesos de Hidrotratamiento (HDT).	8
2.5. Nuevas fuentes de combustibles renovables.	8
2.6. HDO del Fenol.	9
2.7. Nuevos catalizadores para la HDO.	10
2.8. Estructura y comportamiento de los sulfuros de Mo y W.	14
2.9. Materiales mesoporosos como soportes catalíticos.	15
2.10. Método Sol-Gel.	16
2.11. Activación de los catalizadores.	18
2.12. Catalizadores convencionales.	19
2.13. Catalizador NiMoW másico (Nébula).	20
Justificación	21
Hipótesis	22
Objetivos	23
Capítulo 3. Metodología.	24

3. Metodología experimental.	25
3.1. Síntesis de los catalizadores	25
3.1.1. Síntesis de las tiosales de Molibdeno y Tungsteno.	26
3.1.2. Síntesis de Tiotungstato de Amonio (TTA).	26
3.1.3. Síntesis de Tiomolibdato de Amonio (TMA).	26
3.2. Síntesis de óxido de aluminio (Alúmina).	27
3.3. Preparación del catalizador por co-impregnación.	30
3.4. Activación de los catalizadores.	30
3.5. Caracterización de los materiales.	31
3.5.1. Difracción de rayos-X (DRX).	31
3.5.2. Fisisorción de Nitrógeno método BET.	32
3.5.3. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (IR-TF).	33
3.5.4. Espectroscopía Raman.	33
3.5.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	34
3.5.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	35
3.6. Evaluación de la actividad catalítica.	35
Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados.	37
4. Síntesis de los catalizadores	38
4.1. Síntesis de las tiosales de Molibdeno y Tungsteno.	38
4.1.1. Síntesis de Tiotungstato de Amonio (TTA).	38
4.1.2. Síntesis de Tiomolibdato de Amonio (TMA).	38
4.1.3. Síntesis de óxido de aluminio (Alúmina).	39
4.2. Difracción de rayos-X (DRX).	39
4.3. Fisisorción de Nitrógeno método BET.	41
4.4. Espectroscopía IR.	46
4.5. Espectroscopía Raman.	47
4.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	48
4.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	58
4.8. Análisis de la actividad catalítica.	59
Conclusiones.	64
Perspectivas.	65
Referencias.	66
Apéndice A. Equipo para la evaluación catalítica.	72
A.1. Reactor por lotes.	73
A.2. Cromatografía de gases (CG).	78

Apéndice B. Técnicas de caracterización de los materiales.	80
B.1. Difracción de rayos X (DRX).	81
B.1.1. Preparación de la muestra.	83
B.1.2. Colocación de la muestra.	83
B.1.3. Interpretación de los diagramas de difracción.	83
B.2. Fisisorción de nitrógeno (método BET).	84
B.2.1. Isotermas.	85
B.2.2. Determinación de la superficie específica (Modelo BET).	87
B.2.3. Ciclo de histéresis.	88
B.3. Espectroscopia infrarroja.	91
B.3.1. Conceptos generales.	91
B.3.2. Espectrofotómetro con transformada de Fourier.	92
B.4. Espectroscopía Raman.	93
B.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	94
B.5.1. Conceptos generales.	95
B.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	96
B.6.1. Amplificaciones (aumentos).	97
B.6.2. Iluminación y poder de resolución en TEM.	97
B.6.3. Preparación de muestras de materiales en polvo para TEM.	98
Apéndice C. Estandarización de los productos de reacción de la HDO del fenol.	99
C.1. Muestras de referencia o patrones.	100
C.2. Cromatogramas de Patrones de referencia.	101

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Productos de reacción de la HDO del fenol, y tiempos de retención en el cromatógrafo de gases; columna capilar HP-Ultra 2.	60
Tabla B.1. Clasificación de poros de la IUPAC (Norma ISO 15901-2) [98].	87
Tabla B.2. Intervalos de las regiones de IR.	
Tabla C.1. Registro de los tiempos de retención y características de cada uno de los productos de reacción.	101
Tabla C.2. Análisis y preparación de diluciones.	102

ÍNDICE DE FIGURAS.

	Pág.	
Figura 2.1.	Mecanismo de reacción propuesto para la óxido-catálisis.	11
Figura 2.2.	Mecanismos de la reacción para los catalizadores de metal reducidos.	12
Figura 2.3.	Mecanismo de reacción propuesto para HDO de fenol en un catalizador de níquel óxido-soporte (Ni/ZrO ₂).	13
Figura 2.4.	Modelo arista-borde propuesto para un monocristal de MoS ₂	15
Figura 3.1.	Esquema general de la metodología del proyecto.	25
Figura 3.2.	Difractómetro de Rayos X Rigaku SmartLab	32
Figura 3.3.	Equipo de Fisisorción de Nitrógeno NOVA 3200e.	32
Figura 3.4.	Espectrómetro de Infrarrojo Shimadzu IR Trace-100	33
Figura 3.5.	Espectrómetro Micro Raman RENISHAW inVia Raman Microsorf	33
Figura 3.6.	Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANTA-250.	34
Figura 3.7.	Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANTA-200.	34
Figura 3.8.	Microscopio Electrónico de Transmisión FEI F30.	35
Figura 3.9.	Reactor batch de alta presión PARR, modelo 4842.	36
Figura 3.10.	Cromatógrafo de Gases HP, modelo 4890.	36
Figura 4.1.	Cristales de tiotungstato de amonio (TTA).	38
Figura 4.2.	Cristales de tiomolibdato de amonio (TMA).	38
Figura 4.3.	Patrón de difracción del soporte Al ₂ O ₃ sintetizado por el método de <i>sol-gel</i> .	40
Figura 4.4.	Patrón de difracción del catalizador sulfurado NiMoW/Al ₂ O ₃ .	40
Figura 4.5.	Cartas cristalográficas de los MoS ₂ y WS ₂ que se encuentran presentes en el catalizador sulfurado NiMoW/Al ₂ O ₃ .	41
Figura 4.6.	Distribución de diámetro de poro del soporte de óxido de aluminio Al ₂ O ₃ sintetizado por el método sol-gel.	42
Figura 4.7.	Distribución de diámetro de poro del catalizador NiMoW/Al ₂ O ₃ sulfurado, sintetizado por co-impregnación, antes y después de reacción.	43
Figura 4.8.	Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del soporte Al ₂ O ₃ sintetizado por el método sol-gel.	44
Figura 4.9.	Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador sulfurado NiMoW/Al ₂ O ₃ antes y después de la HDO del fenol.	44
Figura 4.10.	Área superficial específica del soporte Al ₂ O ₃ y el catalizador sulfurado NiMoW/Al ₂ O ₃ antes y después de la HDO del fenol.	45
Figura 4.11.	Espectros de IR del catalizador NiMoW/Al ₂ O ₃ sintetizado por co-impregnación.	46

Figura 4.12.	Espectro de Raman del catalizador NiMoW/Al ₂ O ₃ sintetizado por co-impregnación en estado oxido.	48
Figura 4.13.	Micrografías de SEM, de los cristales de Tiotungstato de amonio (TWA). En la izquierda a una magnificación de 50x, y en la derecha a una magnificación de 100x.	49
Figura 4.14.	Espectro de EDS de los cristales de TWA, en la figura de la derecha se observa la zona de donde fue tomado el EDS, a una magnificación de 500x.	49
Figura 4.15.	Micrografías de SEM, de los cristales de tiomolibdato de amonio (TMA). En la izquierda a una magnificación de 100x, y en la derecha a una magnificación de 250x.	50
Figura 4.16.	Espectro de EDS de los cristales de TMA, en la figura de la derecha se observa la zona de donde fue tomado el EDS, a una magnificación de 500x.	51
Figura 4.17.	Micrografías de SEM del Al ₂ O ₃ . Izquierda a 15000x y derecha a 30000x.	51
Figura 4.18.	Espectro de EDS del soporte oxido de aluminio, la figura de la derecha muestra la zona de donde se tomó el EDS, a una magnificación de 8000x.	52
Figura 4.19.	Alúmina impregnada con los metales antes de la activación.	53
Figura 4.20.	Espectro de EDS del catalizador NiMoW/Al ₂ O ₃ antes de reacción, a una magnificación de 1000x.	53
Figura 4.21.	Catalizador NiMoW/Alúmina. En la izquierda antes de reacción y en la derecha después de reacción de HDO del fenol.	54
Figura 4.22.	Mapeo realizado del EDS del catalizador NiMoW/Al ₂ O ₃ antes de reacción, a una magnificación de 1000x.	55
Figura 4.23.	Espectro de EDS del catalizador NiMoW/Alúmina después de reacción, a una magnificación de 1000x.	56
Figura 4.24.	Mapeo realizado del EDS del catalizador NiMoW/Alúmina después de reacción, a una magnificación de 1000x.	57
Figura 4.25.	Micrografías de TEM-AR del catalizador sulfurado NiMoW/Alúmina, A) vista a 10 nm y B) vista a 2 nm.	58
Figura 4.26.	Perfil de intensidades de las especies activas del catalizador sulfurado NiMoW/Al ₂ O ₃ .	59
Figura 4.27.	Cromatograma de la HDO del fenol con el catalizador NiMoW/Al ₂ O ₃ a un tiempo de reacción de 0.5 h.	60
Figura 4.28.	Cromatogramas de la HDO del fenol con el catalizador NiMoW/Al ₂ O ₃ .	61
Figura 4.29.	Conversión total de la HDO del fenol con el catalizador NiMoW/Al ₂ O ₃ .	62

Figura B.1.	Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material	82
Figura B.2.	Esquema de un análisis por fisisorción de Nitrógeno [97].	84
Figura B.3.	Tipos de las isoterms de adsorción.	86
Figura B.4.	Capilar de diámetro variable.	88
Figura B.5.	Tipos de ciclos de histéresis.	90
Figura B.6.	Tipos de histéresis propuestas por de Boer.	91
Figura B.7.	Diagrama de un espectrofotómetro por transformada de Fourier.	93
Figura B.8.	Esquema de un microscopio electrónico de barrido.	95
Figura C.1.	Cromatograma Decalina pura, columna capilar HP-Ultra 2.	102
Figura C.2.	Cromatograma de estándar Metilciclopentano, columna capilar HP-Ultra 2.	103
Figura C.3.	Cromatograma de estándar Benceno, columna capilar HP-Ultra 2.	103
Figura C.4.	Cromatograma de estándar Ciclohexano, columna capilar HP-Ultra 2.	104
Figura C.5.	Cromatograma de estándar Ciclohexeno, columna capilar HP-Ultra 2.	104
Figura C.6.	Cromatograma de estándar Ciclohexanona, columna capilar HP-Ultra 2.	105
Figura C.7.	Cromatograma de estándar Ciclohexanol, columna capilar HP-Ultra 2.	105
Figura C.8.	Cromatograma de estándar Fenol (molécula de estudio), columna capilar HP-Ultra 2.	106

INDICE DE ESQUEMAS

	Pág.	
Esquema 2.1.	Reacción general de la HDO fenol.	11
Esquema 1.	Proceso de <i>Sol-Gel</i> .	18
Esquema 3.1.	Síntesis de las tiosales de molibdeno y tungsteno.	26
Esquema 3.2.	Etapas para la síntesis del soporte Al ₂ O ₃ .	29
Esquema 3.3.	Calcinación del soporte.	29
Esquema 3.4.	Síntesis de los catalizadores por co-impregnación	30
Esquema 3.5.	Activación de los catalizadores.	31
Esquema A.1.	Balance de materia del componente A.	73
Esquema A.2.	Sistema de tres fases de reacción, reactor por lotes.	74

Resumen

En los últimos años, el encarecimiento de los recursos energéticos y el problema del cambio climático, han dado lugar a la búsqueda de fuentes de energía alternativas a las utilizadas tradicionalmente, esto ha dado pauta al estudio de la hidrodesoxigenación (HDO) de moléculas oxigenadas, para producir derivados hidrocarbonados con un alto nivel calorífico que nos puedan proporcionar una energía útil.

La HDO de la molécula del fenol como compuesto modelo, se llevó a cabo utilizando un catalizador trimetálico NiMoW/Al₂O₃ con el objetivo de evaluar y caracterizar nuevas rutas alternativas para producir bio-combustibles, en vista del inminente agotamiento de combustibles fósiles. La HDO procede por dos vías: La hidrogenación del anillo aromático, seguido de la escisión del enlace Csp³-O (vía HYD, hidrogenación) y la escisión directa del enlace Csp²-O (vía DDO), donde se obtiene el benceno. Ambas rutas se llevan a cabo simultáneamente donde la vía de HYD es la que predomina en la reacción, obteniendo como productos finales el ciclohexano, ciclohexeno, y metilciclopentano, también se lograron identificar la ciclohexanona y el ciclohexanol, en el seno de la reacción. El catalizador presenta una actividad catalítica del 92 % de conversión, lo cual corrobora los resultados obtenidos en la caracterización del material por las técnicas de BET, DRX, SEM y TEM, los cuales nos permiten racionalizar las tendencias observadas experimentalmente con la actividad catalítica. En base a los resultados de BET, se obtuvieron materiales mesoporosos característica importante para evitar problemas difusionales durante la reacción de HDO debido a que los poros son de mayor tamaño respecto a la molécula del fenol y a los productos de reacción. Los sulfuros metálicos se encuentran dispersos uniformemente en el catalizador, reflejo de ello es la estructura pobremente cristalina mostrada en los patrones de difracción de rayo X y la baja intensidad en el espectro Raman. Los catalizadores mostraron propiedades texturales deseables (área superficial, distribución y tamaño de poro) para la reacción estudiada, reflejo de ello es la actividad catalítica que presenta el catalizador.

La biomasa se presenta como una alternativa limpia para la obtención de biocombustibles, con la gran ventaja adicional de ser accesible y aprovechable en diferentes entornos geográficos a nivel mundial. Sin embargo, para poder utilizar los derivados oxigenados presentes en la biomasa, es preciso someter dichos compuestos a un proceso de transformación química, de aquí la gran importancia que ha presentado en los últimos años la HDO de moléculas oxigenadas.

Palabras clave: Hidrodesoxigenación, catalizadores, trimetalicos, biocombustibles, biomasa.

Abstract

In recent years, the rising costs of energy resources and the problem of climate change have brought interest to find other alternatives to the traditionally used energy. This has given guidelines to study hydrodeoxygenation (HDO) of oxygenated molecules to produce hydrocarbon derivatives with a higher calorific value.

The HDO of phenol using a trimetallic catalyst NiMoW/Al₂O₃ having in mind to evaluate and characterize new alternatives to produce bio-fuels, in view of the imminent exhaustion of fossil fuels sources. The HDO can take place following two pathways: hydrogenation of the aromatic ring, followed by cleavage of Csp³-O bond (HYD) and direct cleavage of Csp²-O (DDO), producing the latter benzene. Both routes are carried out simultaneously while the HYD route predominates in the tested reaction, obtaining as main products cyclohexane, cyclohexene and methylcyclopentane, also some of cyclohexanone and cyclohexanol were present. The catalyst had a 92% conversion of phenol, which corroborates the results obtained in the characterization of the material by BET, XRD, SEM and TEM techniques allowing us to rationalize the experimentally observed trends with catalytic activity. Based on the results of BET, mesoporous materials were obtained, which is an important feature in order to avoid diffusion problems during the HDO, since the detected pores are larger than phenol molecule and reaction products. Metal sulfides are dispersed uniformly in the catalyst. It is reflecting the poorly crystalline structure determined by X-ray diffraction patterns and low intensity in the Raman spectrum. The catalyst showed desirable textural properties (surface area and pore size distribution) which was reflected on the studied reaction with a high conversion.

The biomass is presented as a clean alternative for the biofuels production, with the great additional advantage of being accessible and usable in different geographical environments worldwide. However, they contain oxygenated compounds and this is why the great importance in recent years of HDO to transform oxygenated molecules.

Keywords: hydrodeoxygenation, trimetallic, catalyst, biofuels, biomass.

LISTA DE ABREVIATURAS.

HDO	Hidrodesoxigenación.
HYD	Hidrogenación.
DDO	Desoxigenación directa.
HDS	Hidrodesulfuración.
HDN	Hidrodesnitrogenación.
HDM	Hidrodesmetalización.
HDT	Hidrotratamiento.
nm	Nanómetros
ml	Mililitros
t	tiempo
DRX	Difracción de rayos X
SEM	Microscopia electrónica de barrido.
TEM	Microscopia electrónica de barrido.
RMN	Resonancia magnética nuclear.
g	Gramos
h	Horas
Al ₂ O ₃	Oxido de aluminio.
Ppm	Partes por millón
UV-Vis	Ultravioleta visible.
TWA	Tiotungstato de amonio
TMA	Tiomolibdato de amonio
BET	Fisorción de nitrógeno.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Debido a que es un recurso no renovable, el agotamiento progresivo de los combustibles fósiles es inevitable, lo cual ha traído como consecuencia que se comience a introducir gradualmente combustibles alternos [1].

Los combustibles fósiles son utilizados diariamente en la producción de electricidad y en la propulsión de vehículos motorizados y son dependientes en aproximadamente un 95% del petróleo, casi la mitad de su uso global. Esto ha ocasionado que el transporte haya sido una fuente importante de contaminación atmosférica durante el siglo pasado, y además, los motores de los automóviles siguen siendo un importante productor de emisiones tóxicas, con subsecuentes efectos negativos sobre la salud humana [2].

El hidrotratamiento (HDT) es una etapa en la refinación del petróleo y ha sido parte fundamental para la obtención de combustibles limpios, eliminando los compuestos orgánicos de azufre (hidrodesulfuración, HDS), de nitrógeno (hidrodesnitrogenación, HDN), de oxígeno (hidrodesoxigenación, HDO) y los que contienen metales pesados (hidrodesmetalización HDM).

Por otro lado y debido al agotamiento de los combustibles fósiles en un futuro cercano, la biomasa ha recibido una mayor atención en las últimas décadas, puesto que es una fuente renovable y sostenible para la obtención de combustibles que podrían ir sustituyendo a los derivados del petróleo. La biomasa lignocelulósica se compone principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina, que son redes poliméricas muy diferentes debido a su naturaleza química y también diferentes aceites. Los aceites biológicos se pueden obtener ya sea por pirólisis rápida o por otros procedimientos de licuefacción [3]. Cabe recalcar aquí que todos los compuestos de la biomasa lignocelulósica contienen un alto contenido de oxígeno y que por lo tanto la HDO es una tarea muy importante en el procesamiento de la biomasa para la obtención de biocombustibles de calidad.

Una ventaja de los combustibles derivados de la biomasa, en comparación con los combustibles fósiles, es que los primeros reducen las emisiones de gases de tipo invernadero. No obstante, debido a su alto contenido de compuestos oxigenados, los poderes caloríficos de los aceites de la biomasa son inferiores comparados con los correspondientes de los combustibles obtenidos del petróleo. Por lo tanto, reduciendo los compuestos orgánicos oxigenados podemos obtener biocombustibles valiosos provenientes de nuevas fuentes renovables. De aquí la importancia del presente proyecto de investigación cuya tarea se centra en la transformación de los compuestos oxigenados presentes en la biomasa usando HDO. Como compuesto modelo para la experimentación

hemos tomado el fenol, es uno de los compuestos que se obtiene en procesamiento de la biomasa. Cabe señalar aquí que la experiencia en el hidrotreatmento convencional del petróleo se puede utilizar para nuestra tarea, como otros reportes lo han recomendado [4, 5, 6, 7].

Desafortunadamente, los aceites biológicos no son muy atractivos para aplicaciones de combustible directas, debido a propiedades tales como muy alta viscosidad, bajo poder calorífico, termoinestabilidad, incompatibilidad con combustibles convencionales, contenidos de sólidos y tendencia de ensuciamiento de las superficies por carbonización [8]. Por ello, los bio-aceites necesitan una estrategia de mejoramiento químico, para reducir el contenido de oxígeno y maximizar la conservación y la formación de productos de calidad, así como proveerle la capacidad de combustible líquido [8, 9].

La HDO se lleva a cabo a temperaturas moderadas, altas presiones de hidrógeno y en presencia de un catalizador heterogéneo [10]. Los aceites de pirólisis primaria a base de madera son mezclas complejas con grandes cantidades de agua, fragmentos de lignina, y una serie de moléculas que contienen oxígeno tales como aldehídos, ácidos carboxílicos, hidratos de carbono, **fenoles**, furfural, alcoholes o cetonas [9]. La variedad de su composición complica el proceso y por lo tanto, debemos encontrar condiciones de reacción adecuadas para evitar la transformación y degradación de las moléculas altamente reactivas [11]. El fenol y los derivados del furano representan la mayor resistencia a la conversión profunda de HDO [9, 10]. Y es por esta razón que a menudo se seleccionan como compuestos modelo para la evaluación de nuevos catalizadores y para obtener una mejor comprensión del mecanismo del HDO.

Típicamente los catalizadores utilizados en los procesos de hidrotreatmento son los sulfuros de Mo o W promovidos por Co o Ni y soportados en alúmina, estos principalmente utilizados en el HDS de una gran variedad de compuestos sulfurados, presentes en los crudos del petróleo. Sin embargo, para el HDO la concentración de oxígeno en los compuestos derivados de la lignina es muy alta, reduciendo su poder calorífico y por tanto biocombustibles de baja calidad, esto se ha llevado a implementar nuevos materiales mediante cambios principalmente en la fase activa, modificación de los soportes y cambios de formulación. A raíz de esto Soled y col. [12] sintetizaron y patentaron un catalizador NiMoW no soportado, el cual puede ser hasta tres veces más activo que los catalizadores industriales; sin embargo, presenta la desventaja de costo elevado y poca utilización de los componente activos. Además, diversos grupos de investigación han venido desarrollando modificaciones en los soportes utilizados entre los que destacan los óxidos de aluminio-titanio, ya que estos óxidos binarios pueden facilitar la reducción y sulfuración de las fases activas de Mo y W; y por lo tanto ayudan en la formación de sitios activos de las especies

de óxidos de Mo octaédricas; necesarias para una buena actividad en HDS, y se deduce que pueden tener la misma actividad para HDO [13]. Por otro lado, el MgO ha sido propuesto como soporte para catalizadores de HDT ya que puede actuar como promotor de las propiedades superficiales del soporte generando sitios ácido-base; sin embargo, la hidratación es uno de los serios problemas en los soportes de MgO puro, debido a que reacciona muy fácilmente con la humedad del aire para formar $Mg(OH)_2$ y $Mg(CO_2)_3$ [14, 15], por lo que son necesarios otros soportes o aglutinantes para incorporarlos a éste y proveer un soporte práctico [16].

Por otro lado, la simulación teórica de procesos químicos sobre superficies se plantea como una alternativa para obtener información que no es fácilmente accesible a través de técnicas experimentales. El gran incremento en la potencia computacional en los últimos años y el desarrollo de códigos teóricos eficaces, está haciendo que la química computacional sea un área de importancia en aumento en ciencia de superficies y en catálisis heterogénea. En la actualidad, existen métodos teóricos que predicen propiedades moleculares con una exactitud comparable a la de los métodos experimentales más sofisticados. Los métodos teóricos permiten explicar la naturaleza del enlace adsorbato-superficie y obtener propiedades importantes como posiciones de adsorción del adsorbato, energía potencial de superficies, frecuencias de vibración, rutas de reacción y barreras energéticas.

Dentro de los métodos teóricos, se encuentra la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD), la cual ha contribuido en gran medida en el estudio de algunos factores importantes de los catalizadores para HDT, tales como su estructura electrónica, localización y rol del promotor, rutas de reacción, adsorción de algunos compuestos sobre las superficies catalíticas, entre otros [17]. Sin embargo, la mayoría de estos estudios se basa en MoS_2 y (Co) NiMoS, por lo que a pesar de los estudios reportados, las propiedades de catalizadores NiMoS, NiWS y NiMoWS no han sido completamente establecidas, especialmente sus propiedades electrónicas.

En base a lo mencionado, en este trabajo se propone el desarrollo de catalizadores trimetalicos a base de sulfuros de NiMoW, soportados en oxido de aluminio, destinados a la HDO de fenol, así como el estudio de sus propiedades texturales, estructurales, y superficiales.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2. ANTECEDENTES.

2.1. Aspectos generales de la catálisis.

La humanidad ha utilizado catalizadores desde hace más de 2000 años, cuando hablamos de catálisis, nos referimos al proceso a través del cual se modifica la velocidad y trayectoria de una reacción química, los cuales se convierten en parte del sistema de reacción. En función de la naturaleza química del medio reaccionante, el número de fases presentes y de la química implicada, la catálisis se puede clasificar en:

- Catálisis homogénea: se refiere al proceso en los que el catalizador está en solución por lo menos con uno de los reactivos, es decir, el catalizador y el sistema reactivo forman una sola fase.
- Catálisis heterogénea: donde interviene más de una fase, por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gas; ocurriendo la reacción catalítica en la interface fluido-sólido [18]. Aquí los catalizadores son materiales capaces de adsorber moléculas de reactivo en sus superficies, consiguiendo mayor concentración y superficie de contacto entre reactivo, o debilitando sus enlaces disminuyendo la energía de activación. Los productos abandonan el catalizador cuando se forman, y este queda libre para seguir actuando.

Un catalizador, es una especie que no participa en la reacción y que adicionada al sistema en cantidades muy pequeñas cambia la rapidez de ésta; sin embargo, existen procesos de interacción entre el catalizador y los reactivos los cuales modifican las propiedades del catalizador. [18, 19] Las características generales de un catalizador son:

- Acelerar algunas reacciones al proporcionar otros mecanismos para la formación de productos, siendo la energía de activación de cada etapa catalítica, inferior a la de la reacción homogénea.
- Afecta radicalmente la selectividad.
- En el ciclo de la reacción los sitios activos son ocupados por lo menos con uno de los reactivos para llevar a cabo la reacción y formar productos, posteriormente el sitio es liberado pudiéndose incorporar otro reactivo para volver a llevar a cabo la reacción.
- Por lo general se requieren pequeñas cantidades del catalizador para formar grandes cantidades del producto.
- La conversión de equilibrio no es alterada por la presencia del catalizador. [18]

2.2. Características deseables del catalizador.

Un buen catalizador debe cumplir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico, las más importantes son la actividad, selectividad y estabilidad del mismo.

- ✓ Actividad catalítica. Velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico, es la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin el catalizador a las mismas condiciones de reacción.
- ✓ Selectividad catalítica. Es una medida de la extensión a la cual acelera una reacción específica para formar uno o más productos deseados, la cual varía con la presión, temperatura, composición de los reactantes y naturaleza del catalizador.
- ✓ Estabilidad. Capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente, puede expresarse como el tiempo de vida útil del catalizador lo cual para un buen catalizador deben de ser de meses hasta años según el tiempo de reacción.

2.3. Componentes de un catalizador.

Debido a la enorme gama de reacciones en las cuales son de gran utilidad los catalizadores, estos pueden ser usados en estado puro (solamente el agente activo) ejemplo de ello el catalizador Nébula, utilizado principalmente en el hidrot ratamiento de combustibles fósiles, pero la gran mayoría de los catalizadores están formados por varios componentes, entre los cuales los más relevantes son:

El agente activo. Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química, estos pueden ser conductores metálicos, aislantes y semiconductores. Los agentes activos depositados sobre la superficie de un soporte son por lo general metales y semiconductores, mientras que los catalizadores no conductores son comúnmente no soportados. Los catalizadores metálicos son principalmente metales que pueden formar óxidos, los cuales son factibles de reducir. Estos catalizadores funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación. Los aislantes (óxidos metálicos no conductores), se caracterizan por su acidez y son efectivos para catalizar reacciones de craqueo, polimerización, alquilación, isomerización y deshidratación-hidratación.

El soporte. Es una sustancia generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo principal es extender el área del agente activo. Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede tener otras

propiedades valiosas entre las cuales cabe destacar que mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura; facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador; mejora las características mecánicas. Los soportes sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas unitarias, cavidades que reciben el nombre de poros.

El promotor. Es la sustancia química que se agrega al catalizador con el objetivo de mejorar sus propiedades catalíticas. Dichas sustancias son poco activas, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación.

2.4. Procesos de Hidrotratamiento (HDT)

Adicionalmente, el HDT tiene como objetivo eliminar impurezas que puedan ser venenos para los catalizadores en las etapas de refinación, lo que causa que la vida media de un catalizador sea más corta de lo habitual.

El HDT, el cual es una etapa de la refinación del petróleo consiste en tratar corrientes derivadas del petróleo bajo presión de hidrógeno para eliminar heteroátomos tales como el azufre (hidrodesulfuración o HDS), el nitrógeno (hidrodesnitrogenación o HDN), el oxígeno (hidrodesoxigenación o HDO) y metales, en particular el níquel y el vanadio (hidrodesmetalización o HDM) [20]. Según el origen de extracción, el crudo varía su concentración de heteroátomos. [21]

Los catalizadores de HDT más utilizados están generalmente constituidos de sulfuros de metales de transición del grupo VI (Mo y W) promovidos por elementos del grupo VIII (Co y Ni) soportados sobre óxido con alta área superficial como la γ -Al₂O₃. Actualmente se conocen una gran variedad de catalizadores de HDT, principalmente para HDS ya que son los más útiles para el proceso la refinación del petróleo, pero debido a la disminución de crudos a nivel mundial, se requieren nuevas fuentes para obtener combustibles líquidos por medio de la HDO de compuestos oxigenados provenientes de bio-aceites de la biomasa, esto ha originado el interés por investigar y caracterizar nuevos catalizadores para dicho fin. [22]

2.5. Nuevas fuentes de combustibles renovables.

La demanda mundial de energía y, en particular, de los combustibles sigue creciendo día a día. El consumo global de energía en el año del 2007 fue de aproximadamente 12 billones de TEP (toneladas equivalentes de petróleo) y se espera que

crezca hasta 13.3 billones TEP para el 2015. El consumo de petróleo aumentó de alrededor de 70 millones de barriles por día en 1995 (1 barril = 159 litros) a más de 80 millones en 2005, y se prevé que crezca a más de 90 millones de barriles por día en 2020 [23].

Aunado a lo anterior, la disminución en reservas de combustible fósiles disponibles induce un interés creciente por la búsqueda de alternativas como soluciones renovables, específicamente el uso de la biomasa. En el 2010, la Unión europea impone la introducción de 5.75% de combustibles renovables extraídos de bio-aceites a partir de la biomasa [22].

Una ruta utilizada para la producción de bio-combustibles, es la conversión de biomasa en bio-aceite a través de la pirólisis, seguida de una hidrodeseoxigenación (HDO) [20]. La pirólisis de la biomasa es ventajosa ya que minimiza costos de procesos por grandes bio-refinerías. [24-26]

Sin embargo, el bio-aceite es un líquido viscoso, polar, y agrio con un valor calorífico bajo y lo hace, en la mayoría de los casos, impropio para su uso como un combustible directamente. Estas características desfavorables en los bio-aceites son asociadas con los niveles altos de agua (10-30% en peso) y los compuestos orgánicos que contienen oxígeno (30-40 % en peso de oxígeno). [27]

2.6. HDO del Fenol.

El HDO del fenol fue escogido como una reacción modelo, ya que los compuestos fenólicos representan aproximadamente una cuarta parte de los compuestos orgánicos oxigenados presentes en los líquidos biológicos, el fenol puede ser un buen compuesto modelo para el estudio de respuesta catalítica de nuevos sistemas de reacción en HDO.

Uno de los primeros estudios de cinética en las vías de esta reacción, es el sulfurado fresco y envejecido $\text{CoO-MoO}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ probados en el HDO de *o*-, *m*- y *p*-cresoles. [11] Se encontró que el catalizador fresco que operan a temperaturas más bajas (498 a 548 K) da principalmente un patrón de conversión consecutivo (cresol \rightarrow tolueno \rightarrow metilciclohexano), mientras que el catalizador envejecido menos activo utilizado a temperaturas más altas (623 a 673 K) exhibió un comportamiento paralelo de tolueno \rightarrow metilciclohexano.

Se concluyó que la saturación del anillo antes de hidrodeseoxigenación no era necesaria. En la última década se ha hablado de las vías de reacción de HDO para el fenol [28-31] y la conclusión general fue que la HDO catalítica de fenol implica dos vías independientes de reacción:

- Una que conduce a la ruptura del enlace carbono-oxígeno dando productos aromáticos (ruta directa hidrogenólisis),

-
- Y la otra conlleva la hidrogenación inicial del anillo aromático antes de la ruptura del enlace carbono-oxígeno (ruta hidrogenación-hidrogenólisis combinada).

En la última ruta, se forman productos alicíclicos y los correspondientes alcoholes alicíclicos aparecen como productos intermedios de corta duración. [31] Esto convierte los compuestos oxigenados a productos hidrocarbonados que se separan del agua y finalmente da un producto útil para obtener energía calorífica del mismo, algo equivalente a los provenientes de crudos fósiles. [32]

Los fenómenos primarios implicados en una hidrodeshidrogenación convencional heterogénea son resumidos en los siguientes puntos, pero la secuencia de estos fenómenos no necesariamente debe ocurrir en el orden mostrado.

- Adsorción del compuesto oxigenado en el sitio activo.
- Hidrogenación en los enlaces insaturados C=C.
- Ruptura de los enlaces C-O (secuencial o simultáneo).
- Adición de hidrógeno en las rupturas de los enlaces C-O.
- Liberación del producto hidrocarburo del sitio catalítico.
- Liberación de H₂O de los sitios activos.

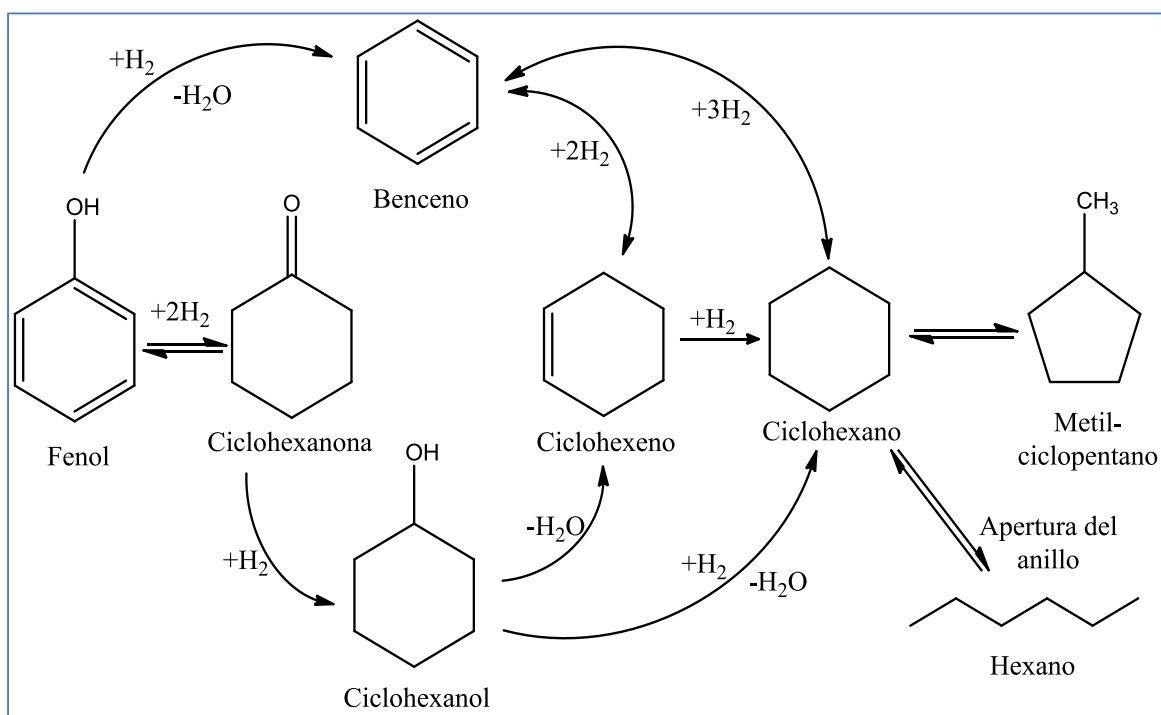
Las velocidades de reacción para el proceso de hidrodeshidrogenación varía para diferentes contenidos de compuestos oxigenados, la molécula del fenol presenta una gran resistencia a la HDO, debido a la estabilidad de la molécula.

2.7. Nuevos catalizadores para la HDO.

Uno de los desafíos mayores es encontrar un catalizador con una actividad alta para la reacción de desoxigenación y al mismo tiempo obtener una buena vida de dicho catalizador [32] preferentemente, los catalizadores de HDO deben ser relativamente baratos y deben funcionar a temperaturas bajas (<300 °C) y a presiones bajas (<100 bar). [33]

Sin tener en cuenta la temperatura de la reacción, el análisis de los productos sugiere que la reacción ocurre por dos vías: (I) la hidrogenación (HYD) del fenol, (ruta de la reacción principal) llevando a la formación de ciclohexano, ciclohexeno, ciclohexanol y metil-ciclopentano y (II) una ruptura directa del enlace C-O que lleva a la formación del benceno (Esquema 2.1). [34]

Se ha propuesto un mecanismo de transformación catalítica del fenol el cual consta de tres pasos como se muestra en la Figura 2.1, catalizadores de óxido, donde primero hay una donación de un protón al grupo del hidroxilo, seguida de la desorción.



Esquema 2.1. Reacción general de la HDO fenol. [34, 50]

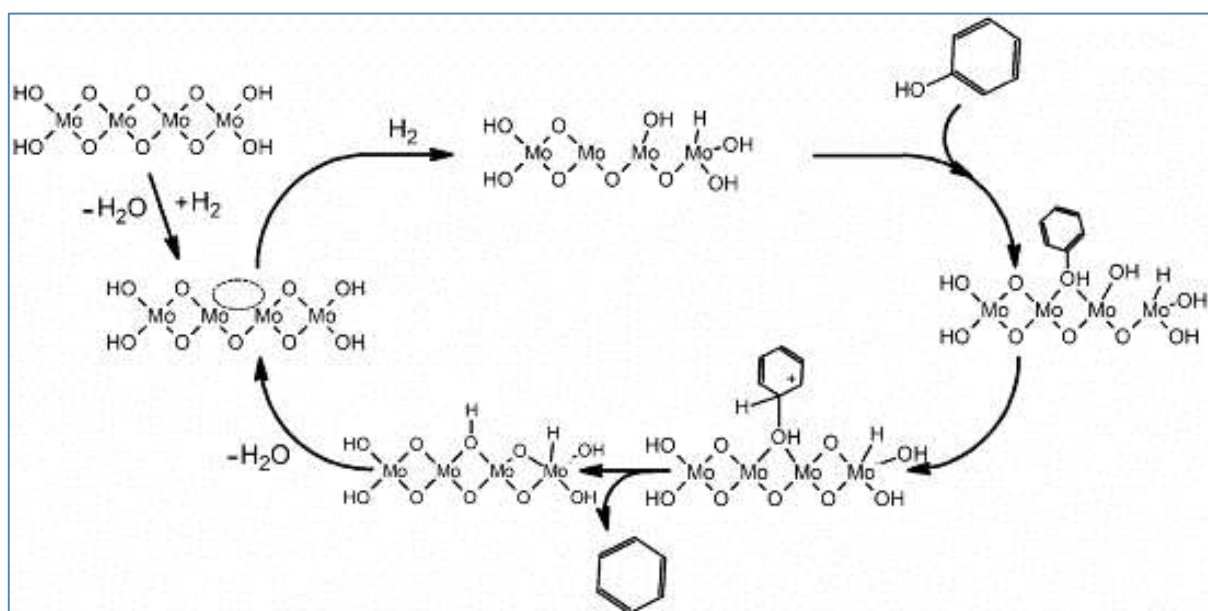


Figura 2.1. Mecanismo de reacción propuesto para la óxido-catálisis, tomada de Sara Boullosa-Eiras y col. [32, 35]

La Figura 2.2, muestra los conceptos importantes del mecanismo de la reacción para catálisis con metales, [21] indicando, que la reacción es comenzada por adsorción del compuesto oxigenado en la superficie del catalizador. El hidrógeno es captado en los sitios de metal activos donde reacciona con el compuesto oxigenado para facilitar la desoxigenación. Esto es seguido por desorción del producto final.

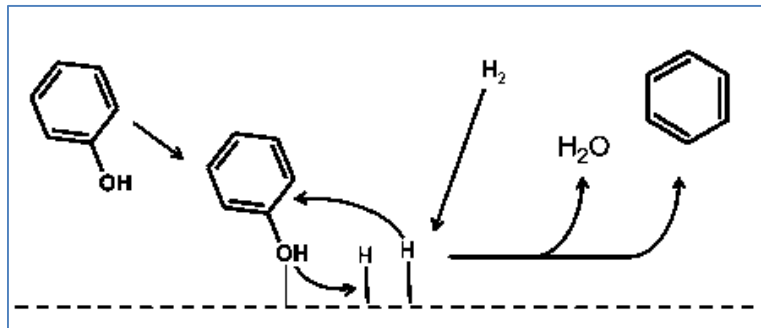


Figura 2.2. Mecanismos de la reacción para los catalizadores de metal reducidos.

Los compuestos oxigenados en el paso de adsorción se pueden unir al soporte o directamente al metal activo, dependiendo del tipo de metal que se use. Específicamente, se ha demostrado que los metales nobles son capaces de activar compuestos oxigenados en el sitio del metal [36, 37]. Para metales no nobles, se piensa que la activación ocurre a través del sitio de la vacancia de un oxígeno en el soporte metal-óxido [38, 39], similar al paso de activación para los catalizadores de óxido mostrados en la Figura 2.1.

Vargas, A. y colaboradores en 2004 probaron cuatro grupos de catalizadores para el hidrodeshidrogenación (HDO) del fenol como un compuesto ejemplar de bio-aceite, como son: los catalizadores de níquel óxido-soporte (Ni/ZrO_2), para la síntesis de metanol, catalizadores de metal nobles reducidos, y los catalizadores de metal no-nobles reducidos. Los experimentos mostraron que ninguno de los óxidos probados o catalizadores de síntesis de metanol tenía alguna actividad significativa para la HDO del fenol bajo las condiciones dadas debido a su incapacidad para hidrogenar el anillo aromático del fenol. [36, 37]

La HDO del fenol puede ser descrita eficazmente por un modelo cinético que involucra una reacción de dos pasos en la que el fenol se hidrogena inicialmente al ciclohexanol seguida de la desoxigenación al ciclohexano. [40]

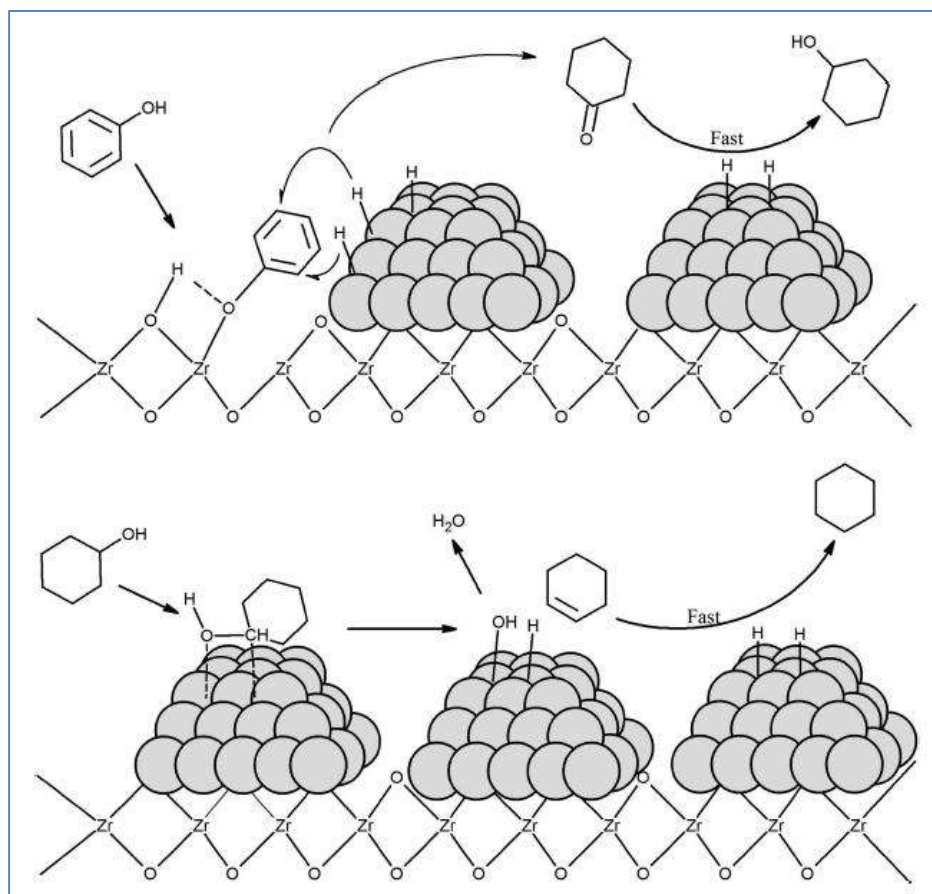


Figura 2.3. Mecanismo de reacción propuesto para HDO de fenol en un catalizador de níquel óxido-soporte (Ni/ZrO₂). Las esferas grises representan átomos de níquel, tomada de Peter M. Mortensen y col. [41]

Entre los catalizadores de metales nobles reducidos, el rutenio, paladio, y platino se encontró que son los más activos, con actividad que disminuye en ese orden. Por otro lado, el níquel es el único catalizador de metal no-noble activo. [42]

Para el níquel, se ha investigado también el efecto del soporte y ya se sabe que el ZrO₂ es uno de los más eficaces (Figura 2.3), así como el Al₂O₃, entre otros como: Pt/C, Ni/CeO₂, y Ni/CeO₂-ZrO₂; para la hidrogenación inicial del fenol a ciclohexanol, pero no eran muy activos para el paso de la desoxigenación subsecuente. [41] El orden global de la actividad de los catalizadores de HDO más eficaces encontrados fueron:



La elección del soporte influyó en la actividad del catalizador significativamente. Esta observación indica que los catalizadores níquel-soporte requieren un óxido de metal como un portador en el que la activación del fenol para la hidrogenación puede tener lugar a través de la disociación heterolítica del enlace O-H para facilitar la reacción. [41]

Recientemente se ha realizado investigación con otros compuestos oxigenados como son la transformación del ácido decanoico, usado como un compuesto modelo oxigenado, se estudió primero sobre Mo/Al₂O₃ a 340°C, bajo 4 MPa de presión total (presión de H₂ igual a 2,72 MPa) en un reactor de lecho fijo. La desoxigenación del ácido decanoico se considera a través de dos rutas principales:

- La vía de HDO obteniendo decenos y decano como hidrocarburos finales, el oxígeno se retira como agua;
- El vía DEC (descarbonilación), implica una reacción que conduce principalmente a isómeros de noneno, eliminando el oxígeno como agua y monóxido de carbono.

Otros productos como: decanal y 1-decanol, así como los productos que contienen azufre (principalmente 1-decanotiol) aparecieron como intermedios en el HDO. El efecto de Co y Ni en la tasa de desoxigenación de ácido decanoico se midió utilizando tanto CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃, se supone que el efecto promotor de la ruta dada puede resultar por un aumento de la basicidad de aniones de los azufre vecinos al Co o Ni presente en la fase sulfurada. [49]

2.8. Estructura y comportamiento de los sulfuros de Mo y W.

Estructuralmente los sulfuros de MoS₂, WS₂ pertenecen a un grupo de metales que cristalizan en forma de láminas, cada lámina está compuesta de hojas de átomos de molibdeno o tungsteno y hojas de átomos de azufre tipo sándwich, con enlaces covalentes entre ellos, mientras que en las capas el enlace es de tipo de Van der Waals. [43, 44, 50] El stacking o apilamiento de las capas de azufre es de tipo hexagonal o rómbico, por lo que los defectos estructurales son comunes.

La estructura de los catalizadores sulfurados depende principalmente de los óxidos precursores y del procedimiento de activación. De igual manera depende de algunos parámetros involucrados en la adición de los metales como son:

- Proceso de impregnación
- Cantidad de metal o metales utilizados en la impregnación
- Tratamientos térmicos involucrados
- Condiciones de sulfuración.

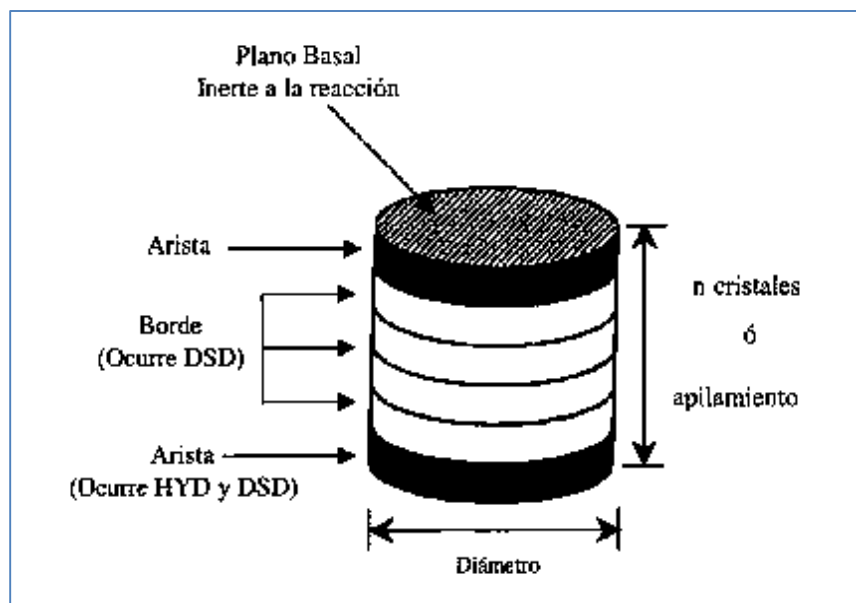


Figura 2.4. Modelo arista-borde propuesto para un monocristal de MoS_2 tomada de Maritza E. Cervantes-Gaxiola y col. [73]

En la figura 2.4. Chianelli y col. propusieron el modelo de un monocristal de MoS_2 , al que llamaron “arista-borde” en el cual la superficie que se encuentra mayormente expuesta corresponde a una superficie de átomos de azufre, los cuales se encuentran fuertemente unidos por fuerzas de Van der Waals. Dicho modelo es aplicable para (n) capas de sulfuro de metal. [43, 44] En el cual se sugiere no exhibe reactividad en el HDO.

Este modelo plantea que, el porcentaje de los sitios activos no depende del diámetro del cristal, sino del apilamiento de estos, por lo que un parámetro importante es el apilamiento de las capas de WS_2 ya que este se encuentra relacionado con la selectividad y actividad.

Una característica importante de los sulfuros de metal de transición para la hidrodesoxigenación (HDO), es que los catalizadores pobremente cristalinos son más activos debido a las vacancias de azufre en la estructura. [45]

2.9. Materiales mesoporosos como soportes catalíticos.

La porosidad de un material se define como la medida de sus espacios vacíos, esto es, de los poros que lo constituyen. Los materiales porosos se clasifican según la IUPAC en función del tamaño de poro, de la siguiente manera:

- Materiales microporosos: aquellos que presentan un diámetro de poro inferior a $20 \text{ \AA} = 2 \text{ nm}$

- Materiales mesoporosos: aquellos que presentan un diámetro de poro comprendido entre los 20 y 500 Å o bien entre los 2 y 50 nm.
- Materiales macroporosos: aquellos que presentan un diámetro de poro superior a 500 Å o bien 50 nm.

Dentro del campo de los materiales porosos, se tiene como objetivo principal el control del tamaño, forma, uniformidad y periodicidad de los espacios porosos. El control y el ajuste preciso de estas propiedades permiten que puedan conseguirse diferentes materiales para el desempeño de una función deseada en una aplicación particular.

Probablemente la aplicación más importante donde ambos factores (espacio vacío y constitución molecular) de los materiales porosos son de gran importancia en catálisis. Dependiendo de la reacción catalítica, tamaño de poro y forma, determinará la selectividad y productos de la reacción, mientras que las funcionalidades que estén incluidas en el material (sitios catalíticos) determinarán la actividad catalítica. Un ejemplo de ello son los catalizadores selectivos en varias reacciones cuya selectividad se basa en la distribución estrecha de tamaño de poro, la cual permite que solo moléculas específicas, dependiendo de su tamaño y forma, entren en los poros (selectiva al reactivo) o abandonen los poros (selectiva al producto). Los sólidos de estructura porosa controlada han mostrado ser mejores materiales que aquellos cuya superficie se modifica por métodos tradicionales. La versatilidad de estos materiales está directamente ligada con la capacidad de sintetizar una gran variedad de estructuras, dependiendo del agente orientador empleado, dichos materiales son llamados tamices (mallas) moleculares mesoporosas.

Existen diversas metodologías para obtener sólidos con las características antes mencionadas, en la actualidad uno de los métodos más utilizados para la preparación de estos sólidos es el proceso sol-gel. Los sólidos inorgánicos microporosos y mesoporosos son dos clases de materiales que se han utilizado como catalizadores y medios de adsorción, la utilidad de estos materiales se relaciona con su estructura, la cual permite el acceso de moléculas a superficies internas grandes y cavidades en las cuales se favorece la actividad catalítica y la capacidad adsorptiva. Los materiales mesoporosos en su mayoría son sólidos amorfos.

2.10. Método *Sol-Gel*.

El método *Sol-Gel*, el cual se describe más adelante, es un método que permite la introducción de varios componentes en una sola etapa. La preparación de diversos soportes utilizando este método, ofrece un excelente control del mezclado debido a su capacidad para alterar la reactividad relativa del precursor. [48]

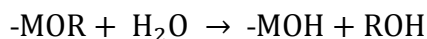
Este proceso sigue una ruta que involucra una serie de pasos entre los cuales se encuentra, la hidrólisis para la formación de un gel a partir de un sol.

- Se le conoce como sol aquella suspensión coloidal de partículas sólidas dispersas en un líquido, las cuales incrementan el peso molecular de las especies oxidadas al hidrolizarse y condensarse, que pueden llegar a unirse en una red tridimensional.
- Gel se define como aquella sustancia que contiene una estructura sólida y definida que encapsula una fase líquida [49-50]. Los materiales resultantes de esta preparación pueden ser amorfos o cristalinos dependiendo de parámetros como la composición, los precursores y los tratamientos térmicos aplicados.

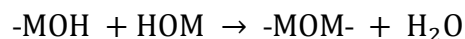
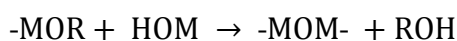
Cuando se utilizan alcóxidos metálicos como precursores (M-OR)), donde M es un metal y OR un alcóxido, las reacciones químicas involucradas son la hidrólisis y la condensación. Estas reacciones se producen simultáneamente y pueden ser incompletas si la cantidad de agua no es estequiométricamente la necesaria, las reacciones involucradas son:

Reacciones Generales.

Hidrólisis:



Condensación:

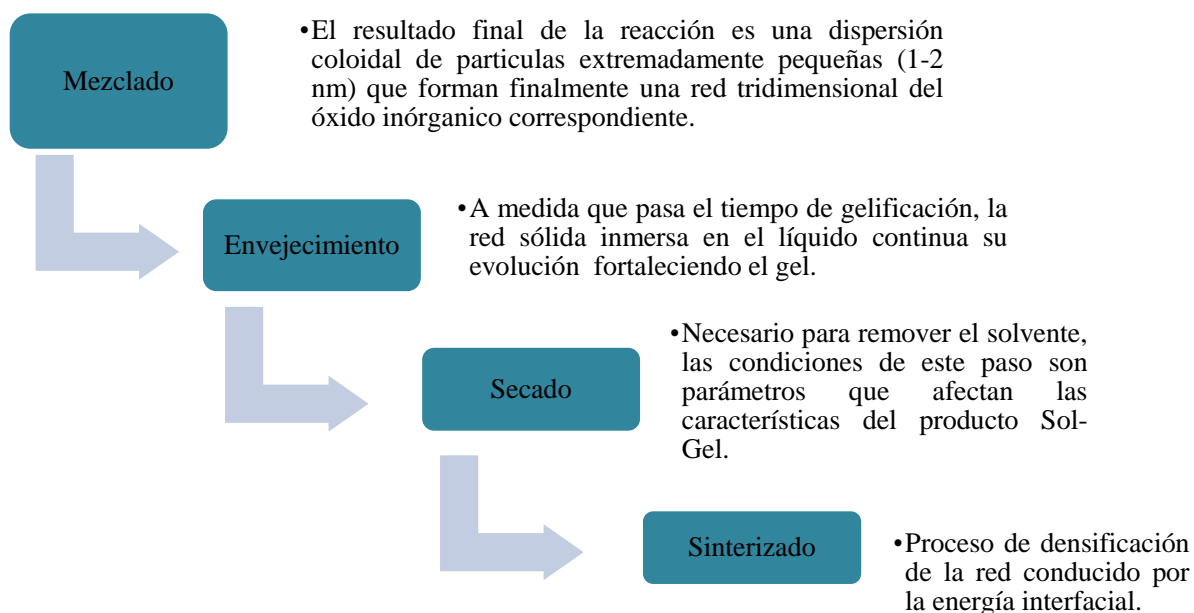


La hidrólisis ocurre cuando reacciona un alcóxido metálico (-MO-R) con agua (H₂O) ocurriendo que un ión hidroxilo (-OH) ataca al átomo metal (-M) formando un hidróxido metálico (M-OH). Dependiendo de la cantidad de catalizador y agua para que se lleve a cabo la reacción, la hidrólisis puede ser completa si todos los grupos -OR son remplazados por los -OH.

Mientras que la reacción de condensación se lleva a efecto cuando interactúan un alcóxido (M-OR) con hidróxido metálico, o bien dos hidróxidos metálicos (M-OH) para dar

como producto un óxido metálico (M-O-M), liberándose una molécula de agua o de un alcohol, este dependiendo de qué tipo de reacción es la que se lleva a cabo. [47]

Este proceso de síntesis del soporte por método de sol-gel, lo podemos representar de la siguiente forma (Esquema 1). Enredada



Esquema 1. Proceso de Sol-Gel [48,49].

2.11. Activación de los catalizadores.

La descomposición térmica de las tiosales de metales de transición ha sido estudiada en diversos ambientes: al vacío, atmosfera de helio, de nitrógeno, bajo mezcla de sulfuros de hidrógeno/hidrógeno, sulfuro de hidrógeno o bajo condiciones de reacción *in situ*. Se han realizado estudios de la temperatura de activación y se encontró que el intervalo óptimo es entre 200 °C y 500 °C, [24] se ha determinado también que la descomposición más adecuada es una mezcla estequiométrica de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno [38] ya que los gases inertes conducen a sulfuros no estequiométricos.

La descomposición de tiosales [(NH₄MS₄), donde M=Mo o W], usadas como precursores para la síntesis de catalizadores para HDO, durante la etapa de activación se presenta en tres etapas:

- Eliminación de disulfuro de amonio. Etapa que se caracteriza por ser ligeramente endotérmica, se forma MS₃, liberando amoniaco y ácido sulfhídrico en fase gaseosa, en el intervalo de temperatura de 200 °C – 300 °C.

- Eliminación de azufre. A diferencia de la primera etapa es notablemente exotérmica y ocurre entre los 350 °C – 450 °C, obteniéndose un disulfuro MS_2 altamente desordenado por la eliminación de azufre, o H_2S si existe exceso de hidrógeno.
- Acomodo y ordenamiento de cristales. Esta etapa ocurre a temperaturas mayores a 500 °C, sin pérdida de peso significativa e involucra un proceso de reacomodo de los cristales de MS_2 .

2.12. Catalizadores convencionales

Los catalizadores de HDT más utilizados están generalmente constituidos de sulfuros de metales de transición del grupo VI (Mo y W) promovidos por elementos del grupo VIII (Co y Ni) soportados sobre óxidos mixtos con alta área superficial como la γ - Al_2O_3 .

El catalizador $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ (CoMo) es calificado como un excelente desulfurador; por otro lado, el catalizador $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ (NiMo) es conocido por su alta actividad en la hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrogenación (HID). El contenido de molibdeno se encuentra entre 10 y 14% en peso; y el del promotor se ajusta a la relación atómica optimizada a 0.3 [35]: $\text{promotor}/(\text{promotor} + \text{metal})$ ($Co/(Co + \text{metal})$). El catalizador $NiW/\gamma Al_2O_3$ (NiW) es conocido por su excelente actividad en la HDN y en la HID [36, 37] pero también por su pobre desulfuración [55-57]. Las propiedades del catalizador NiW lo hacen atractivo para el hidrotratamiento de crudo pesado, en donde se requieren catalizadores con alta capacidad hidrogenante e hidrodesnitrogenante. El contenido de tungsteno está entre 14 y 16% en peso con una relación ($Ni/(Ni + W)$) de 0.41 que en base a lo reportado por Zuo y col. [58] es la óptima.

Estos catalizadores han sido utilizados en la industria desde hace 60 años, pero aún continúan los estudios en el plano fundamental con el fin de conocer mejor su naturaleza y el funcionamiento de los sitios activos. Estos estudios se han enfocado, en primera instancia, al sistema $Mo/\gamma-Al_2O_3$, posteriormente sobre el sistema $CoMo/\gamma-Al_2O_3$. En la literatura es ampliamente aceptado que la naturaleza de los tres sistemas (NiMo, CoMo y NiW) es similar. Por lo tanto, y considerando que existen excelentes revisiones sobre el tema que ha generado una gran cantidad de publicaciones científicas, se trabajara con un catalizador trimetálico de NiMoW soportado en $\gamma-Al_2O_3$ del cual se espera obtener una muy buena conversión al ser utilizado en la HDO del fenol, y así darle un nuevo e innovador enfoque a este tipo de catalizadores. [58]

2.13. Catalizador NiMoW másico (Nébulas)

Como resultado de los avances en el desarrollo de catalizadores más activos, Soled y col. [42] sintetizaron y patentaron el primer catalizador trimetálico NiMoW no soportado, conocido como NEBULA, el cual puede ser más efectivo que los catalizadores convencionales utilizados en la industria.

En la actualidad, se ha venido explorado el potencial de utilizar catalizadores trimetálicos para las reacciones de HDT [60-64], en los que se ha propuesto que cuando el Mo es parcialmente sustituido por W, se genera una fase amorfa, la cual después de la reducción y sulfuración produce materiales catalíticamente activos.

Los catalizadores no soportados para HDT han sido preparados por métodos de: maceración [64], precipitación homogénea de sulfuro [67] y descomposición de tiosales. [68] La descomposición de tiosales es una alternativa interesante para la síntesis, ya que provee un método simple y reproducible para obtener catalizadores MoS_2 con estequiometría controlada, con un intervalo amplio de áreas superficiales y de actividad catalítica. [68, 69] Sin embargo, a pesar de la elevada actividad de los catalizadores trimetálicos NiMoW no soportados, estos presentan la desventaja de tener un costo elevado y poca utilidad de los componentes activos, por lo tanto, es necesario continuar con la indagación, mejora y propuesta de nuevos métodos de síntesis que permitan mantener o bien incrementar la actividad de este tipo de materiales. [70]

JUSTIFICACIÓN

Debido a la constante disminución en los combustibles fósiles, es necesario ir investigando nuevas fuentes alternativas de energía. Un ejemplo de ello es la biomasa, la cual es una fuente renovable, y que permitiría la obtención de combustibles líquidos y otros compuestos de valor. Debido al alto contenido de oxígeno en los derivados de la biomasa, la HDO de estos compuestos es de gran importancia si deseamos obtener biocombustibles con alto poder calorífico.

En base a lo anterior, este estudio tiene como tarea importante el sintetizar y caracterizar una nueva alternativa de catalizadores a base de sulfuros trimetálicos soportados en Al_2O_3 cuya actividad catalítica será evaluada en la HDO del fenol, molécula que presenta alta resistencia en la remoción del oxígeno.

HIPÓTESIS

El catalizador trimetálico sulfurado NiMoW/Al₂O₃, presenta una buena actividad catalítica en la reacción de Hidrodesoxigenación de la molécula del fenol, comparado con catalizadores mono y bimetálicos, como se ha demostrado en la etapa de hidrotratamiento de biocombustibles.

OBJETIVO

Realizar una investigación para la obtención de catalizadores trimetálicos sulfurados que presente actividad en el tratamiento de compuestos presentes en los bioaceites por el proceso de la hidrogenación de la molécula del fenol.

Objetivos particulares.

- Sintetizar el soporte Al_2O_3 por el método de Sol-Gel.
- Preparar el catalizador sulfurado NiMoW/ Al_2O_3 .
- Caracterizar los materiales utilizando las técnicas de: DRX, IR, Raman, BET, SEM y TEM, respectivamente.
- Evaluar y estandarizar la actividad catalítica del material en la reacción de HDO del fenol.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

En este capítulo se detallan los pasos experimentales llevados a cabo durante la síntesis de los catalizadores y se describe brevemente cada uno de los equipos utilizados en la caracterización de los materiales sintetizados.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

En el presente proyecto se prepararan catalizadores trimetálicos de sulfuros de molibdeno y tungsteno promovidos por níquel, utilizando alúmina (óxido de aluminio) como soporte. (Figura 3.1)

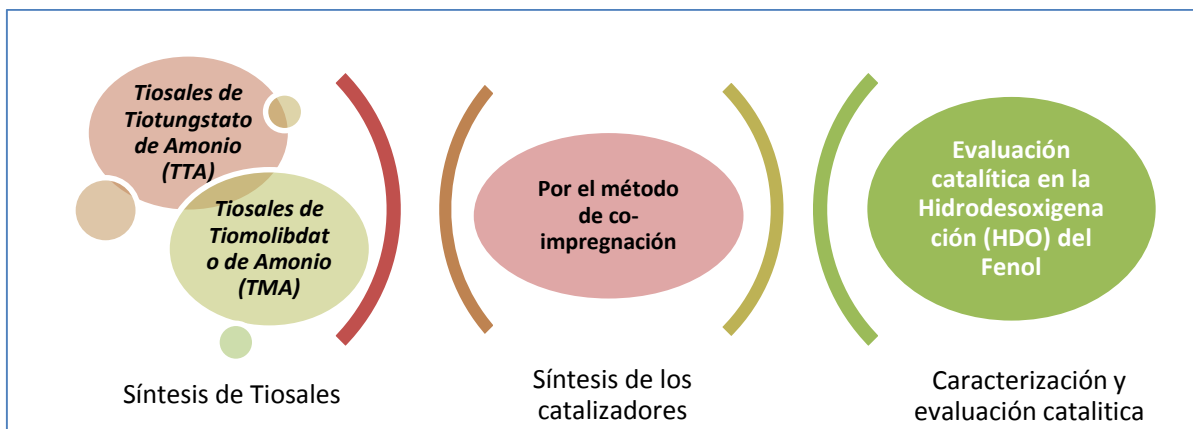


Figura 3.1. Esquema general de la metodología del proyecto.

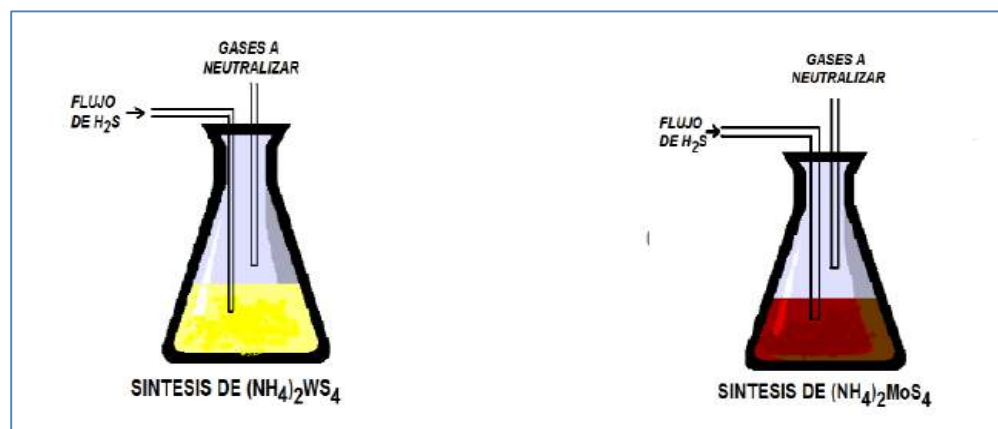
3.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES.

A continuación se describe la síntesis de los metales activos Mo-W, los cuales se obtuvieron a partir de las tiosales correspondientes, tiotungstato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ y tiomolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Se detallan los pasos experimentales que fueron llevados a cabo durante la síntesis de los catalizadores, así como una breve descripción de la utilidad e importancia de los equipos utilizados en la caracterización de los materiales sintetizados.

El catalizador trimetálico está soportado en Al_2O_3 el cual fue sintetizado por el método de sol-gel, y en él se encuentran impregnados los metales Ni-Mo-W, la adición de los metales fue llevada a cabo por el método de co-impregnación donde el Mo-W corresponden al 18% en peso del catalizador y además se mantuvo una relación atómica constante de $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mo} + \text{W}) = 0.5$ siendo la relación molar de $\text{W}:\text{Mo} = 1:1$.

3.1.1. Síntesis de las tiosales de Molibdeno y Tungsteno

La síntesis de las tiosales de molibdeno y tungsteno se realizó en base al procedimiento reportado por Alonso y col. [71].

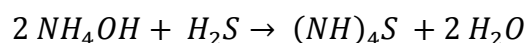


Esquema 3.1. Síntesis de las tiosales de molibdeno y tungsteno.

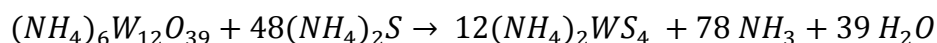
3.1.2. Síntesis de Tiotungstato de Amonio (TTA).

La preparación del tiotungstato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ se realizó sometiendo a burbujeo con H_2S una solución de hidróxido de amonio (70 ml), agua (100 ml) y 20 g de metatungstato de amonio hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$. El burbujeo se efectuó a 60°C durante el tiempo necesario (aproximadamente 6 h) para la formación de los cristales de la tiosal color naranja o amarillos.

La reacción se lleva a cabo en dos etapas, en la primera etapa el NH_4OH reacciona con el H_2S como se muestra a continuación:



En la segunda etapa de reacción, el sulfuro de amonio reacciona con el metatungstato de amonio:

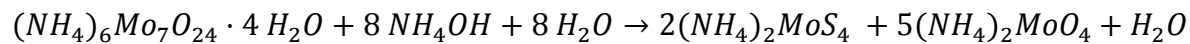


El rendimiento de la reacción es de aproximadamente el 50% de los cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$.

3.1.3. Síntesis de Tiomolibdato de Amonio (TMA).

Para la síntesis del tiomolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ se realizó lo siguiente: una solución de hidróxido de amonio (150 ml), agua (45 ml) y 15 g de heptamolibdato de amonio hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se sometió a burbujeo con H_2S . El burbujeo se

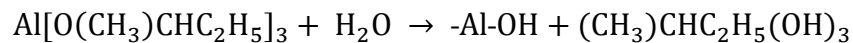
efectuó a temperatura ambiente con tiempo necesario (aproximadamente 2.5 horas) para la formación de los cristales de la tiosal de color rojo. La reacción química que tiene lugar es la siguiente:



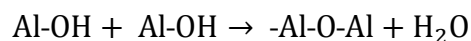
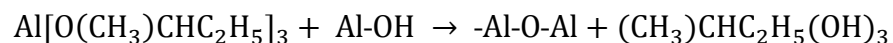
3.2. SÍNTESIS DEL OXIDO DE ALUMINIO (ALÚMINA).

Previamente antes de realizar la síntesis del soporte como tal, se preparó la solución de hidrólisis la cual consta de los siguientes pasos de reacción:

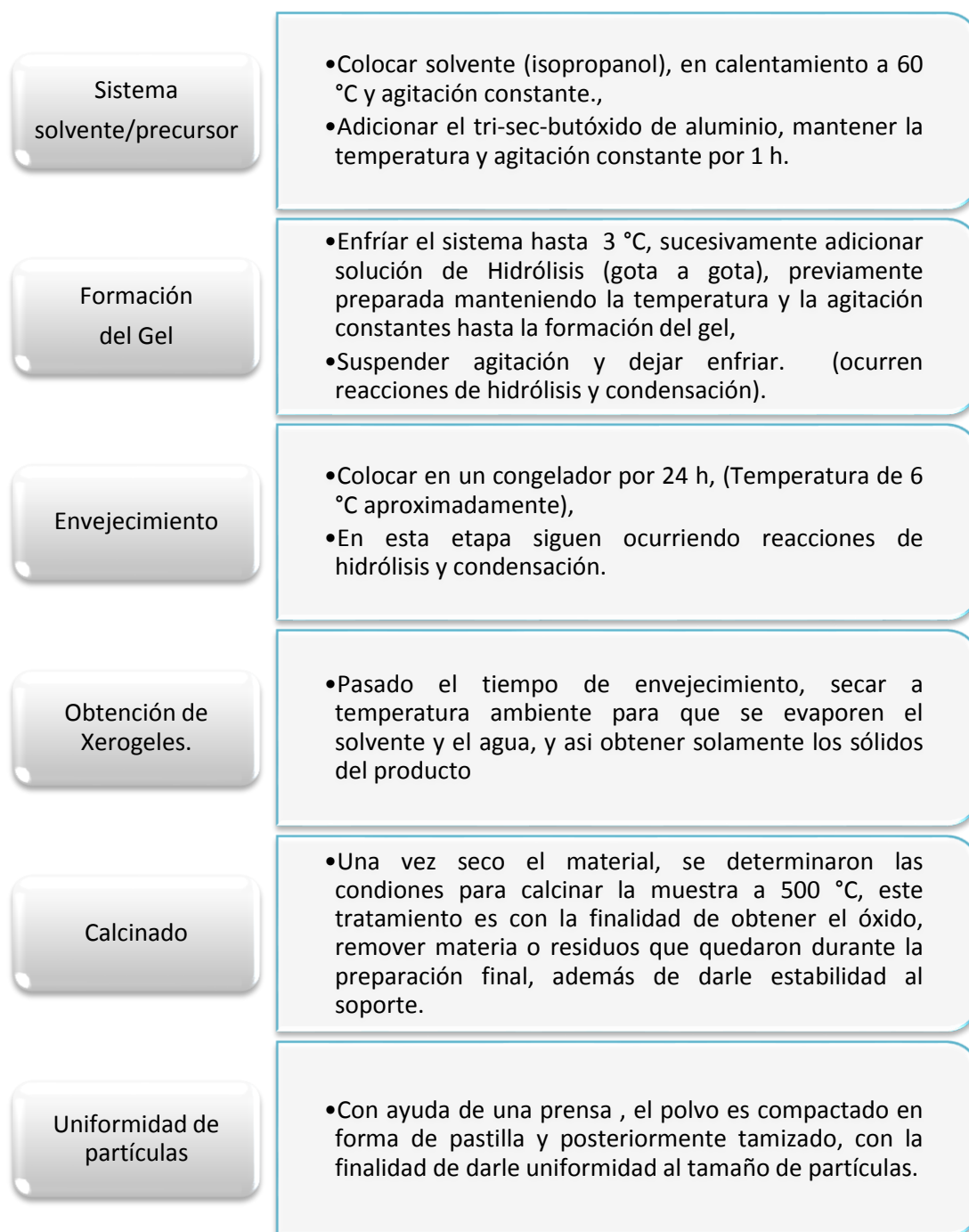
Hidrólisis:

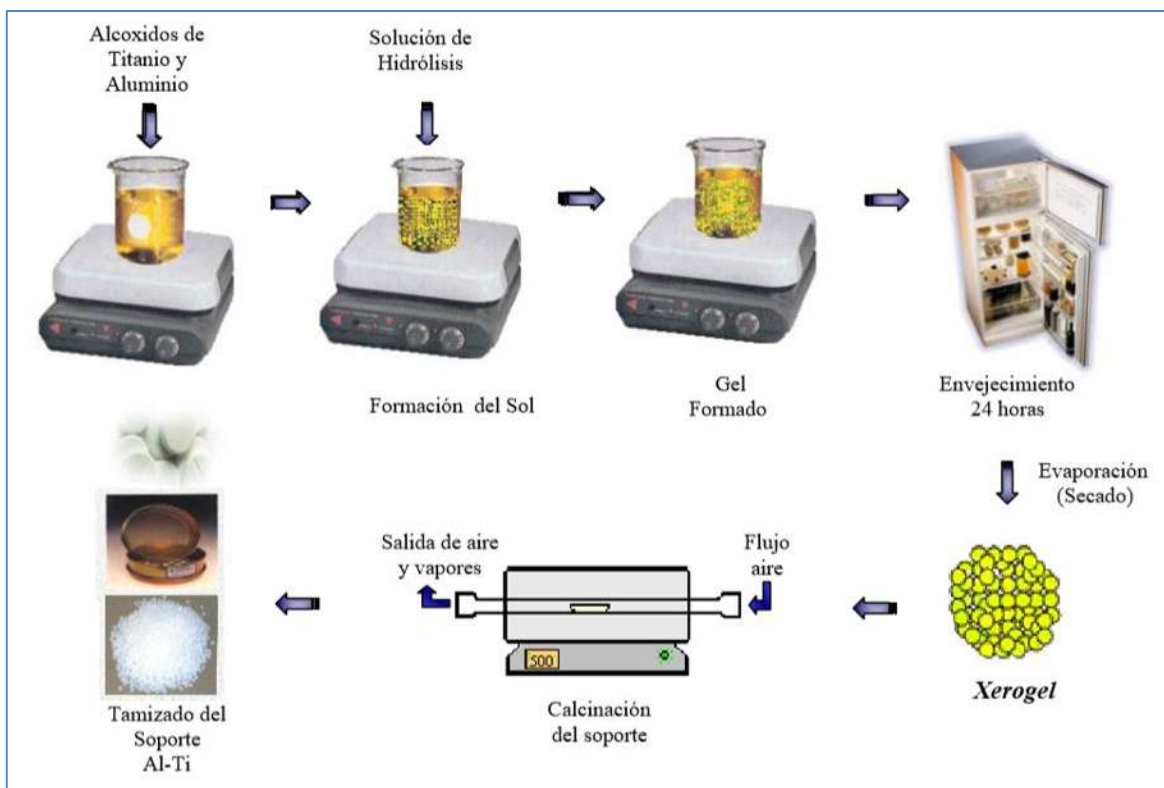


Condensación:



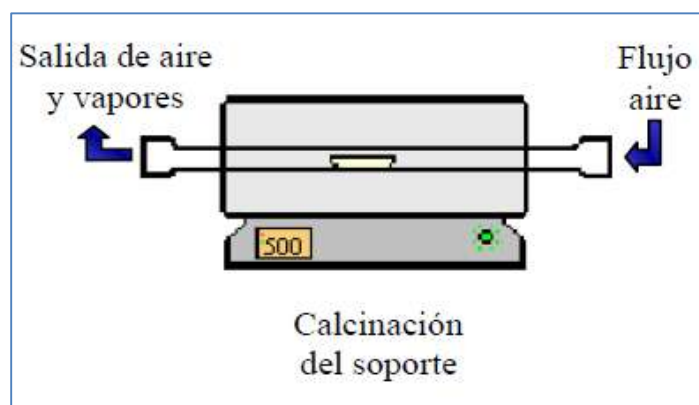
La síntesis del soporte se realizó por el método de sol-gel (Esquema 3.2) usando como precursor alcóxido orgánico (tri-sec-butóxido de aluminio), en base con el siguiente diagrama:





Esquema 3.2. Etapas para la síntesis del soporte Al_2O_3 .

En el paso de la calcinación del soporte debe de estar perfectamente seco ($120\text{ }^\circ\text{C}$) antes del proceso, este fue calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$, durante 4 h con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo flujo de aire de $30\text{ ml}/\text{min}$ (Esquema 3.3), este tratamiento es con la finalidad de remover materia orgánica o residuos que quedaron durante la preparación final, además de darle estabilidad al soporte.

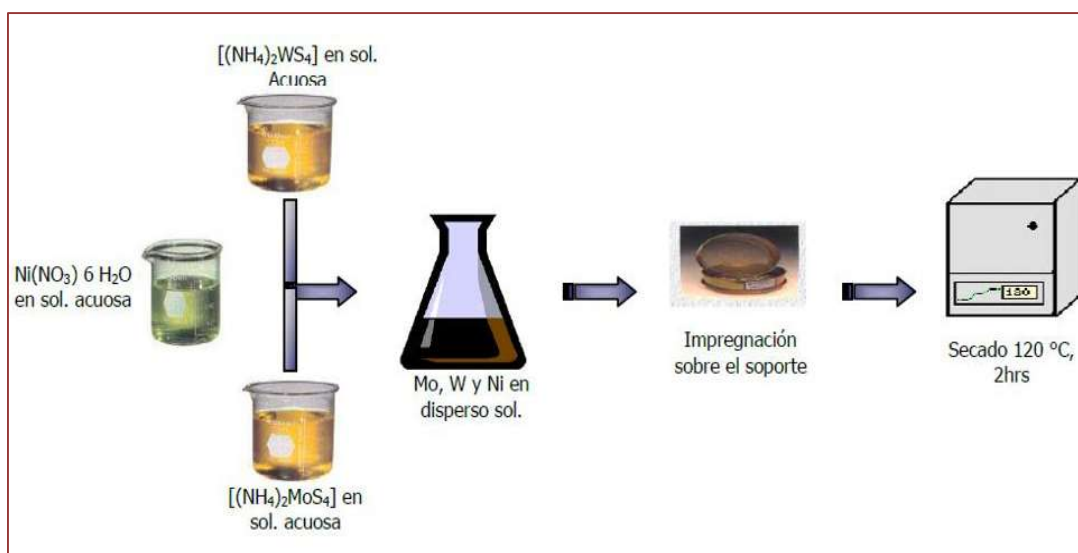


Esquema 3.3. Calcificación del soporte.

3.3. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR POR CO-IMPREGNACIÓN.

La síntesis del catalizador trimetálico se llevó a cabo por el método de co-impregnación con relación atómica constante $Ni/[Ni+(Mo+W)]=0.5$; y una relación molar de Mo:W 1:1 (18% en peso). Como precursores se utilizarán tiomolibdato de amonio (TMA), tiotungstato de amonio (TTA) y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Los metales de TWA, TMA y el $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ fueron disueltos por separado en la mínima cantidad de agua des-ionizada y después se mezclaron para obtener una solución de color negruzca, esta solución se adicionó al soporte de Al_2O_3 , por el método de co-impregnación en varias etapas, el soporte fue secado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, posteriormente se llevó a cabo el calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, durante 4 h bajo flujo de aire, y subsecuentemente reducido y activado bajo flujo de H_2S/H_2 (15% v/v) a $400\text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, durante 4 h (Esquema 3.4).



Esquema 3.4. Síntesis de los catalizadores por co-impregnación.

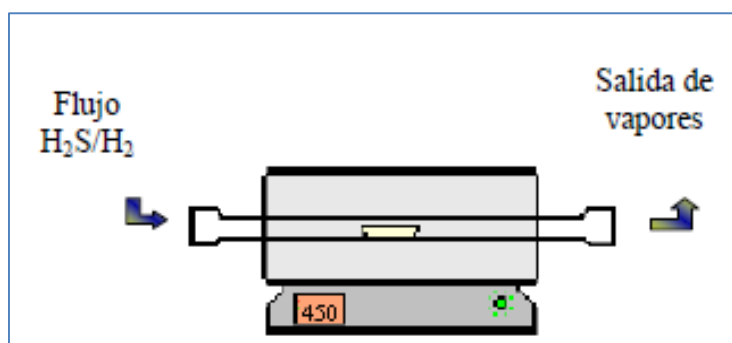
Finalmente, los catalizadores fueron enfriados bajo flujo moderado de nitrógeno para evitar una posible oxidación y almacenados bajo atmósfera de argón para su posterior caracterización y evaluación catalítica en la HDO del fenol.

3.4. ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Una vez obtenido el catalizador por el método de co-impregnación, fueron tratados térmicamente bajo flujo de aire, donde se determinará la temperatura, el tiempo y la rampa de calentamiento a la cual se trabajará la muestra.

Posteriormente los materiales se reducirán y activarán bajo una mezcla de gases $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, (15% v/v), donde con base en la literatura se han descrito condiciones para HDO a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h siguiendo una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Lo anterior se llevará a cabo para activar nuestros catalizadores [72, 73].

Finalmente el sistema será enfriado hasta temperatura ambiente con flujo de nitrógeno para evitar la posible oxidación como se muestra en el esquema 3.5. Para poder almacenar las muestras se deberá hacer bajo atmósfera de nitrógeno para su posterior caracterización y evaluación en la reacción de HDO del fenol.



Esquema 3.5. Activación de los catalizadores.

3.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.

A continuación se describen brevemente las técnicas de caracterización que serán utilizadas para el estudio de las propiedades estructurales, texturales y superficiales de los catalizadores. La descripción de cada una de las técnicas se encuentra en el Anexo A.

3.5.1. Difracción de Rayos-X (DRX).

Esta técnica de caracterización permite determinar la estructura cristalina de sólidos y por lo tanto las fases presentes. El soporte de óxido de aluminio (Al_2O_3), así como el catalizador de sulfuros trimetálicos será caracterizado por esta técnica utilizando un Difractómetro de Rayos X Rigaku SmartLab (figura 3.2) con monocromador de grafito con radiación $\text{Cu-K}\alpha 1$ que corresponde a $\lambda=1.54\text{ \AA}$, un barrido de 10° a 85° en ángulo de 2θ , velocidad de barrido de 1 s/paso y un incremento de $0.03^\circ/\text{paso}$.



Figura 3.2. Difractómetro de Rayos X Rigaku SmartLab

3.5.2. Fisisorción de nitrógeno método BET.

Esta técnica permite la determinación de las siguientes propiedades texturales: el área superficial, la distribución de diámetro promedio de poro y el volumen total de poro.

Las propiedades texturales del soporte de óxido de aluminio (Al_2O_3), así como el catalizador de sulfuros trimetálicos se determinarán utilizando un equipo de Fisisorción de Nitrógeno NOVA 3200e (figura 3.3), por adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ usando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET), para la determinación del área superficial y el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH) para la distribución y tamaño de poro promedio. Las muestras fueron degasificadas en vacío a $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 8 h antes de proceder al análisis.



Figura 3.3. Equipo de Fisisorción de Nitrógeno NOVA 3200e.

3.5.3. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (IR-TF).

Esta técnica permite la detección de grupos funcionales presentes en la muestra. Los espectros de IR-TF de los materiales se obtendrán con un Espectrómetro de Infrarrojo Shimadzu IRTracer-100 utilizando Reflectancia Total Atenuada (ATR). Lo cual se realizará a temperatura ambiente, con 8 escaneos y una resolución de 4 cm^{-1} (figura 3.4).



Figura 3.4. Espectrómetro de Infrarrojo Shimadzu IRTracer-100.

3.5.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta importante y ha sido usada para caracterizar los estados químicos de los óxidos de molibdeno y tungsteno. Los espectros Raman de los catalizadores en estado óxido se obtendrían en un Espectrómetro Micro Raman RENISHAW inVia Raman Microsoft equipado con láser HeNe (632.8 nm), bajo un potencial láser de 20 mW (figura 3.5).



Figura 3.5. Espectrómetro Micro Raman RENISHAW inVia Raman Microsoft.

3.5.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El soporte sintetizado por el método de sol-gel, el material una vez que se adicionaron los metales por el método de co-impregnación y el catalizador sulfurado NiMoW/Al₂O₃ fueron analizados por un Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANTA-250 (figura 3.6) y FEI QUANTA-200 (figura 3.7) los mapeo, micrografías y EDS obtenidos fueron estudiados a diversas magnificaciones y en diversas zonas de los materiales.



Figura 3.6. Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANTA-250.



Figura 3.7. Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANTA-200.

3.5.6. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El catalizador sulfurado NiMoW/Al₂O₃ fue suspendido en isopropanol mediante sonificación por 10 minutos y posteriormente depositado en rejillas de cobre para ser estudiado por un Microscopio Electrónico de Transmisión FEI F30, utilizando la técnica de Alta Resolución (TEM-AR) operado con voltaje de aceleración de 200 KeV (figura 3.8) las micrografías obtenidas fueron de campo claro a una magnificación de 5 y 10 nm.



Figura 3.8. Microscopio Electrónico de Transmisión FEI F30.

3.6. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Las pruebas de dichos catalizadores se llevarán a cabo en un reactor por lotes (batch) de alta presión de 500 ml, modelo 4842, marca PARR (figura 3.9), para ello se colocaron 0.5 g de catalizador en 75 ml de una solución de n-heptano al 5 % en peso de fenol. El sistema fue presurizado con hidrógeno a una presión inicial de 160 psi, la reacción fue llevada a cabo con agitación mecánica constante de 400 rpm a una temperatura de 350 °C, temperatura a la cual la presión alcanzó un valor aproximado de 650 psi.

Una vez que se alcanzaron los 350 °C se monitoreo la reacción tomando muestras cada 30 min durante 5 h, posteriormente dichas muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 4890 (figura 3.10) equipado con un detector FID y una columna capilar HP-Ultra 2 (30 M X 0.32 MM d.i.).



Figura 3.9. Reactor batch de alta presión PARR, modelo 4842.



Figura 3.10. Cromatógrafo de Gases HP, modelo 4890.

El catalizador después de reacción fue recuperado filtrándolo, posteriormente se le realizaron tres lavados con isopropanol para eliminar hidrocarburos residuales o bien materia orgánica residual.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se presenta un análisis detallado de los resultados obtenidos de la caracterización del soporte como del catalizador trimetálico NiMoW/Al₂O₃ y su posterior evaluación de la actividad catalítica en la reacción de HDO del fenol, explicando las posibles causas de las propiedades presentadas por los materiales.

4. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

4.1. Síntesis de tiosales de Molibdeno y Tungsteno

A continuación se presentan imágenes de los cristales obtenidos en la síntesis de las sales precursoras de Molibdeno y Tungsteno, del soportes de óxido de aluminio, y del catalizador sulfurado NiMoW/Al₂O₃.

4.1.1. Síntesis de Tiotungstato de Amonio (TTA)

En la síntesis de las tiosales de tiotungstato de amonio se obtuvieron cristales en forma de aguja de un color amarillento, en un porcentaje aproximado del 40 % como se puede observar en la figura 4.1.



Figura 4.1. Cristales de tiotungstato de amonio (TTA).

4.1.2. Síntesis de Tiomolibdato de Amonio (TMA)

En la figura 4.2, se muestran los cristales de TMA, los cuales se obtuvieron en un mayor porcentaje aproximadamente del 50 % son cristales más pequeños de color púrpura.



Figura 4.2. Cristales de tiomolibdato de amonio (TMA).

4.1.3. Síntesis de óxido de aluminio (Alúmina)

En la síntesis del óxido de aluminio se tomaron algunas precauciones muy importantes en el momento del proceso como son:



Al colocar el solvente (isopropanol), en calentamiento a 60°C y, adionar el tri-sec-butóxido de aluminio, mantener la temperatura y agitación constante por 1 hora.



Enfriamos el sistema hasta 3°C, sucesivamente adicionando solución de Hidrólisis (gota a gota).



Pasado el tiempo de envejecimiento, secamos a temperatura ambiente para que se evaporen el solvente y el agua, y así obtener solamente los sólidos del producto, para su posterior procesamiento de uniformidad de partícula

Una vez que se sintetizó el soporte, se llevó a cabo la co-impregnación de los metales, posteriormente la activación del catalizador, la caracterización de los materiales y las pruebas catalíticas de la HDO del fenol.

4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La figura 4.3 muestra el difractograma del soporte de óxido de aluminio (Al_2O_3) sintetizado por el método de sol-gel, el cual nos indica que se tiene un material totalmente amorfo, el cual presenta un pico en 65° en 2θ , perteneciente a la fase bohemita y donde confirmamos en base a la carta cristalográfica JCPDS No. 01-083-2384.

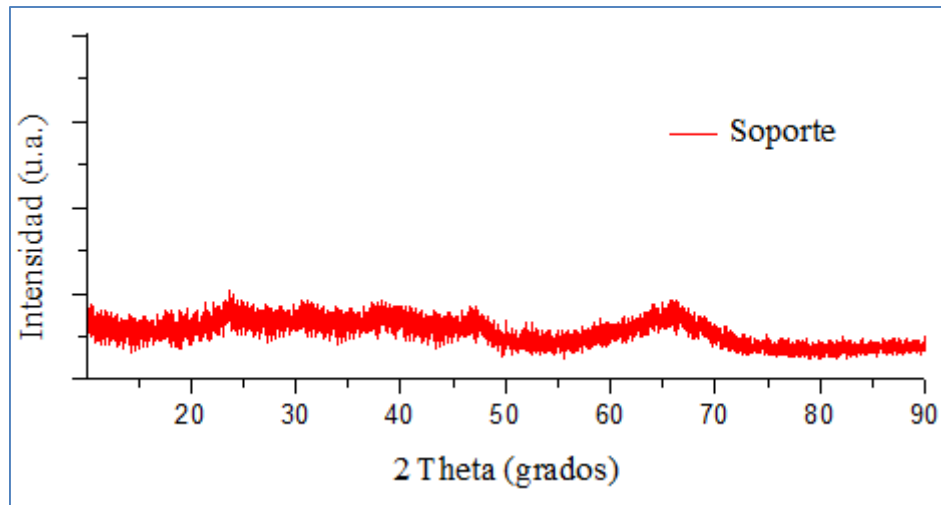


Figura 4.3. Patrón de difracción del soporte Al₂O₃ sintetizado por el método de *sol-gel*.

La figura 4.4 se muestra el difractograma del catalizador sulfurado NiMoW/Al₂O₃ sintetizado por co-impregnación, de donde podemos deducir que el catalizador muestra estructuras pobremente cristalinas de MoS₂ y WS₂ con una señal a $2\theta \approx 14^\circ$ correspondiente a los planos (002), la intensidad de esta señal es característica del apilamiento de las capas en la dirección c [73, 74]. La intensidad de este pico nos indica que se tienen presentes las especies activas en nuestro catalizador, y en base a los mapeos obtenidos con la técnica de SEM conocemos información de la morfología y dispersión de los metales en nuestro soporte, además la anchura de este pico nos dice que el tamaño de los cristales es muy pequeño, lo cual corroboramos con el perfil de intensidades de las especies activas del catalizador sulfurado NiMoW/Al₂O₃ obtenido con la técnica de TEM-AR.

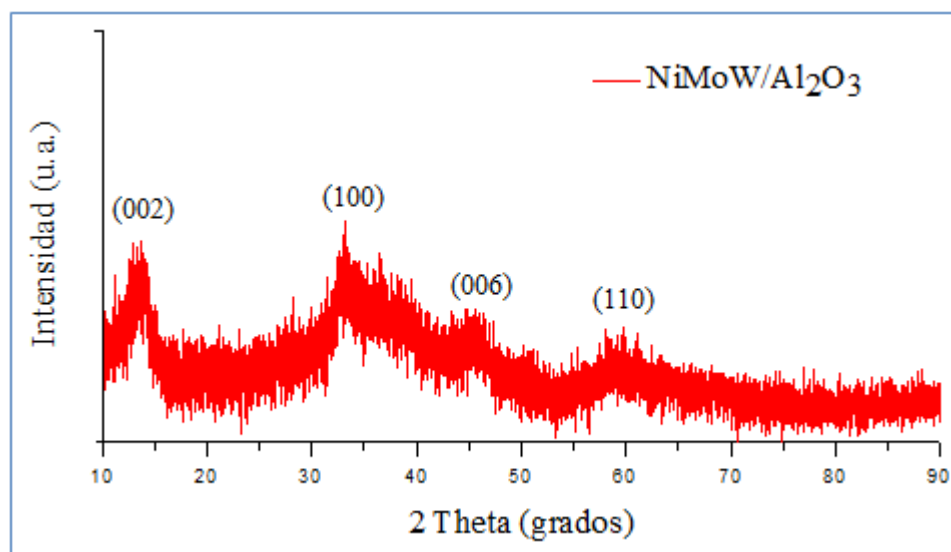


Figura 4.4. Patrón de difracción del catalizador sulfurado NiMoW/Al₂O₃.

En base al difractograma del catalizador sulfurado NiMoW/Al₂O₃ se llevó a cabo una búsqueda de las cartas cristalográficas en la base de datos PDF-4, que nos ayuda a confirmar que se encuentran presentes las estructuras de MoS₂ y WS₂, las cuales son pobremente cristalinas, esto es favorable debido a que le proporciona al catalizador una mayor actividad, por lo cual se muestran en la figura 4.5 los difractogramas de las cartas cristalográficas de las fases MoS₂ y WS₂ presentes en nuestro material.

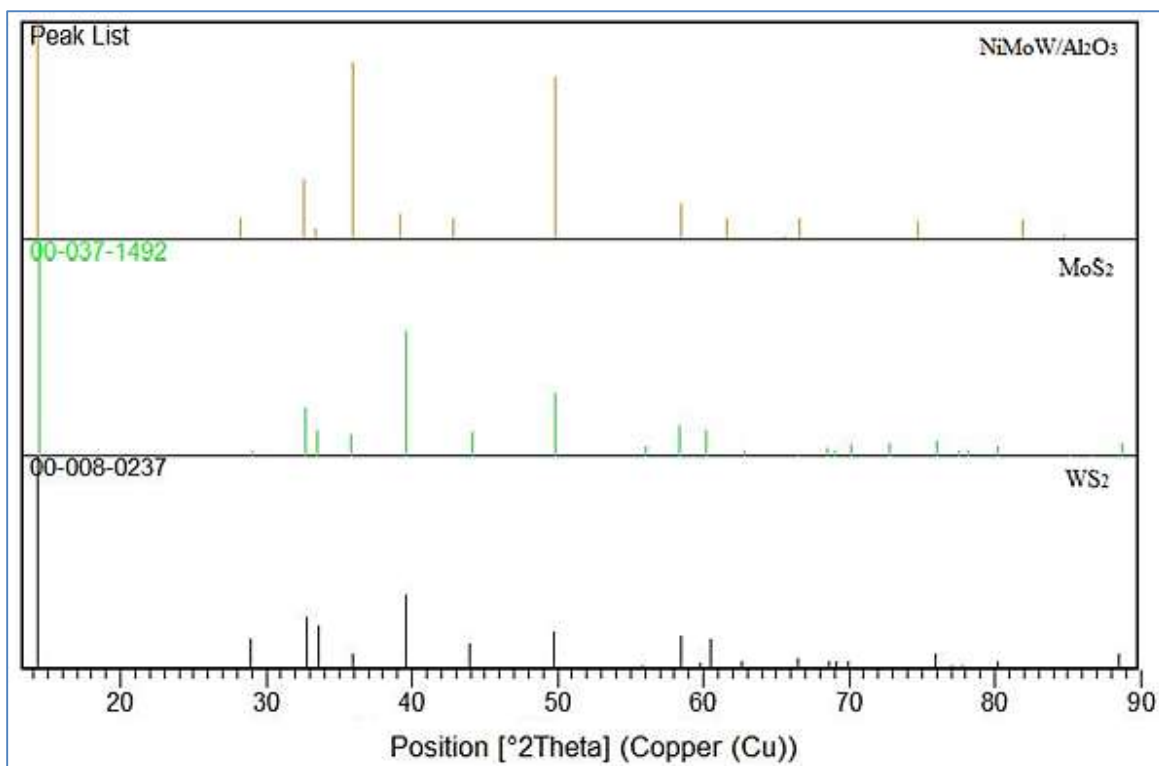


Figura 4.5. Cartas cristalográficas de los MoS₂ y WS₂ que se encuentran presentes en el catalizador sulfurado NiMoW/Al₂O₃.

4.3. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO (BET).

En la figura 4.6 se muestra la distribución de poro promedio del soporte de óxido de aluminio, de donde se puede observar que en base a la clasificación que hace la IUPAQ [75], el soporte sintetizado está dentro del intervalo de mesoporosidad (entre 2 a 50 nm) por lo tanto, es un material adecuado para la reacción estudiada debido a que el tamaño de poro del soporte es mayor al tamaño de la molécula del fenol y los productos de reacción, de esta manera evitamos problemas difusionales durante la HDO del fenol. La distribución de tamaño de poro se encuentra en el rango de 13-18 nm y un promedio de 16.847 nm.

Por otro lado en la figura 4.7, se muestra la distribución de tamaño de poro del catalizador NiMoW/Alúmina antes y después de la reacción de HDO del fenol, esto con el propósito de verificar que el catalizador no sufra cambios significativos en su distribución de tamaño de poro, corroborando que este no altera su diámetro una vez que es utilizado, cabe mencionar que el catalizador es lavado y se le realiza nuevamente un tratamiento térmico para poder ser reutilizado, esto con el propósito de remover impurezas o residuos de reacción.

Después de la incorporación de los metales el catalizador exhibe una distribución de tamaño de poro unimodal entre 3-5 nm y un promedio de 3.71 nm y una vez que dicho catalizador fue utilizado en la HDO del fenol presenta una distribución de tamaño de poro de 3.75 nm.

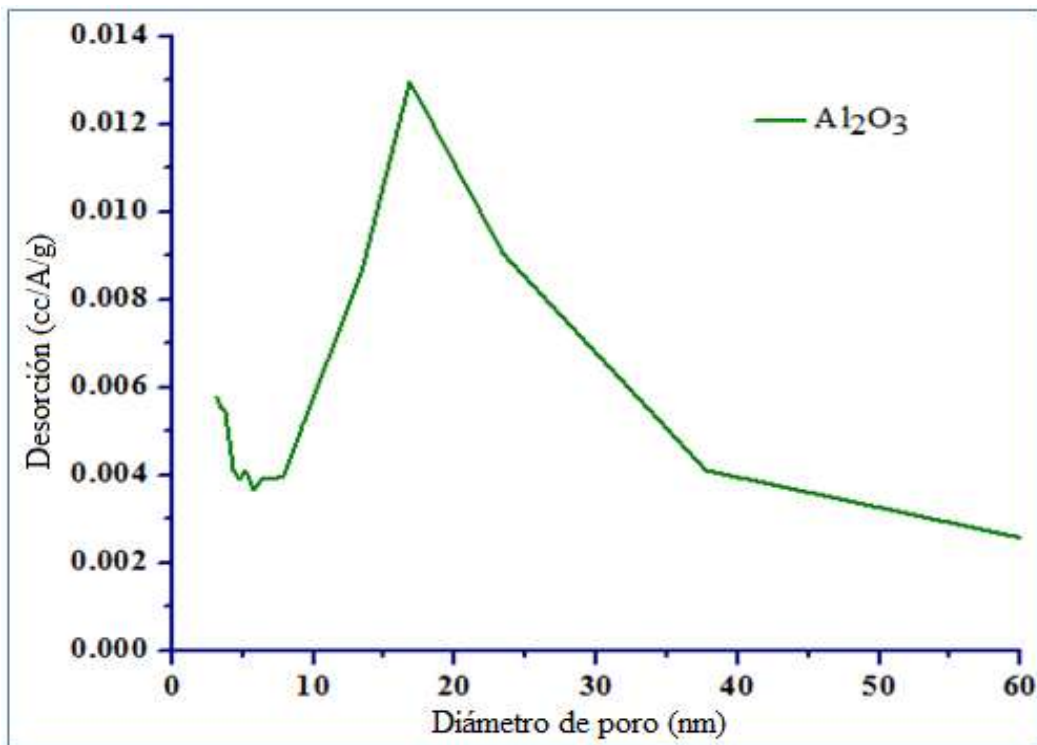


Figura 4.6. Distribución de diámetro de poro del soporte de óxido de aluminio Al_2O_3 sintetizado por el método *sol-gel*.

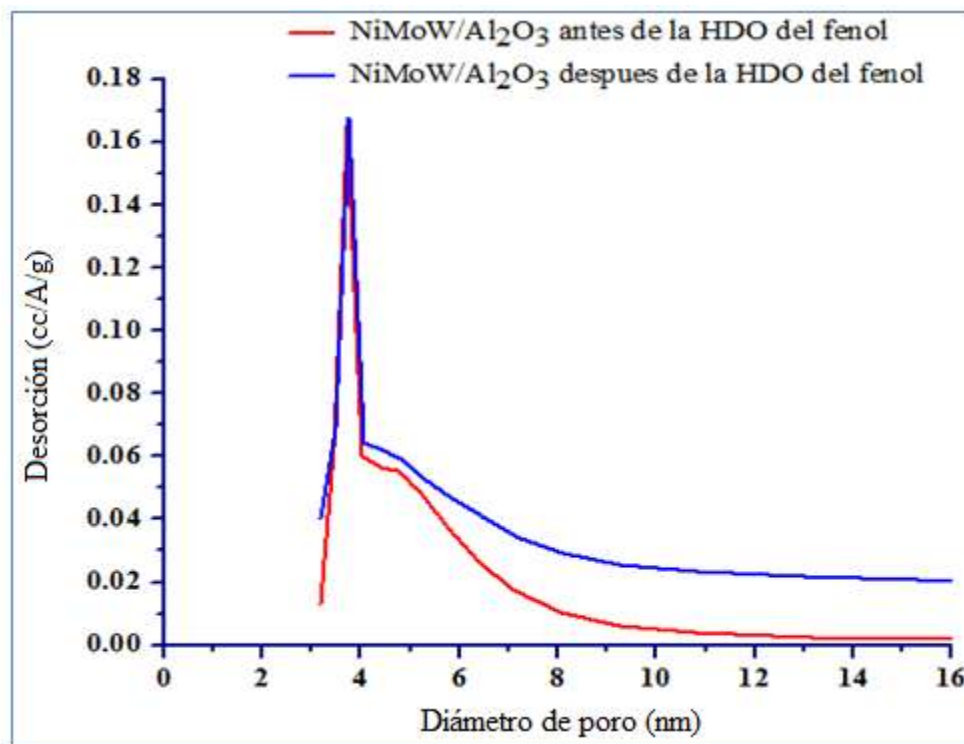


Figura 4.7. Distribución de diámetro de poro del catalizador NiMoW/Al₂O₃ sulfurado, sintetizado por co-impregnación, antes y después de reacción.

Comparando las distribuciones de tamaño de porosidad entre el soporte antes de la incorporación de los metales y el catalizador una vez sulfurado, podemos observar y deducir que el tamaño de poro disminuye considerablemente al impregnar el catalizador, lo cual nos indica que los metales Ni, Mo y W se están depositando sobre las paredes de los poros del soporte.

La figura 4.8 y 4.9 muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del soporte Al₂O₃ sintetizado por el método sol-gel y calcinado así como el catalizador, el soporte presenta una isoterma de tipo IV, el cual en base a la IUPAC [75], son característicos de sólidos mesoporosos. Se observa que el fenómeno histéresis se presenta en un dominio de presión relativa aproximadamente entre 0.70 a 1.0 para dicho material. La histéresis que se presentó para el soporte es del tipo A, atribuida a poros de forma cilíndrica, mientras que la histéresis que presenta el catalizador antes y después de la HDO del fenol es del tipo E (forma), lo que significa que ocurrió una reducción en el diámetro de poro, con respecto a la desorción, a pesar de esta reducción el catalizador presenta una fluidez adecuada para la adsorción-desorción de reactivos y productos en base a los resultados de actividad reportados.

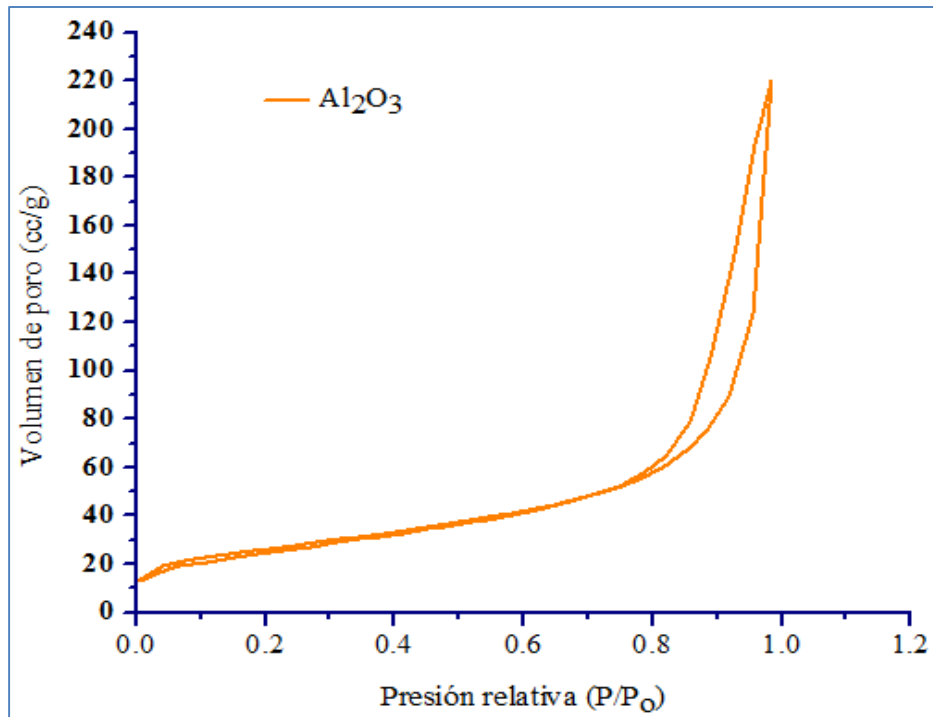


Figura 4.8. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del soporte Al_2O_3 sintetizado por el método *sol-gel*.

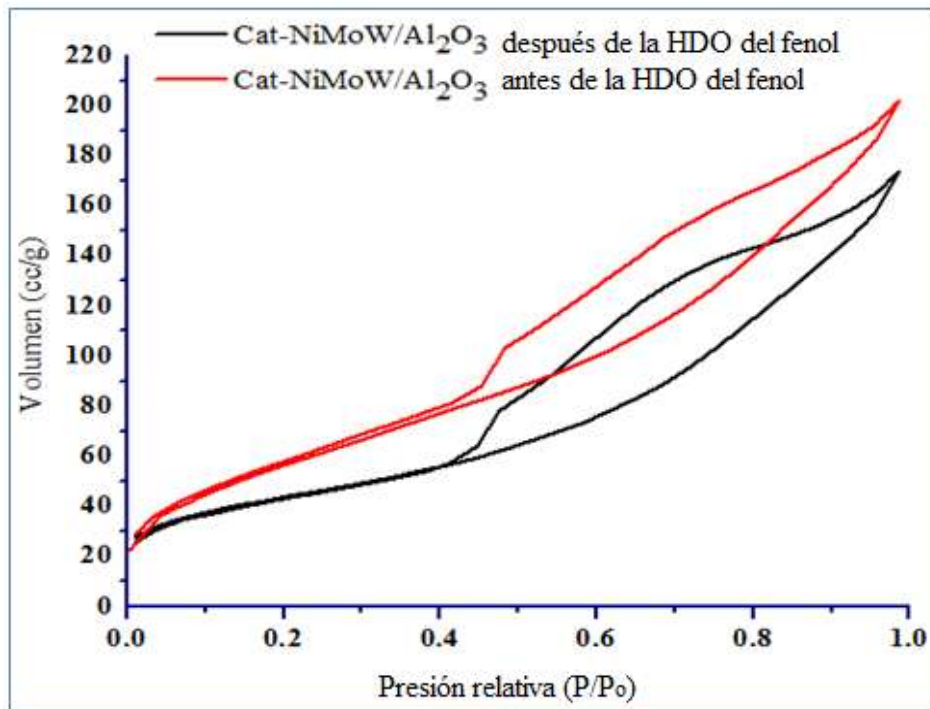


Figura 4.9. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador sulfurado $\text{NiMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ antes y después de la HDO del fenol.

El cambio de histéresis que se presenta en los materiales sugiere que la incorporación de los metales Ni, Mo y W al soporte hace que sus propiedades superficiales cambien, conservando la estabilidad estructural de acuerdo con el análisis de DRX.

Una vez realizada la adición de los metales por el método de co-impregnación y la posterior sulfuración con el objeto de activar el catalizador, el volumen de adsorción de nitrógeno del soporte Al_2O_3 disminuye para el catalizador, esto refleja una reducción en el área superficial como se muestra en la figura 4.10.

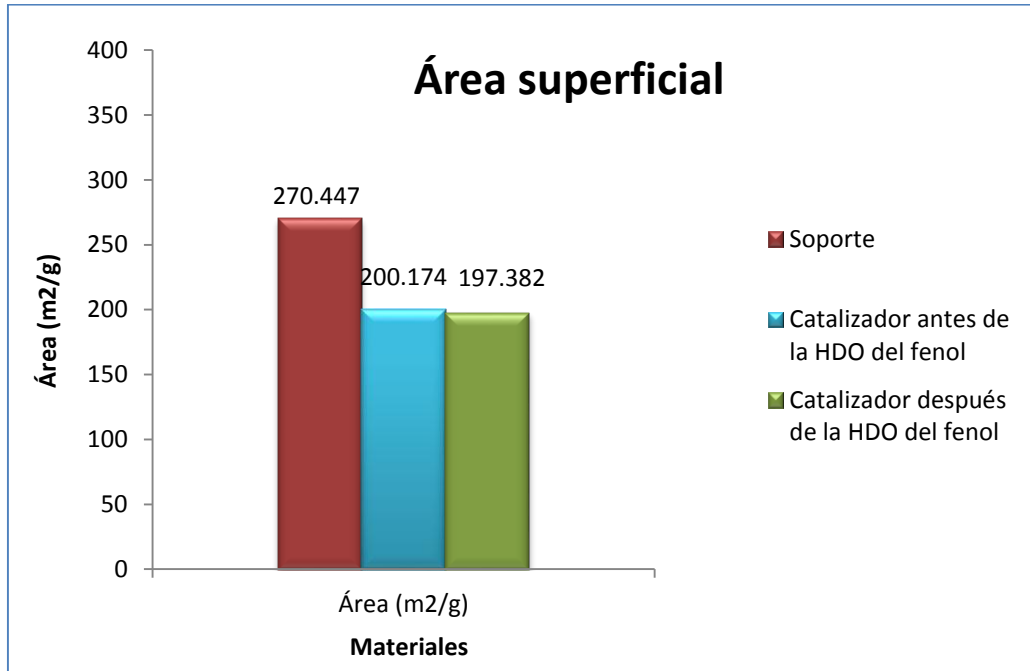


Figura 4.10. Área superficial específica del soporte Al_2O_3 y el catalizador sulfurado $\text{NiMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ antes y después de la HDO del fenol.

Se puede observar que la disminución del área al incorporar los metales es significativa, con una disminución de más del 30 % del área del soporte, esto nos indica que los metales (Ni, Mo y W) se depositaron sobre las paredes del mismo, el área superficial del catalizador trimetálico sintetizado por el método de co-impregnación es elevada comparada con sistemas similares reportados en la literatura [73, 76-78] y esto favorece a una buena dispersión de los componentes activos.

Los resultados obtenidos del área superficial muestran una pequeña modificación de área después de la reacción de HDO, lo cual puede sugerir que las partículas formadas y depositadas sobre la superficie del catalizador durante la sulfuración pueden estar sufriendo alguna modificación estructural, adicionalmente, la variación de esta área es insignificante,

lo cual nos indica que dicho catalizador es estable durante y después de la reacción, proporcionándonos una baja contaminación durante la reacción.

4.4. ESPECTROSCOPIA IR.

En la figura 4.11 se muestran los espectros de IR de los materiales caracterizados, el soporte sintetizado por el método *sol-gel* y el catalizador sulfurado NiMoW/Al₂O₃ sintetizado por co-impregnación.

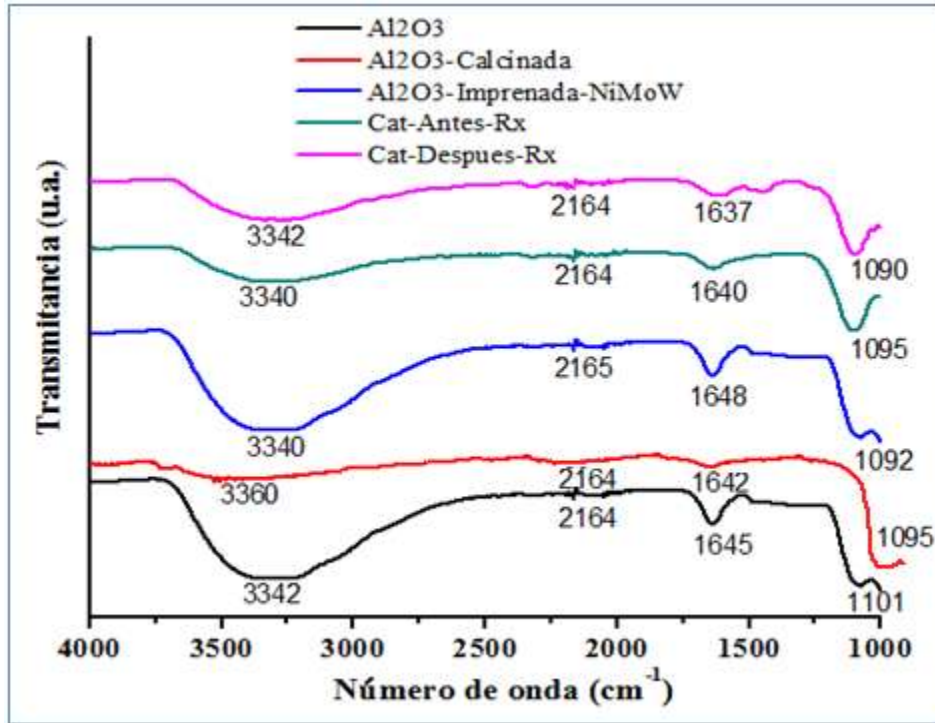


Figura 4.11. Espectros de IR del catalizador NiMoW/Al₂O₃ sintetizado por co-impregnación.

El catalizador muestra la existencia de una banda ancha entre 3600-3100 cm⁻¹ correspondiente a la señal de estiramiento del enlace H-O-H el cual también presenta flexión característica en aproximadamente 1640 cm⁻¹ [78, 79]. Estas señales corresponden al agua fisisorbida por el catalizador, la intensidad de la señal de estas bandas en el catalizador muestra que en el momento de la incorporación de los metales por el método de co-impregnación presenta una cierta cantidad de agua fisisorbida, debido a que los metales son disueltos en agua desionizada para poder incorporarlos al soporte, lo cual no se observa en el soporte una vez calcinado, el cual presenta una considerable disminución en la intensidad de estas bandas.

Las bandas que aparecen entre 1000 y 1100 cm^{-1} corresponden al modo de estiramiento asimétrico de Al-O-Al [80], finalmente los espectros del catalizador sintetizado exhibe una señal débil a 2164 cm^{-1} , esta puede asociarse a CO adsorbido en la superficie [80]. El soporte una vez calcinado presenta una pequeña banda en 2345 cm^{-1} que es atribuida a posibles residuos de materia orgánica provenientes de la síntesis del soporte.

4.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

La técnica de espectroscopia de Raman fue necesaria para estudiar las especies metálicas de W y Mo en interacción con el soporte, ya que es una herramienta fundamental para investigar los óxidos de molibdeno y tungsteno y así obtener información estructural. [81, 82] Considerando que esta técnica es efectiva para identificar la presencia tanto de óxidos cristalinos como amorfos, el catalizador una vez calcinado fue estudiado mediante dicha técnica. En la preparación del catalizador, los óxidos de molibdeno pueden reaccionar con el soporte formando una fase superficial. [83, 84] Esta interacción puede influir en la fase activa del molibdeno.

La figura 4.12 muestra el espectro de Raman del catalizador NiMoW/Al₂O₃ sintetizado por co-impregnación en estado óxido, la ausencia de la banda entre 1040-1060 cm^{-1} nos confirma que los iones nitrato fueron completamente removidos por la calcinación del material a 500 °C durante 4 h. [85] En referencia a las especies de W, la banda más intensa presente a 960 cm^{-1} corresponde al modo de vibración de estiramiento simétrico de doble enlace W=O de las especies W₇O₂₄⁻⁶ en la coordinación octaédrica. [86]

En el mismo espectro se observan otras bandas, un hombro pequeño a 715 cm^{-1} sugiere la presencia de WO₃ (modo de flexión W=O) [87, 88] así como una banda pequeña a 270 cm^{-1} correspondiente al modo de deformación del W-O-W el cual ya se ha reportado en la literatura para este tipo de casos. [89]

Las especies de Mo, exhiben una banda a 830 cm^{-1} , la cual nos indica presencia de MoO₃ ortorrómbico con enlaces Mo-O-Mo [90], así como dos pequeñas banda más, la primera a 200 cm^{-1} asociada al ión Mo₇O₂₄⁻⁶ y una segunda banda a 361 cm^{-1} correspondiente al modo de flexión del Mo-O_t (t: átomos de oxígeno terminal) en las especies de heptamolibdato, [91] las cuales ya se conoce que son fácilmente sulfurables, dichas especies estarán involucradas en la generación de sitios activos del catalizador una vez sulfurado.

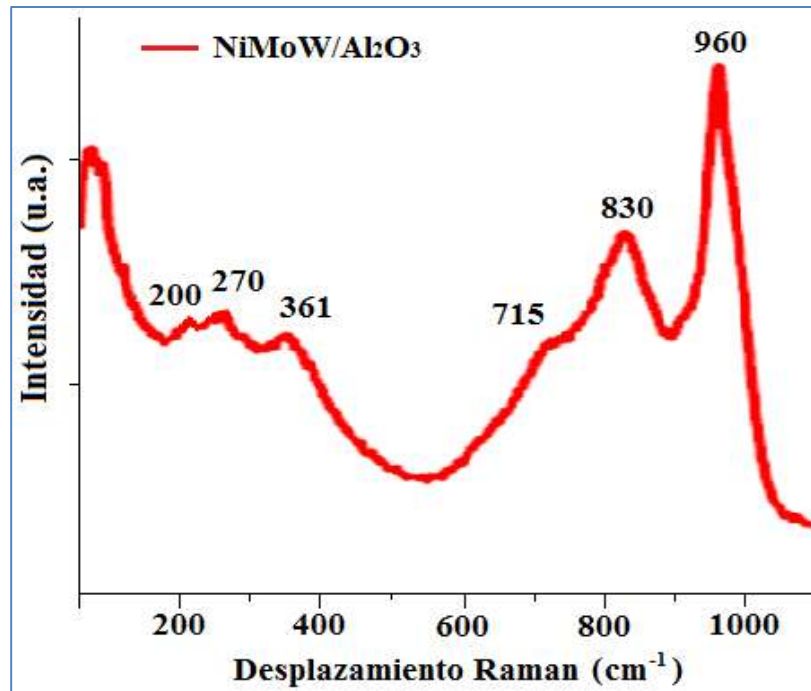


Figura 4.12. Espectro de Raman del catalizador NiMoW/Al₂O₃ sintetizado por co-impregnación en estado óxido.

Por otro lado el soporte (Alúmina) exhibe bandas en el espectro Raman muy débiles en la región de 100-1100 cm⁻¹ debido a la baja polarizabilidad de los átomos y al carácter iónico de los enlaces Al-O motivo por el cual no se presenta un espectro de dicho material [92].

4.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Esta técnica se le realizó, con el objetivo de obtener información acerca de la morfología general de los materiales como es el tamaño de partículas, uniformidad de partícula, distribución de los metales en el soporte y composición química de los materiales.

En la figura 4.13 se reportan las micrografías de SEM de los cristales de Tiotungstato de amonio, donde se pueden observar cristales de tamaños variables, esto debido a que en la preparación de la muestra se tuvieron que triturar para realizar un adecuado montaje en la cinta de carbono. En las micrografías se observa claramente que son cristales finos y de crecimiento uniforme en forma de aguja, se pueden ver cristales de tipo plato hexagonal irregular de tamaños variables entre los 50-70 nm.

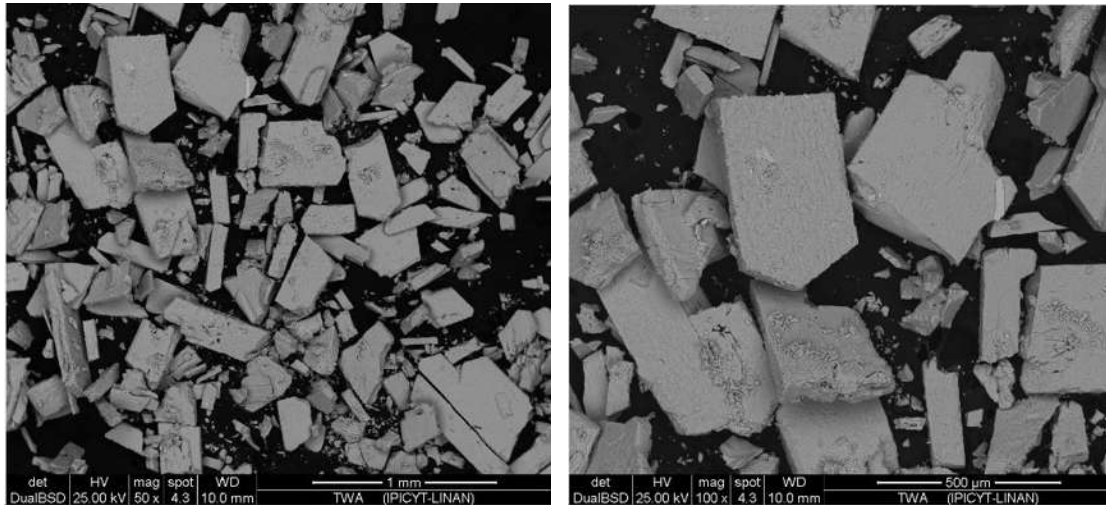


Figura 4.13. Micrografías de SEM, de los cristales de Tiotungstato de amonio (TWA). En la izquierda a una magnificación de 50x, y en la derecha a una magnificación de 100x.

Para corroborar que los cristales sintetizados pertenecen efectivamente a TWA, se realizó un EDS en diferentes puntos de la muestra, o bien a diferentes cristales, el cual se presenta en la figura 4.14.

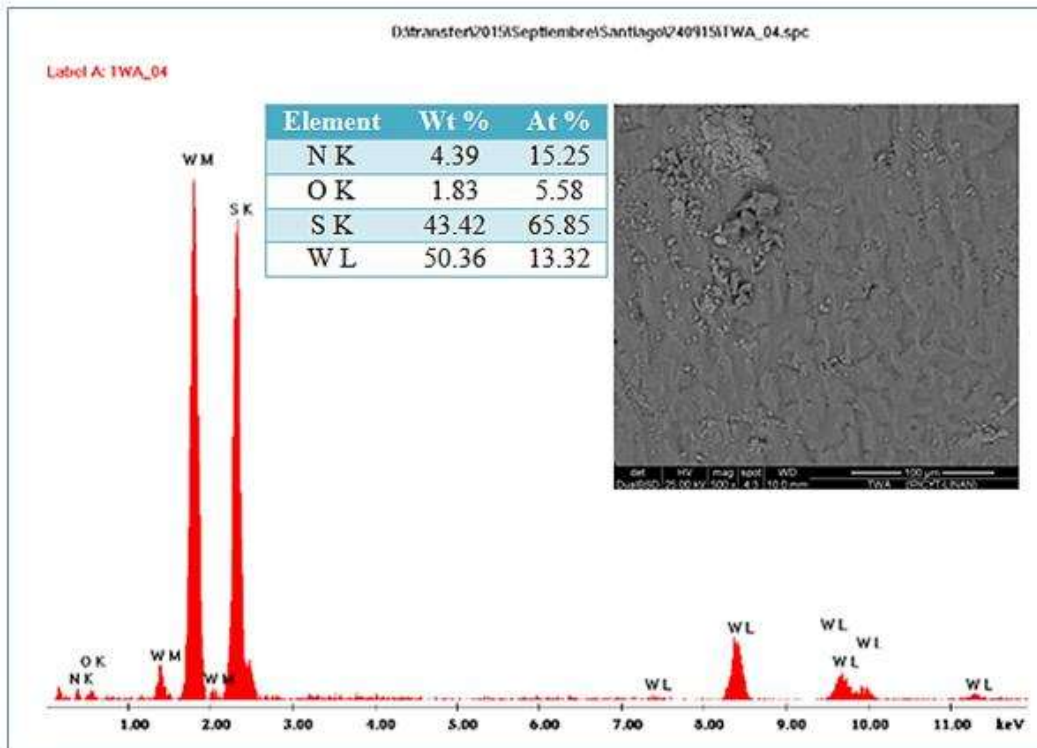


Figura 4.14. Espectro de EDS de los cristales de TWA, en la figura de la derecha se observa la zona de donde fue tomado el EDS, a una magnificación de 500x.

En la figura 4.15, se reportan las micrografías de SEM de los cristales de tiomolibdato de amonio donde se pueden observar cristales finos de forma alargada, esto debido a que en la preparación de la muestra se molieron para realizar un adecuado montaje en la cinta de carbono. En las micrografías tomadas se observa claramente que son cristales finos y de crecimiento uniforme en forma de aguja, con algunos cristales de tipo plato hexagonal irregular muy parecidos a los de TWA.

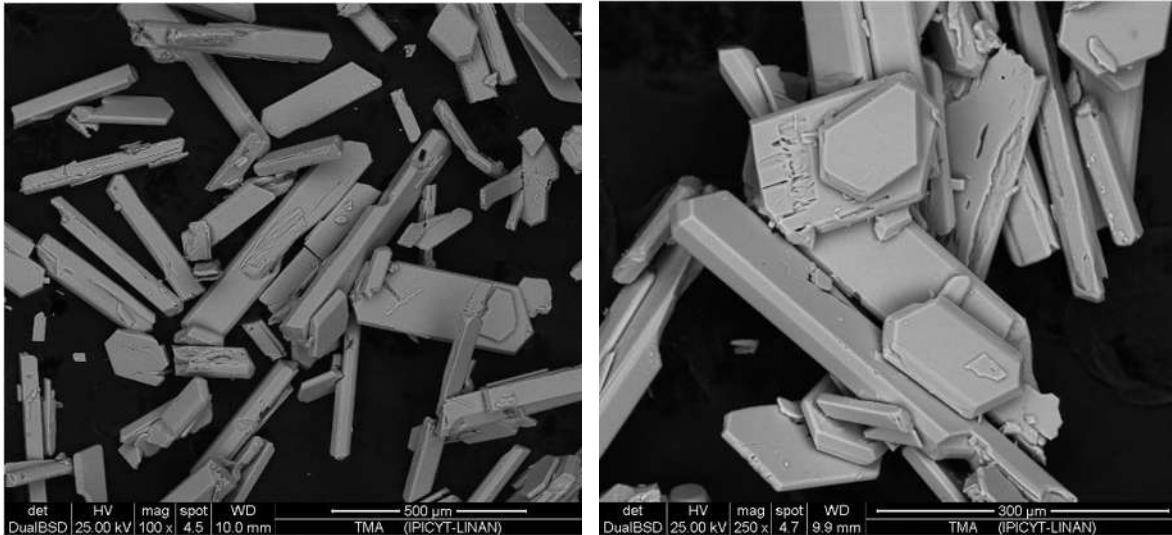


Figura 4.15. Micrografías de SEM, de los cristales de tiomolibdato de amonio (TMA). En la izquierda a una magnificación de 100x, y en la derecha a una magnificación de 250x.

Para corroborar que los cristales sintetizados pertenecen efectivamente a TMA, se realizó un EDS en uno de los cristales de la muestra, o bien a diferentes cristales, el cual se presenta en la figura 4.16. Cabe mencionar que la señal que se presenta el molibdeno de la capa L entre 2.5-2.7 keV suele empalmarse con la señal del azufre de la capa K, pero la señal presentada por el Mo, es de mayor intensidad que la del S.

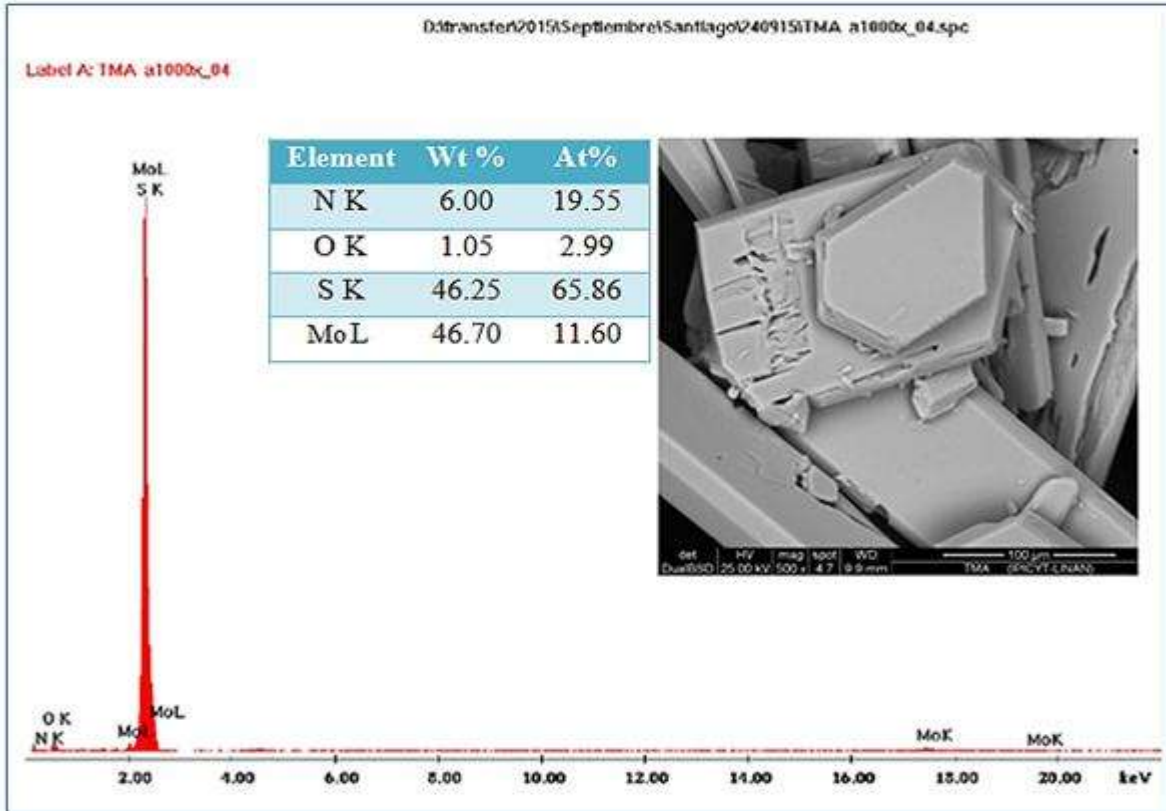


Figura 4.16. Espectro de EDS de los cristales de TMA, en la figura de la derecha se observa la zona de donde fue tomado el EDS, a una magnificación de 500x.

Las micrografías de SEM, del soporte oxido de aluminio sintetizado por el método de *sol gel* se determinó la uniformidad del tamaño de partícula, así como composición química y características superficiales. En la figura 4.17, se muestran las micrografías de la Alúmina, donde se puede observar que el soporte presenta un tamaño de partícula de aglomerados.

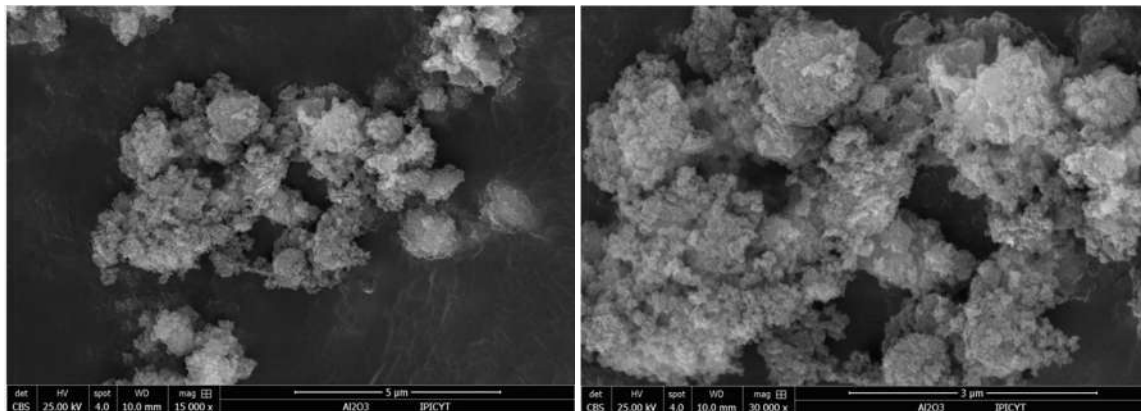


Figura 4.17. Micrografías de SEM del Al₂O₃. Izquierda a 15000x y derecha a 30000x.

Por medio de dicha técnica se estudió la morfología del soporte y se determinó el tamaño de partícula promedio que se encuentra entre 7 – 25 μm , se observó que se tiene una homogeneidad en el mismo, las pequeñas partículas de mayor tamaño pueden atribuirse a que al momento del tamizado de la muestra se hayan quedado algunos residuos de partículas de mayor tamaño. En la figura 4.18 se presenta un EDS del soporte corroborando que efectivamente se tienen los elementos deseados y que no presenta contaminantes.

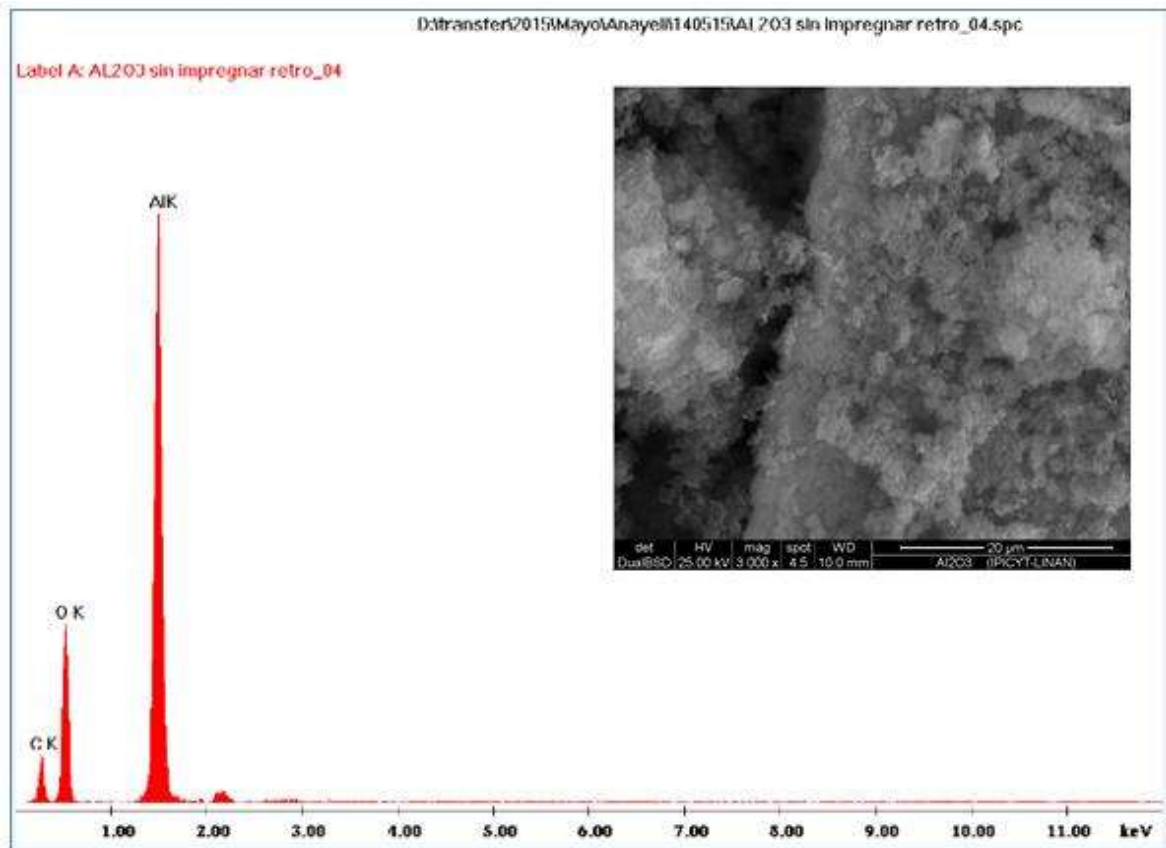


Figura 4.18. Espectro de EDS del soporte oxido de aluminio, la figura de la derecha muestra la zona de donde se tomó el EDS, a una magnificación de 8000x.

La Alúmina (soporte) una vez sintetizado, se le adicionaron los metales Ni, Mo y W por el método de co-impregnación, a este material se le realizó SEM para estudiar su morfología, así como la dispersión y la homogeneidad de los metales en el soporte, para lo cual en la figura 4.19, se presentan las micrografías de dicho material.

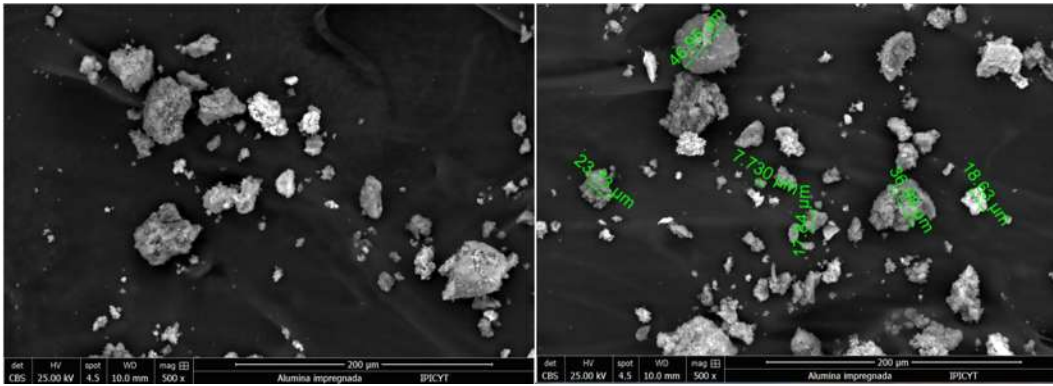


Figura 4.19. Alúmina impregnada con los metales antes de la activación.

En la **figura 4.20** se presenta el espectro de EDS, del catalizador NiMoW/Alúmina antes de reacción, donde observamos de manera general la presencia de nuestros metales así como de azufre, debido al proceso de activación y de los sulfuros o las fases activas del catalizador.

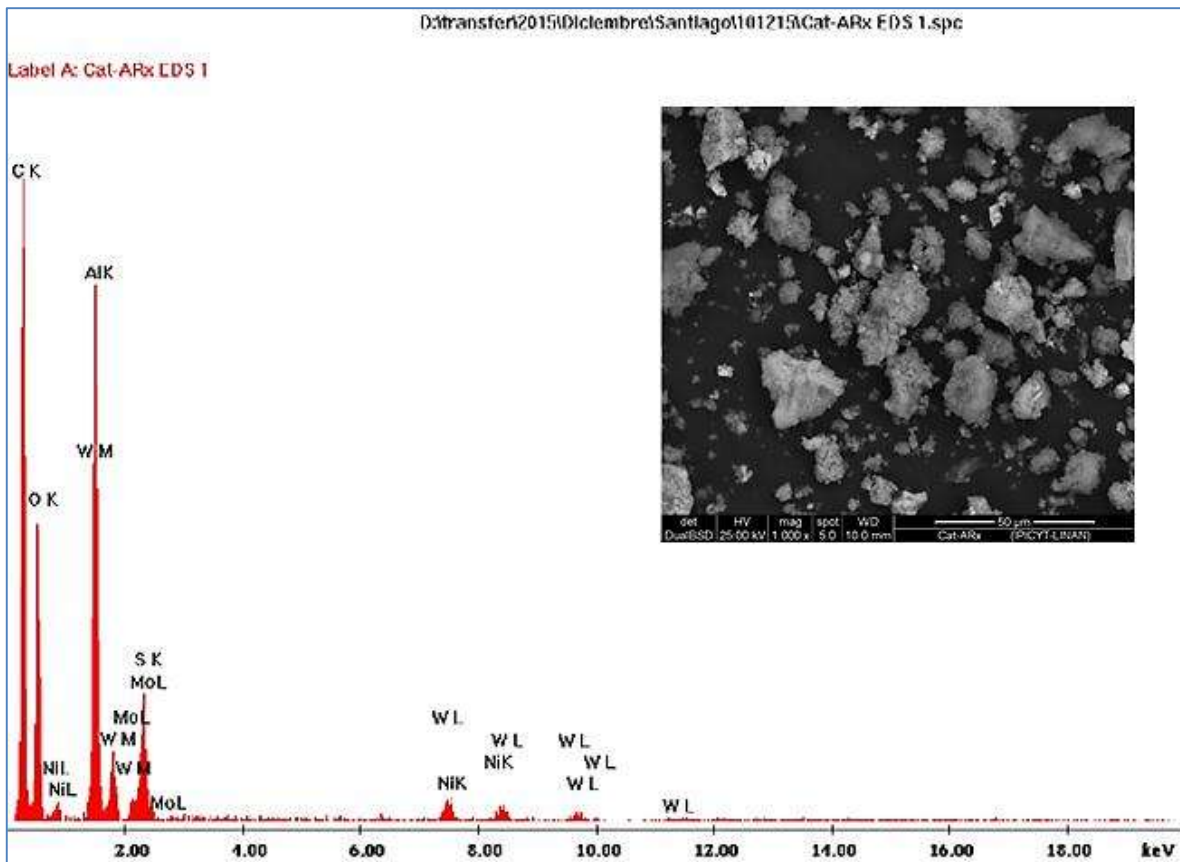


Figura 4.20. Espectro de EDS del catalizador NiMoW/Al₂O₃ antes de reacción, a una magnificación de 1000x.

Las micrografías del catalizador, tomadas antes y después de la reacción de HDO del fenol (figura 4.21) para determinar si se observa algún cambio significativo en la morfología y composición química del catalizador.

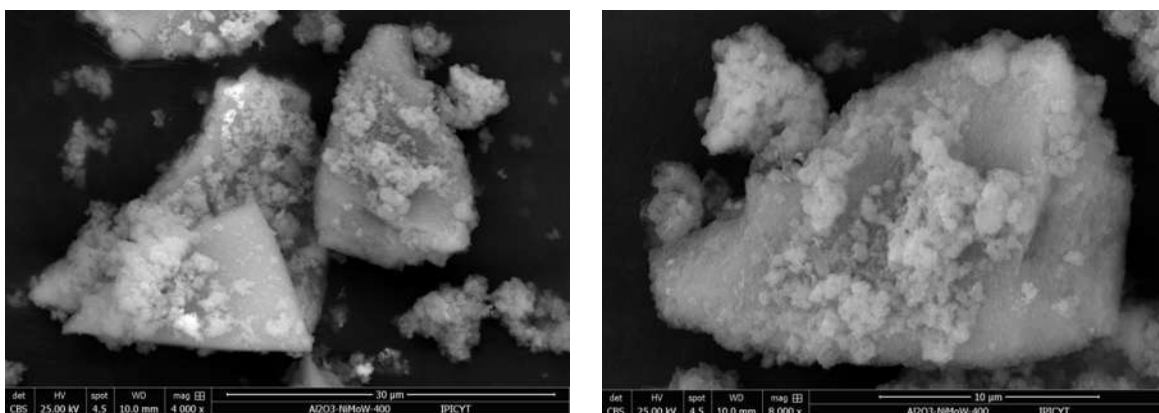


Figura 4.21. Catalizador NiMoW/Alúmina. En la izquierda antes de reacción y en la derecha después de reacción de HDO del fenol.

Para finalizar con el análisis de SEM de nuestro catalizador sulfurado NiMoW/Al₂O₃ antes de la HDO del fenol, se le realizó un mapeo para determinar con mayor claridad la dispersión de los metales, es decir que tan uniforme se encuentran distribuidos en nuestro soporte, cabe mencionar que debido a que este tipo de análisis es muy puntual, es decir de un tamaño de área muy pequeño, puede arrojar porcentajes con mínimas variaciones (figura 4.22).

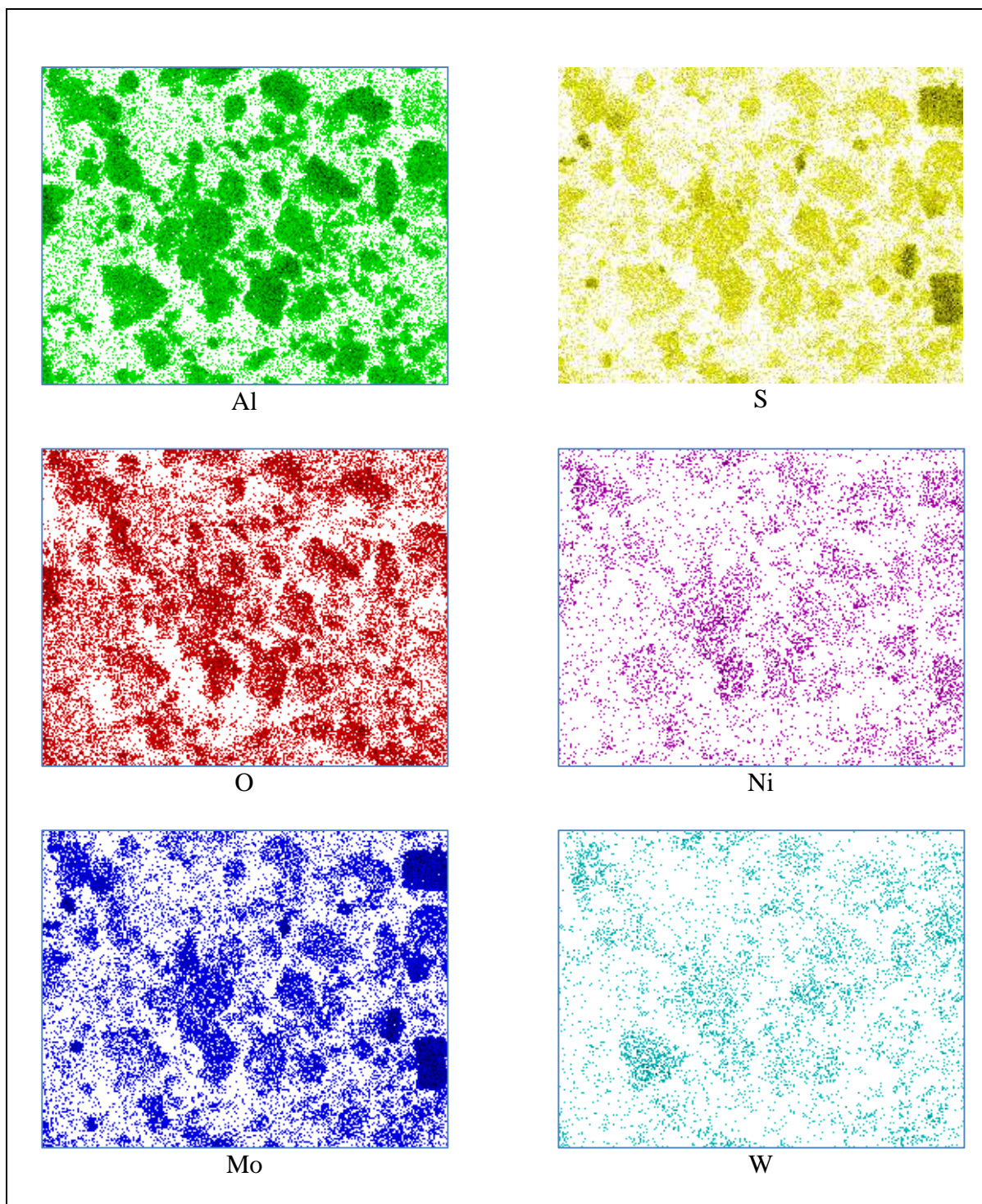


Figura 4.22. Mapeo realizado del EDS del catalizador NiMoW/Al₂O₃ antes de reacción, a una magnificación de 1000x.

También se le realizó otro análisis por EDS (figura 4.23) para corroborar que no haya cambios en la composición química del catalizador después de que se llevara a cabo la reacción de hidrogenación de la molécula del fenol.

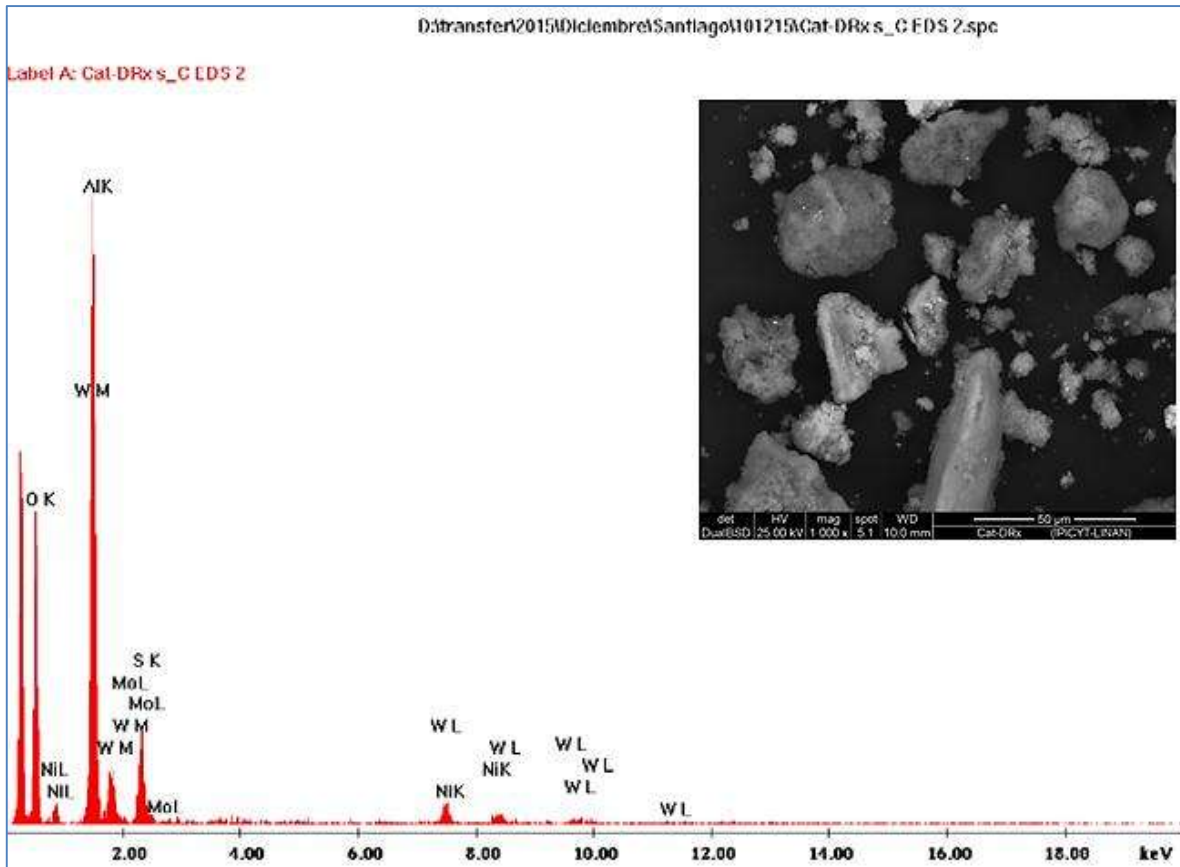


Figura 4.23. Espectro de EDS del catalizador NiMoW/Alúmina después de reacción, a una magnificación de 1000x.

Para finalizar con el análisis de SEM de nuestro catalizador sulfurado NiMoW/Alúmina después de la HDO del fenol, en la figura 4.24 se muestra un mapeo para corroborar que no hay cambios en la dispersión de los metales.

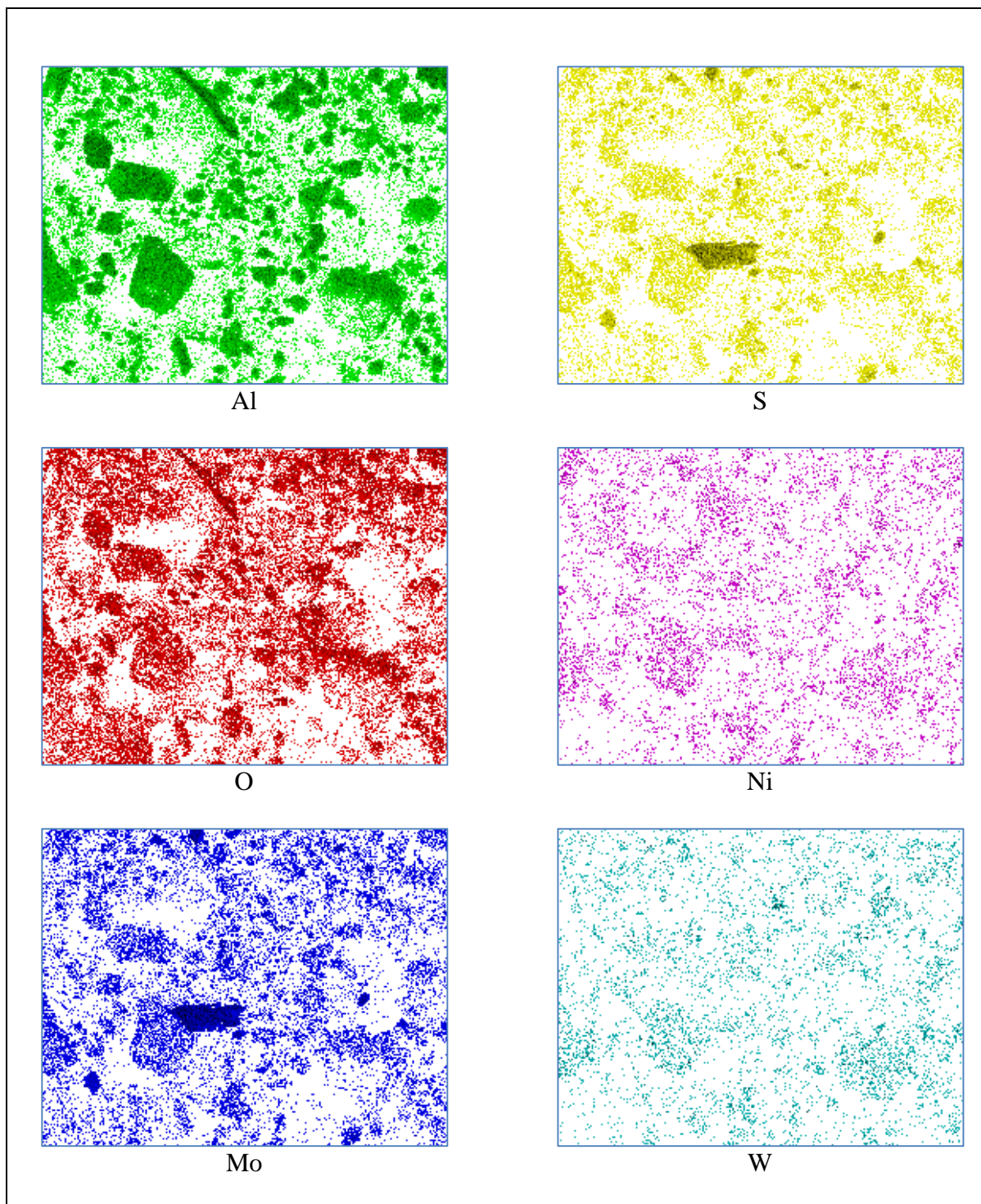


Figura 4.24. Mapeo realizado del EDS del catalizador NiMoW/Alúmina después de reacción, a una magnificación de 1000x.

En el mapeo realizado, se puede observar que se cuenta con una distribución homogénea de los metales Ni, Mo y W en nuestro soporte el óxido de aluminio.

4.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

La Microscopía Electrónica de Transmisión del catalizador trimetálico NiMoW/Alúmina sulfurado, se realizó con el objetivo de obtener más información acerca de la dispersión de las especies catalíticamente activas, MoS₂ y WS₂.

En la figura 4.25, se muestra la micrografía de MET-AR del catalizador sintetizado. Se observa la morfología de franjas típicas de las fases de MoS₂ y WS₂ en los catalizadores obtenidos [93], además presentan un buen apilamiento en la dirección *c*, lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante DRX en los cuales se observa una mayor intensidad en el pico correspondiente al plano (002) para este catalizador que en base a la fichas cristalográfica JCPDS No. 00-037-1492 para MoS₂ y la JCPDS No 00-008-0237 para WS₂.

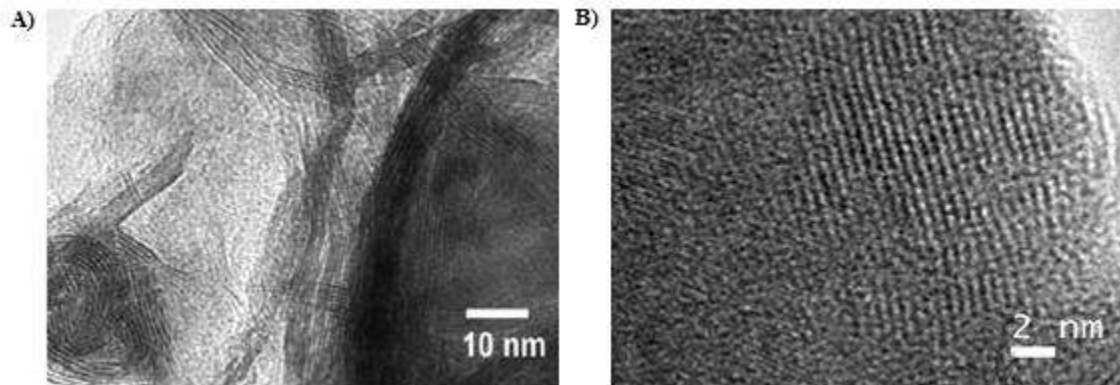


Figura 4.25. Micrografías de TEM-AR del catalizador sulfurado NiMoW/Alúmina, A) vista a 10 nm y B) vista a 2 nm.

Una vez obtenidas las micrografías por MET-AR estas se analizaron en el software Gatan Digital Micrograph versión 2.30.542.0-2013, con el propósito de determinar la distancia interplanar de la dirección (002) en el apilamiento de los cristales de MoS₂ y WS₂ ya que este se encuentra relacionado con la selectividad y actividad del catalizador. Una característica importante de la estructura de estos sulfuros es que los catalizadores pobremente cristalinos presentan una mayor actividad catalítica debido a las vacancias de azufre en la estructura del material.

Los cristales exhiben una distancia aproximada de apilamiento interplanar de 6.22 Å (figura 4.26) característica de los sulfuros mencionados lo cual puede verificarse en base a las cartas cristalográficas reportadas. Esto concuerda con los picos obtenidos en XRD en los cuales se detectaron los picos correspondientes a las fases cristalinas lo que sugiere que

el tamaño de los cristales es muy pequeño y estos se encuentran bien dispersos en el soporte, tal como se muestra en los mapeos realizados en SEM, así como en las micrografías presentadas.

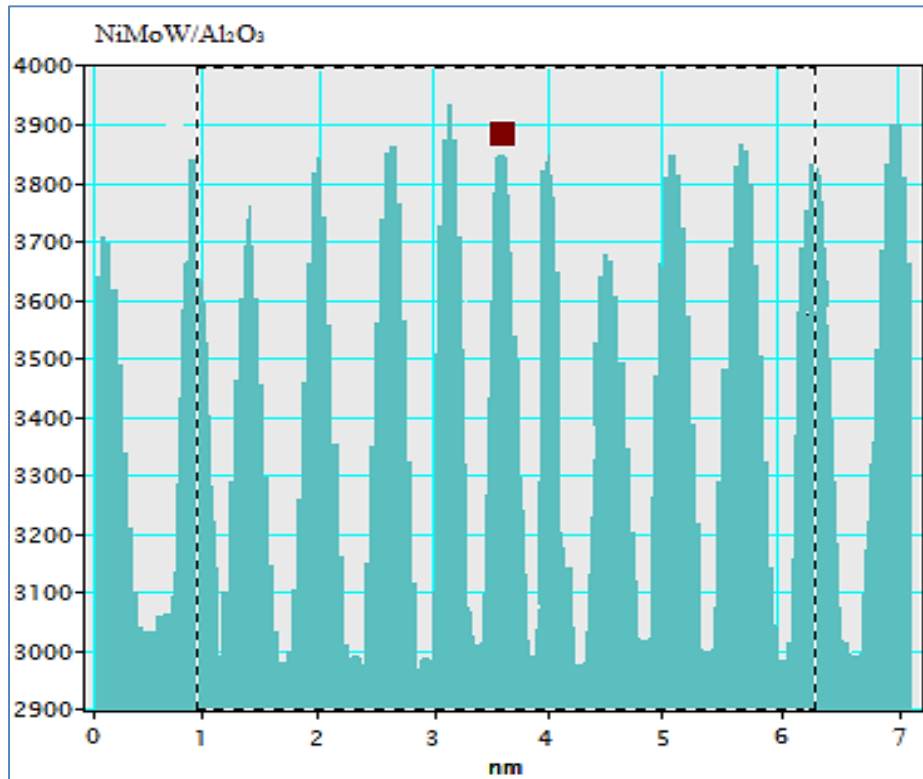


Figura 4.26. Perfil de intensidades de las especies activas del catalizador sulfurado NiMoW/Al₂O₃.

4.8. ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

La reacción de HDO del fenol fue evaluada en un reactor por lotes (batch) de alta presión Parr, modelo 4842, a 350 °C, 400 rpm y 6.8 MPa de presión, en base a lo reportado por Vargas y col., en el 2009 para catalizadores útiles en la HDO de compuestos oxigenados. El análisis de la actividad catalítica fue estandarizado para evaluar correctamente la misma, en un tiempo de reacción de 5 h, en base a lo establecido en procesos de HDO de moléculas oxigenadas.

Se presentan los tiempos de retención de cada uno de los productos de reacción (tabla 1), en base a los obtenidos en los estándares realizados que se presentan en el apéndice C.

Productos de reacción	Tiempo de retención (min)
Metilciclopentano	3.0 – 3.2
Benceno	10.0 – 10.5
Ciclohexano	10.0 – 10.5
Ciclohexeno	13.0 – 13.7
Ciclohexanona	21.5 – 22.0
Ciclohexanol	22.5 – 22.7
Fenol	24.9 – 25.1
Decalina (disolvente)	27.0 – 28.5

Tabla 1. Productos de reacción de la HDO del fenol, y tiempos de retención en el cromatógrafo de gases; columna capilar HP-Ultra 2.

En la figura 4.27, se observa el espectro original para especificar cada uno de los picos obtenidos en cromatografía de gases, esto se realizó en base a los tiempos de retención de cada producto de reacción.

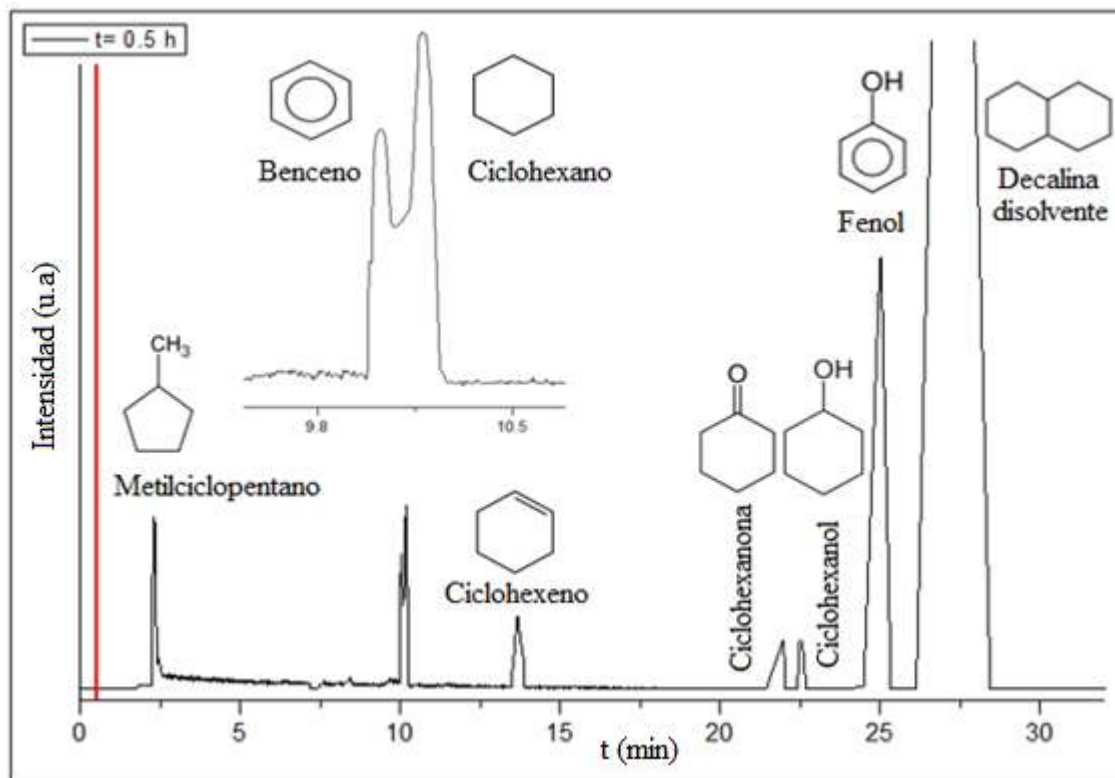


Figura 4.27. Cromatograma de la HDO del fenol con el catalizador NiMoW/Al₂O₃ a un tiempo de reacción de 30 min.

Podemos observar en el cromatograma, un traslape de dos de los picos obtenidos, en un tiempo de retención entre 10 – 10.5 min correspondiente al benceno y al ciclohexano, lo cual es debido a que sus puntos de ebullición, se encuentran demasiado cerca uno del otro (benceno = 80.0 °C y ciclohexano = 80.74 °C), debido a que la cromatografía de gases se basa en los puntos de ebullición de los compuestos, en la amplificación del cromatograma podemos ver que se observan dos bandas, la primera está asignada al benceno por presentar un menor punto de ebullición y la segunda es la correspondiente al ciclohexano esto se puede corroborar con los cromatogramas de las patrones de referencia analizados y presentados en el apéndice C.

La transformación del fenol promovida por el catalizador NiMoW/Al₂O₃, es llevada a cabo en base a dos vías; la primera vía desoxigenación directa (DDO), implica una escisión directa del enlace Csp²-O del enlace C-O de la molécula del fenol, produciendo un compuesto aromático, el benceno, la segunda ruta es la hidrodeshidroxigenación (HYD) donde primeramente se lleva a cabo la hidrogenación del anillo aromático, seguido de la escisión del enlace Csp³-O, produciendo compuestos como el ciclohexanol, ciclohexeno y ciclohexano (figura 4.28).

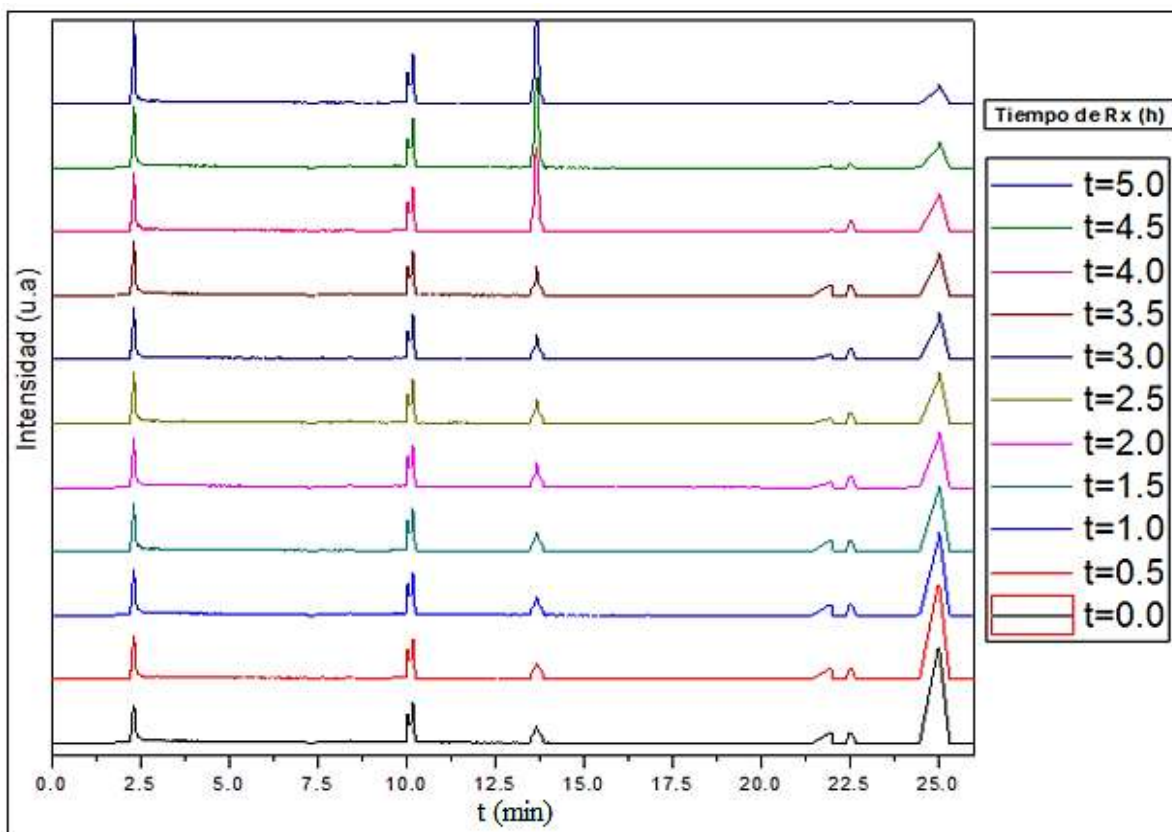


Figura 4.28. Cromatogramas de la HDO del fenol con el catalizador NiMoW/Al₂O₃.

Podemos observar también que se obtienen compuestos como son el metilciclopentano el cual se forma por un re-arreglo en la molécula y gracias a las condiciones de reacción (temperatura y presiones altas, de 350 °C y 6.8 Mpa respectivamente), los cuales proporcionan un ambiente químico favorable para la apertura del ciclo. También se logró identificar la ciclohexanona como producto de reacción, la cual se obtiene al hidrogenar primeramente el anillo aromático, es decir, se reduce la molécula y posteriormente la formación del doble enlace C=O (figura 4.28).

La conversión total de la molécula del fenol fue de un 92 % (figura 4.29), esto en base a los cálculos obtenidos de la integral del área bajo la curva, donde se puede determinar en base a lo obtenido en la caracterización, que el catalizador NiMoW/Al₂O₃, presenta una alta actividad catalítica para la HDO del fenol.

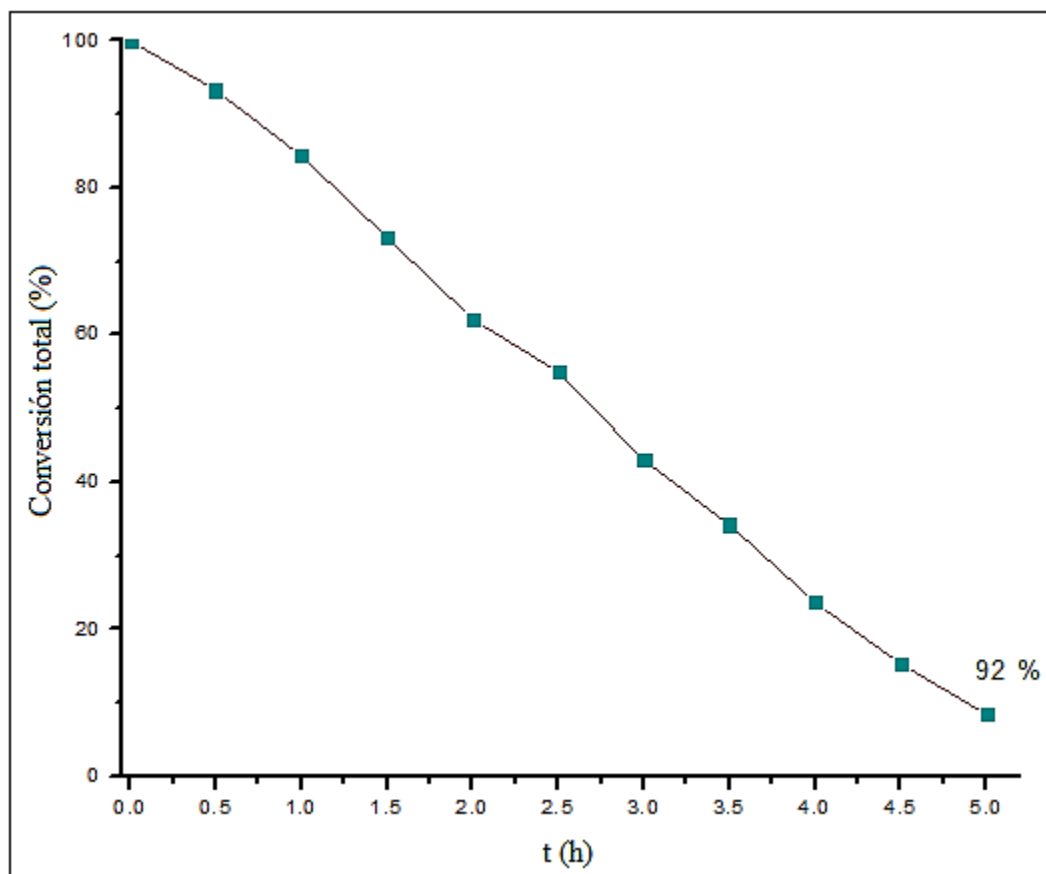


Figura 4.29. Conversión total de la HDO del fenol con el catalizador NiMoW/Al₂O₃.

En base a los resultados obtenidos en los cromatogramas (Figura 4.28) para la estandarización de la reacción así como en la actividad catalítica presentada, podemos determinar que la conversión de fenol dentro del medio de reacción se lleva a cabo por dos vías primero la DDO del fenol, donde obtenemos benceno y en cual corresponde y coincide

con el tiempo de retención obtenido en su patrón Decalina:benceno 95:5 (Figura C.3) que se presenta en el apéndice C.

Posteriormente por la vía de HYD, se lograron identificar los productos: metilciclopentano, ciclohexeno y ciclohexano, así como el ciclohexanol y ciclohexanona los cuales son obtenidos primeramente por la hidrogenación del anillo aromático, esto en base a los patrones establecidos en el apéndice C, donde se realizaron diluciones 95:5 (disolvente, con cada uno de los productos esperados respectivamente), con la finalidad de establecer los tiempos de retención específicos para cada compuesto dentro del cromatografía de gases, donde utilizamos una columna capilar HP-Ultra 2 (30 M X 0.32 MM d.i.) de esta manera estandarizamos los tiempos de retención de cada uno de los productos esperados, cabe mencionar que en nuestro esquema de reacción presentamos al hexano con un posible producto de la reacción de HDO del fenol, como el método utilizado para la estandarización comenzamos en 70 °C no se observó en los cromatogramas.

La conversión de fenol con el catalizador NiMoW/Al₂O₃, fue de un 92 % donde se llevada cabo por dos vías simultáneas: HYD y DDO; la selectividad observada resulto ser HYD/DDO = 1.4 en base a la ecuación siguiente:

$$\frac{HYD}{DDO} = \frac{\sum[P_{HYD}]}{\sum[P_{DDO}]}$$

donde: $[P_{HYD}]$ y $[P_{DDO}]$ = concentración de productos por la vía HYD o bien DDO

Esto nos indica que la vía de HYD es favorecida con respecto a la DDO, debido al tipo de sitios activos presentes en el catalizador, además de que se conoce que el Ni es un catalizador muy utilizado en procesos de hidrogenación, por ello deducimos que la molécula prefiere llevar a cabo ciertas reducciones en el anillo aromático de la molécula antes de proceder a la escisión directa del enlace Csp²-O del fenol.

CONCLUSIONES

En base a los resultados de la actividad catalítica presentada de un 92 % de conversión total de la molécula del fenol, y a la caracterización de los materiales, se puede determinar que se obtuvieron materiales mesoporosos, característica importante para evitar problemas difusionales durante la reacción de HDO debido a que los poros son de mayor tamaño respecto a la molécula del fenol y a los productos de reacción.

Los sulfuros metálicos se encuentran bien dispersos en el catalizador, reflejo de ello es la estructura pobremente cristalina mostrada en los patrones de difracción de DRX y la baja intensidad en el espectro Raman, esto también puede corroborarse en los mapeos realizados en SEM, donde se aprecia una distribución uniforme de los elementos que conforman nuestro catalizador. Con los resultados obtenidos en TEM se puede confirmar la presencia de sulfuros metálicos, en base a las micrografías, la distancia interplanar y al perfil de intensidades obtenidas.

Los catalizadores mostraron propiedades texturales deseables (área superficial, distribución y tamaño de poro) para la reacción estudiada, reflejo de ello es la actividad catalítica que presenta el catalizador, la cual es muy favorable con respecto a otros catalizadores mono y bimetálicos.

El catalizador NiMoW/Al₂O₃ presenta una vida media útil muy buena, prueba de ello es la actividad catalítica presentada durante la reacción y además de que se le realizaron lavados con 2-propanol una vez finalizada la reacción y fue caracterizado nuevamente por el método BET determinando que su área superficial no tenía una variación significativa lo cual es señal de que no se contamina y no presenta modificaciones en los poros, en las micrografías obtenidos en SEM se puede observar que no varía su morfología y distribución de los sulfuros en el catalizador.

La conversión de fenol dentro del medio de reacción se lleva a cabo por dos vías primero la DDO del fenol, donde se obtiene el benceno. A la par ocurre la vía de HYD, se lograron identificar los productos: metilciclopentano, ciclohexeno y ciclohexano, así como el ciclohexanol y ciclohexanona los cuales son obtenidos primeramente por la hidrogenación del anillo aromático, con subsecuentes reducciones esto debido a la atmosfera de hidrogeno dentro del medio de reacción. La selectividad observada fue de HYD/DDO = 1.4 lo cual indica que el catalizador prefiere la ruta de la hidrogenación para la HDO del fenol.

Perspectivas.

- Realizar pruebas catalíticas utilizando otras moléculas, por ejemplo el guayacol o bien alguna muestra de algún bio-aceite.

- Estandarizar la reacción variando el solvente del medio, una propuesta es n-heptano.

- Probar y estandarizar el sistema reportado utilizando otro catalizador trimetálico como es el $\text{CoMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$

REFERENCIAS

1. M. Stocker, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 9200.
2. R.N. Colvile, E.J. Hutchinson, J.S. Mindell, R.F. Warren, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 1537-1565.
3. R. Lødeng, L. Hannevold, H. Bergem, M. Stocker, in: K. Triantafyllidis, A. Lappas, M. Stocker (Eds.), *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Biofuels and Biochemicals*, Elsevier, Amsterdam, 2013.
4. G.W. Huber, P. O'Connor, A. Corma, *Appl. Catal. A: Gen.* 329 (2007).B.
5. Donnis, R.G. Egeberg, P. Blom, K.G. Knudsen, *Top. Catal.* 52 (2009) 229.
6. A. Pinheiro, D. Hudebine, N. Dupassieux, C. Geantet, *Energy Fuels* 23 (2009) 1007.
7. A. Daudin, T. Chapus, *Prepr. Pap. – Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* 54 (2) (2009) 122.
8. D.C. Elliott, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1792.
9. Q. Bu, H. Lei, A.H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, *Biofuels the production* (2010) p. 32
10. E. Furimsky, *Applied Catalysis A: General* 199 (2000) 147.
11. T. Klimova, Y. Huerta, M. L. Rojas Cervantes, R. M. Martín Aranda, J. Ramírez, *Preparation of catalysis VI Scientific Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysis*, p. 411 (1995).
12. S.L. Soled, M. Sabato, R. Krycak, H. Vroman, T.C. Ho, K.L. Riley, *US patent* 6,299,760 B1 (2001).
13. J. Ramirez, L. Cedeño, G. Busca, *Journal of catalysis* 184 (1999) 59-67.
14. T. Klimova, D. Solís Casados, J. Ramírez, *Catalysis Today* 43 (1998) 135-146.
15. D. Solis, T. Klimova, J. Ramírez, T. Cortez, *Catalysis Today* 98 (2004) 99-108.
16. B. Caloch, M.S. Rana, J. Ancheyta, *Catalysis Today* 98 (2004) 91-98.
17. P. Raybaud, *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 76-91.
18. A. Guevara-Lara, R. Bacaud and M. Vrinat, “Highly active NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysis: influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity” *Applied Catalysis A: General* 328 (2007) 99-108.
19. R. Maya. Yescas. *Ingeniería de Reactores Químicos*, Edición 2008
20. S.J. Torrisi, M.P. Gunter, *Criterion Catalyst and Technologies CRI438* (2004).
21. D.C. McCulloch, ed. B.E. Leach (Academic Press, New York) Vol. 1 (1983).
22. 2003/30/CE Directive, *Official Journal of European Union*, 2003.
23. <http://www.bp.com/> (2010). Fecha de revisión: 24-11-15.
24. Bridgwater, A. V.; Czernik, S.; Diebold, J.; Meier, D.; Oasmaa, A.; Peakocke, C.; Piskorz, J.; Radlein, D. *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*; CPL Press: Newbury, U.K., 1999.
25. Holmgren, J.; Marinageli, R.; Nair, P.; Elliott, D. C.; Bain, R. *Hydrocarbon Process.* 2008, 95–103.
26. Raffelt, K.; Henrich, E.; Koegel, A.; Stahl, R.; Steinhardt, J.; Weirich, F. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2006, 129, 153–164.
27. Zhang, W.; Zhan, Y.; Zhao, L.; Wei, W. *Energy Fuels* 2010, 24, 2052–2059.

28. E.O. Odebunmi, D.F. Ollis, *J. Catal.* 80 (1983) 56–64.
29. E. Laurent, B. Delmon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2516–2524.
30. B.S. Gevert, J.-E. Otterstedt, F.E. Massoth, *Appl. Catal.* 31 (1987) 119–131.
31. C. Moreau, C. Aubert, R. Durand, N. Zmimta, P. Geneste, *Catal. Today* 4 (1988) 117–131.
32. Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J.-D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K. G.; Jensen, A. D. *Appl. Catal., A* 2011, 407, 1–19.
33. Furimsky, E.; Massoth, F. E. *Catal. Today* 1999, 52, 381–495
34. Sara Boullousa-Eiras, Rune Lødeng, Hakon Bergem, Michael Stocker, Lenka Hannevold, Edd A. Blekkan; Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts. Department of Chemical Engineering, SINTEF Materials & Chemistry, Department of Kinetics and Catalysis, N-7465 Trondheim, Norway; 2013.
35. Moberg, D. R.; Thibodeau, T. J.; Amar, F. G.; Frederick, B. G. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 13782–13795.
36. Vargas, A.; Bürgi, T.; Baiker, A. *J. Catal.* 2004, 222, 439–449.
37. Vargas, A.; Reimann, S.; Diezi, S.; Mallat, T.; Baiker, A. *J. Mol. Catal.* 2008, 282, 1–8.
38. Yakovlev, V. A.; Khromova, S. A.; Sherstyuk, O. V.; Dundich, V.O.; Ermakov, D. Y.; Novopashina, V. M.; Lebedev, M. Y.; Bulavchenko, O.; Parmon, V. N. *Catal. Today* 2009, 144, 362–366.
39. Stakheev, A. Y.; Kustov, L. M. *Appl. Catal., A* 1999, 188, 3–35.
40. Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2007.
41. Peter M. Mortensen, Jan-Dierk Grunwaldt, Peter A. Jensen, and Anker D. Jensen*; Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil. Department of Chemical and Biochemical Engineering, 229, DK-2800. Lyngby, Denmark Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry, D-79131 Karlsruhe, Germany. July 1, 2013.
42. A. Guevara-Lara, R. Bicaud and M. Vrinat, “Highly active NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysis: influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity” *Applied Catalysis A; General* 328 (2007) 99-108.
43. C. J. Brinker, G. W. Scherer, “The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, Academic: New York (1990).
44. Dispersión y difracción de Rayos X, checado en la página: www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografía/parte_05.html. 02-12-2014
45. P. A. Webb and C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, micromeritics Instrument Corporation, 2001.

46. T. Klimova, Y. Huerta, M. L. Rojas Cervantes, R. M. Martín Aranda, J. Ramirez, Preparation of catalysis VI Scientific Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysis, 411 (1995)
47. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic: New York (1990).
48. B. Scheffer, P. Molhoek and J. A. Moulijn, Applied Catalysis Vol. 76(1982) 241.
49. Soizic Brillouet, Elena Baltag, Sylvette Brunet, Frédéric Richard, "Deoxygenation of decanoic acid and its main intermediates over unpromoted and promoted sulfided catalysts". Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285 Université de Poitiers – CNRS, 4, rue Michel Brunet, BP633, 86022 Poitiers Cedex, France, 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
50. S. Echeandia, P.L. Ariasa, V.L. Barriola, B. Pawelec, J.L.G. Fierrob "Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors". School of Engineering (UPV/EHU), Chemical and Environmental, Engineering Department, c/Alameda Urquijo s/n, 48013 Bilbao, Spain, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, Spain. 2010.
51. E. Furimsky, Applied Catalysis A: General 199 (2000) 147.
52. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, Springer, Berlin (1996).
53. S.P. Ahuja, M.L. Derrien, J.F. Le Page, Product R&D 9 (1970) 272-281.
54. T. Kabe, W. Qian, A. Funato, Y. Okoshi, A. Ishihara, Physical Chemistry Chemical Physics 1 (1999) 921-927.
55. K.T. Ng, D.M. Hercules, The Journal of Physical Chemistry 80 (1976) 2094-2102.
56. 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, Catalysis Today 4 (1988) 39-55.
57. B. Scheffer, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, Journal of catalysis 121 (1990) 18-30.
58. D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix, M. Vrinat, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 211 (2004) 179-189.
59. S.L. Soled, M. Sabato, R. Krycak, H. Vroman, T.C. Ho, K.L. Riley, US patent 6,299,760 B1 (2001).
60. H. Nava, F. Pedraza, G. Alonso, Catalysis Letters 99 (2005) 65-71.
61. R. Huirache-Acuña, M.A. Albiter, J. Espino, C. Ornelas, G. Alonso-Nuñez, F. Paraguay-Delgado, J.L. Rico, R. Martínez-Sánchez, Applied Catalysis A: General 304 (2006) 124-130.
62. J. Bocarando, G. Alonso-Nuñez, W. Bensch, R. Huirache-Acuña, M. Del Valle, J. Cruz-Reyes, Catalysis Letters 130 (2009) 301-307.
63. R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, J.L.G. Fierro, Applied Catalysis B: Environmental 92 (2009) 168-184.
64. A. Olivas, D.H. Galván, G. Alonso, S. Fuentes, Applied Catalysis A: General 352 (2009) 10-16.

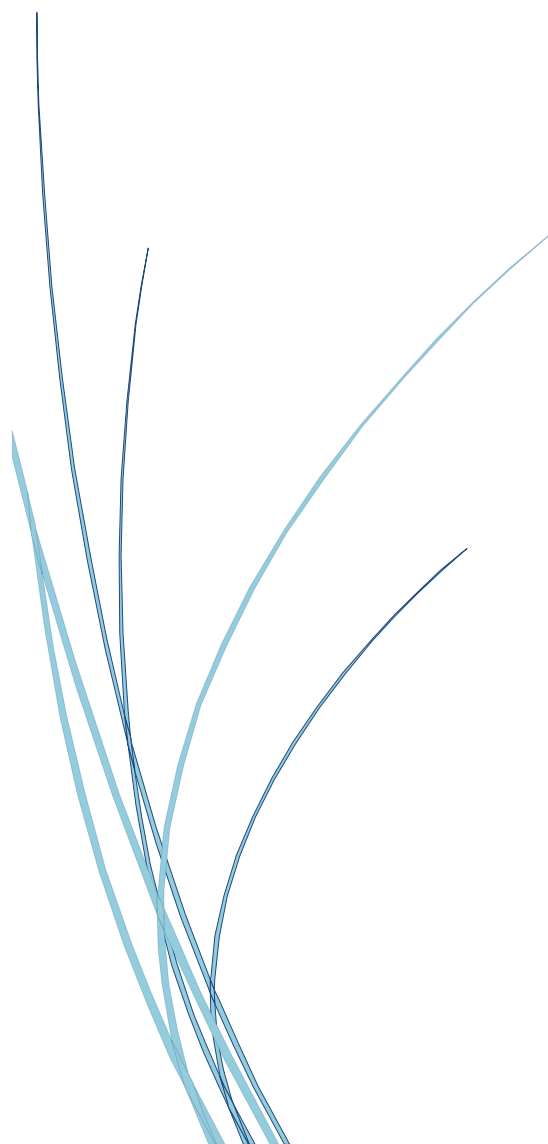
-
65. Y. Gochi, C. Ornelas, F. Paraguay, S. Fuentes, L. Alvarez, J.L. Rico, G. AlonsoNúñez, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 531-536.
 66. G. Hagenbach, P. Courty, B. Delmon, *Journal of catalysis* 31 (1973) 264-273.
 67. R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Journal of catalysis* 77 (1982) 564-566.
 68. M. Zdražil, *Catalysis Today* 3 (1988) 269-365.
 69. S. Fuentes, G. Diaz, F. Pedraza, H. Rojas, N. Rosas, *Journal of catalysis* 113 (1988) 535-539.
 70. D. Liu, L. Liu, G. Li, C. Liu, *Journal of Natural Gas Chemistry* 19 (2010) 530-533.
 71. M. Stocker, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 9200.
 72. Marcela Saraí Gutiérrez Díaz, Tesis Maestría: Catalizadores NiMoW soportados sobre materiales mesoporosos evaluados en la HDS del DBT: influencia del método de síntesis. División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, 2015.
 73. Maritza E. Cervantes-Gaxiola, M. Arroyo-Albiter, R. M. Yescas, J. L. Rico-Cerda, A. Guevara-Lara, J. Espino-Valencia. Synthesis, characterization and catalytic activity during hydrodesulphurization of dibenzothiophene of NiMoW, catalysts supported on Al-Ti mixed oxides modified with MgO, *Fuel*, (2012)
 74. Huirache Acuña R., Albiter M. A., Ornelas C. Paraguay Delgado F., Sanchez Martínez R., Alonso Núñez G. “Ni(Co)-Mo-W sulphide unsupported HDS catalysts by ex situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates” *Applied Catalysis A* 308, 134-142. (2006)
 75. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J. and Siemieniewska, T. “Reporting physical adsorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity” *IUPAQ recommendations Pure Appl. Chem.* 57, 603-619. (1985)
 76. Di Liu, Lihua Liu, Guangci Li, Chenguang Liu. “Synthesis, characterization and hydrodesulfurization activity of silica-dispersed NiMoW trimetallic catalysts” *Journal of Nature Gas Chemistry* 19, 530-533. (2010)
 77. S. Sigurdson, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, J. Adjaye. “Phosphorus promoted trimetallic NiMoW/ γ -Al₂O₃ sulfide catalysts in gas oil hydrotreating” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 219, 30-37. (2008)
 78. Qiheriman, LI Huifeng, Yuan Hui, Zhang Yunhong, Xu Guangtong. “Effect of Alumina Support on the Formation of the Active Phase of Selective Hydrodesulfurization Catalysts Co-Mo/Al₂O₃” *Chinese Journal of Catalysis* 32, 240-249. (2011)
 79. Skoog, Holler, Nieman. “Principios de Análisis Instrumental” Mc-Graw Hill. **5ta edición.**
 80. Z. Wu, Y. Chu, S. Yang, Z. Wei, C. Li, Q. Xin “Sulfur Effect on Mo₂Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts Studied by in-situ FT-IR Spectroscopy” *Journal of Catalysis* 194, 23-32. (2000)
 81. G. Mestl and T. K. K. Srinivasan. “Raman spectroscopy of monolayer-type catalysts: Supported molybdenum oxides” *Catal Rev. –Sci. Eng.* 40, 451-570. (1998)
 82. G. Mestl and H. Knozinger. “Laser Raman spectroscopy – a powerful tool of in situ studies of catalytic materials” *Topics Catal* 8, 45-55. (1999)

-
83. W.K. Hall, in H.F. Barry and P.C.H. Mitchell (Editors), Proc. 4th Intern. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum, Climax Molybdenum Comp., Ann Arbor, MI, **1982**, p. 224.
 84. H. KntJzinger, in M.J. Phillips and M. Ternan (Editors), Proc. 9th Intern. Congr. Catal., Calgary, 1988, The Chemical Intitute of Canada, Ottawa, Ont., Vol. 5, **1988**, p. 20
 85. Duan A, Gao Z, Huo Q, Wang C, Zhang D, Jin M, et al. "Preparation and evaluation of the composite containing USL zeolite-supported NiW catalysts for hydrotreating of FCC diesel" Energy Fuels 24, 796-803. (**2010**)
 86. R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, J.L.G. Fierro "Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysis B 92, 168-184. (**2009**)
 87. Egorova, M., Prins, R. "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfide NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃ and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts" Journal of Catalysts 225, 417-427. (**2004**)
 88. M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, Journal of Solid State Chemistry 67 (**1987**) 235-247.
 89. Y.I. Pae, M.H. Bae, W.C. Park, J.R. Sohn. "Characterization of NiO-TiO₂ Modified with WO₃ and Catalytic Activity Catalysis" Bull. Korean Chem. Soc. 25, 1881-1888. (**2004**)
 90. P. Gajardo, P. Grange, B. Delmon. "PPhysicochemical Characterization of the interaction between cobalt molybdenum oxide and silicon dioxide. 1. Influence of the cobalt-molybdenum ratio" The Journal of Physical Chemistry 83, 1771-1779. (**1979**)
 91. S. Kasztelan, E. Payen, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle. "ndustrial MoO₃-promoter oxide- γ -Al₂O₃ hydrotreating catalysts: genesis and architecture description" Polyhedron 5, 157-167. (**1986**)
 92. I.E. Wachs. "Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts" Catalysis Today 27, 437-455. (**1996**)
 93. Alonso, G. and Chianelli, R.R. "WS₂ catalysts from tetraalkyl thiotungstate precursors and their concurrent in-situ activation during HDS of DBT" Journal of Catalysis 221, 657-661. (**2004**)
 94. M. Nagai, T. Kabe, Journal of catalysis 81 (**1983**) 440-449.
 95. M. Stocker, Angewandte Chemie International Edition 47 (**2008**) 9200.
 96. Rousseau, J. J. Basic Crystallography. Jonh Wiley and Sons, Inc. Chichester, England. 414 p. (**1998**).
 97. Giacovazzo, C. H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zannotti, M. Catti. Fundamentals of Crystallography. Second edition, Oxford University Press Inc., New York, USA. 825 p. (**2002**).
 98. INTERNATIONAL STANDARD ISO 15901-2 (**2008**): Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption. Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption.

-
99. INTERNATIONAL STANDARD ISO 15901-3 (2007): Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption. Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption.
 100. INTERNATIONAL STANDARD ISO 9277 (2010): Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption-BET method.
 101. Nakamoto K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Ed. John Wiley & Sons, New York, (1997).
 102. Rubinson K.A., Rubinson J.F., "Análisis Instrumental", Ed. Pearson Educación, (2000).
 103. Chantry G. W., Gebbie H. A., Helson C., Nature 203, 1052 (1964).
 104. Schrader B. Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy (J. R. Ferraro and K. Krishnan, eds.) Academic Press. (1990).
 105. Pérez Mazariego J.L., Tesis de maestría. Facultad de Ciencias UNAM, México (2003).
 106. Wells, O.C. Scanning Electron Microscopy. New York: McGraw-Hill (1974).
 107. David C. Joy. "Low Voltage Scanning Electron Microscopy", Hitachi Instrument News, July (1989).
 108. Aballe, M., J. López Ruiz, J.M. Badía y P. Adeva (coordinadores). Microscopía electrónica de barrido y microanálisis de rayos X. CSIC, Ed. Rueda (1996).
 109. Williams, David B.; Transmission electron microscopy: a textbook for materials science, Plenum Pres., (1996).
 110. Clarke, A.R. (Ashley Reginald) (1947-); Microscopy techniques for materials science, CRC Pres.,(2002).
 111. Kalliopi K. Aligizaki. "Pore structure of cement-based materials. Testing, interpretation and requirements". Spon Pr, (2005)

APÉNDICE A.

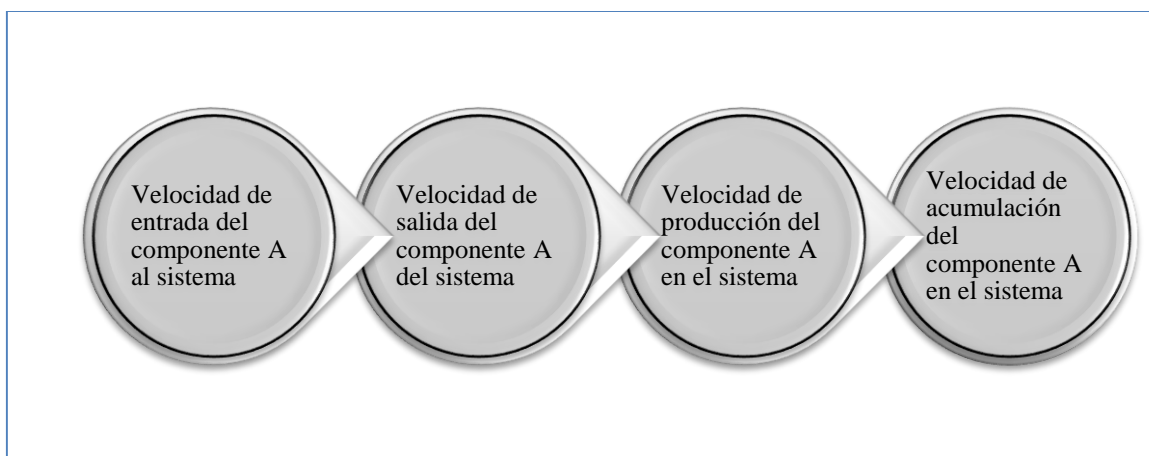
EQUIPO PARA EVALUACIÓN CATALÍTICA.



En el presente proyecto la evaluación catalítica fue realizada utilizando los siguientes equipos, se menciona una breve explicación de la técnica utilizada para el análisis de los materiales durante y después de la reacción de HDO del fenol.

A.1. Reactor por lotes

La expresión general para un balance de materia del componente A en el sistema es como siguiente esquema:



Esquema A.1. Balance de materia del componente A.

El reactor utilizado en el Capítulo 4 es un reactor por lotes e isotérmico. De la expresión anterior los dos primeros términos se eliminan quedando entonces:

$$-r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt} \quad (\text{A.1})$$

donde:

r_A = velocidad de reacción del componente A observada

V = volumen total del sistema reaccionante

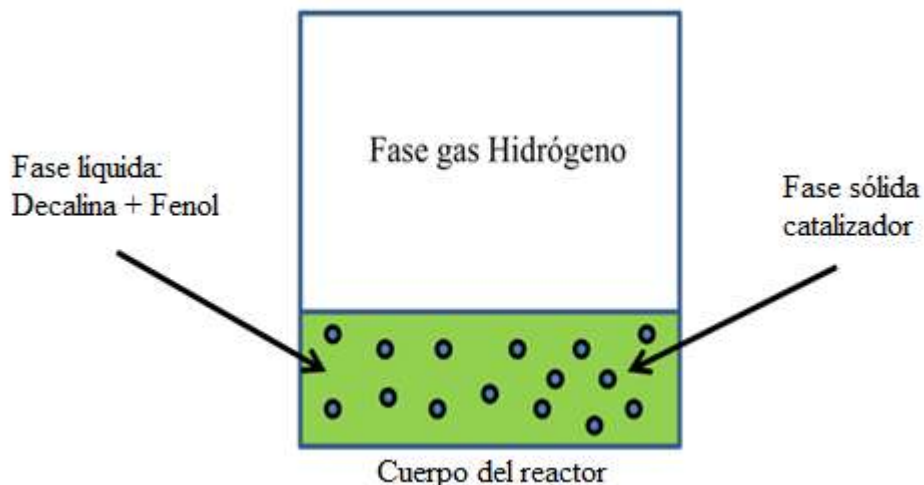
C_A = concentración de A en el sistema

t = tiempo

En el caso de la experimentación de este trabajo, las muestras tomadas representan un bajo porcentaje del volumen de líquido total, entonces el volumen de líquido se considera constante. El proceso es a presión constante, y por lo tanto el volumen de hidrógeno es también constante. En síntesis el volumen del reactor se considera para fines prácticos como constante y la ecuación **A.1** queda:

$$-r_A = \frac{d(C_A)}{dt} \quad (\text{A.2})$$

El reactor utilizado es un sistema de tres fases: la fase gas que es el hidrógeno, la fase líquida compuesta por el solvente y el reactivo; y la fase sólida que en este caso es el catalizador soportado. Una representación se expresa en la **Figura A.1**.



Esquema A.2. Sistema de tres fases de reacción, reactor por lotes.

En este tipo de sistemas los fenómenos de transporte suelen ser importantes y las velocidades observadas están determinadas por velocidades de transporte de materia. Por ejemplo: para el caso del hidrógeno los procesos de transferencia involucrados son:

- Transporte del hidrógeno del seno del gas a la interface gas-líquido.
- Transporte del hidrógeno de la interface gas-líquido al seno del líquido (Ec. A.4).
- Mezclado en el seno del líquido.
- Transporte del hidrógeno del seno del líquido a la superficie del sólido (Ec. A.5).
- Transporte del hidrógeno de la interface líquido-sólido al interior de los poros (Ec. A.6).

En este caso, los efectos asociados a los incisos a) y c) se desprecian. El primero porque se trata de un gas puro y el segundo porque se asume un reactor de mezcla completa. Sólo se considera que los procesos de transporte involucrados son los correspondientes a los incisos d) y e).

Una expresión para la velocidad de reacción heterogénea se representa por r_V que es función de la constante de velocidad de reacción, y de otro término que es función de la concentración de hidrógeno (considerando orden cero para el Fenol sólo para hacer el análisis aquí planteado).

La ecuación antes descrita sería:

$$r_A = kf(C_{Hsp}) \quad (A.3)$$

donde:

r_A = velocidad de reacción

k = constante de velocidad de reacción heterogénea

C_{Hsp} = concentración de hidrógeno en el interior de los poros reaccionantes

En los reactores de tres fases los fenómenos de transferencia de masa pueden determinar la velocidad de reacción observada. En condiciones de estado estable esta velocidad debe ser igual a los procesos de transferencia involucrados o sea:

$$r_v = k_1 a_1 (C_{Hil} - C_{Hl}) \quad (A.4)$$

$$r_v = k_c a_c (C_{Hl} - C_{Hs}) \quad (A.5)$$

$$r_v = \eta kf(C_{Hs}) \quad (A.6)$$

$$C_{Hil} = HC_H \quad (A.7)$$

donde:

k_1, k_c = coeficientes de transferencia de masa de la interface gas-líquido hacia el seno del líquido y del seno del líquido hacia la superficie del sólido, respectivamente.

$C_{Hil}, C_{Hl}, C_H, C_{Hs}$ = concentración de hidrógeno en la interface gas-líquido, en el seno del líquido, en la superficie del sólido y en el seno del gas, respectivamente.

a_c = superficie de contacto por unidad de masa de catalizador.

a_1 = superficie de contacto por unidad de masa de gas.

η = factor de efectividad que es función del número de Thiele (Φ) que a su vez, es función de la difusividad efectiva y del diámetro de poro del catalizador. El factor de efectividad se encuentra determinado por la ecuación que reproduce el comportamiento de la reacción o sea $f(C_{Hs})$.

La eficiencia (η) para una partícula esférica puede expresarse con la siguiente ecuación para reacción de primer orden:

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \left[\frac{1}{\tan h 3 \Phi} - \frac{1}{3 \Phi} \right] \quad (\text{A.8})$$

donde:

h = constante de la Ley de Henry.

De las ecuaciones A.4, A.5, A.6 y A.7 se obtiene una expresión simplificada:

$$r_v = k_0 f(C_H) \quad (\text{A.9})$$

$$y \frac{1}{k_0} = \frac{H}{k_1 a_1} + \frac{H}{k_c a_c} + \frac{H}{\eta k}, \text{ si } f(C_H) \quad (\text{A.10})$$

El primer término del lado derecho de la ecuación A.10 depende principalmente de la agitación, de la geometría del reactor, y de la geometría del agitador. Con una agitación adecuada se logran valores altos del número de Reynolds, es decir, valores altos de k_1 haciendo que el término mencionado sea despreciable al compararse con los demás.

El valor de k_c en la ecuación A.10 depende principalmente del tamaño de partícula catalítica y de la agitación. Los valores del factor de efectividad varían de 0 a 1, y se requieren valores cercanos a la unidad para lograr un régimen dominado por la reacción; el factor de efectividad se modifica cuando se modifica el tamaño de partícula catalítica. Con el efecto de la agitación vigorosa y partículas catalíticas reducidas a prácticamente polvo se logra que los efectos de transferencia de masa internos se vean tan disminuidos de tal manera que se pueda considerar que la velocidad de reacción global se encuentra determinada sólo por la reacción misma y las ecuaciones A.9 y A.10 pueden expresarse como sigue:

$$r_v = k_0 H f(C_H) \quad (\text{A.11})$$

$$y \frac{1}{k_0 H} = \frac{1}{k} \quad (\text{A.12})$$

Donde la constante de velocidad observada es prácticamente la constante de velocidad de reacción.

Una expresión similar se obtiene si se considera que la reacción se comporta de orden cero para el hidrógeno y que sólo es función de la concentración de Fenol. Es conveniente mencionar que bajo las condiciones de reacción el hidrógeno se encuentra en exceso por lo que el reactivo limitante es el Fenol y es más conveniente expresar la velocidad de reacción en términos de concentración de Fenol, o sea:

$$r_{Fenol} = kf(C_{Fenol}) \quad (A.13)$$

donde:

C_{Fenol} = concentración de Fenol en la solución

k = constante de velocidad de reacción

El modelo cinético para la HDO de Fenol podría expresarse mediante una expresión de tipo Langmuir-Hinshelwood como ya se ha reportado antes en la literatura para compuestos sulfurados donde se utiliza el HDS [94, 95].

$$r_{HDO} = \frac{kK_{FENOL}C_{FENOL}}{1+K_{FENOL}C_{FENOL}} \cdot \frac{K_{H_2}C_{H_2}}{1+K_{H_2}C_{H_2}} \quad (A.14)$$

donde:

K_{FENOL} = constante de equilibrio de adsorción-desorción de Fenol

C_{FENOL} = concentración de Fenol

k = constante de velocidad de reacción

K_{H_2} = constante de equilibrio de adsorción-desorción de H₂

C_{H_2} = concentración de H₂

La ecuación **A.14** se simplifica si la reacción modelada se realiza a altas presiones de hidrógeno ($K_{H_2}C_{H_2} \gg 1$), y por último a bajas concentraciones de Fenol el producto ($K_{FENOL}C_{FENOL} \ll 1$). De acuerdo a lo anterior la Ec. **A.14** se reduce a una ecuación de pseudo-primer orden que puede igualar a la velocidad de desaparición de Fenol sin reaccionar:

$$r_{Fenol} = kC_{Fenol} \quad (A.15)$$

Esta ecuación combinada con el balance de materia del reactor (Ec. A.2 y A.15) queda:

$$kC_{Fenol} = -\frac{dC_{Fenol}}{dt} \quad (A.16)$$

Cuando se conoce la concentración inicial de Fenol y si se sustituyen la ecuación A.5 en A.16 y luego integrando queda:

$$-\ln(1 - X_{FENOL}) = kt \quad (A.17)$$

donde:

X_{FENOL} = fracción de Fenol

k = constante de reacción de pseudo primer orden expresada en $m^3/(Kg \text{ de cat} \cdot s)$

Con la ecuación A.17 y utilizando el método integral de análisis se determina la constante de reacción.

A.2. Cromatografía de gases (CG).

La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una estacionaria y otra móvil, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes.

En las separaciones cromatográficas la muestra se disuelve en una fase móvil que se hace pasar a través de una fase estacionaria, la cual se mantiene fija en una columna, motivo por el cual es muy importante checar y verificar que los disolventes utilizados no dañen dicha columna. Las fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyan de modo distinto entre fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son retenidos con más fuerza por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo; por el contrario los componentes que tienen una menor interacción o se unen más débilmente son arrastrados con una mayor facilidad o se mueven con rapidez. En base a lo anterior los componentes de una muestra se separan en bandas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente.

En cromatografía de gases la muestra se volatiliza al momento de ser inyectada en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil que es un gas inerte, cuya única función es la de transportar la mezcla a través de la columna. Los solutos son transportados por la columna a una velocidad determinada por

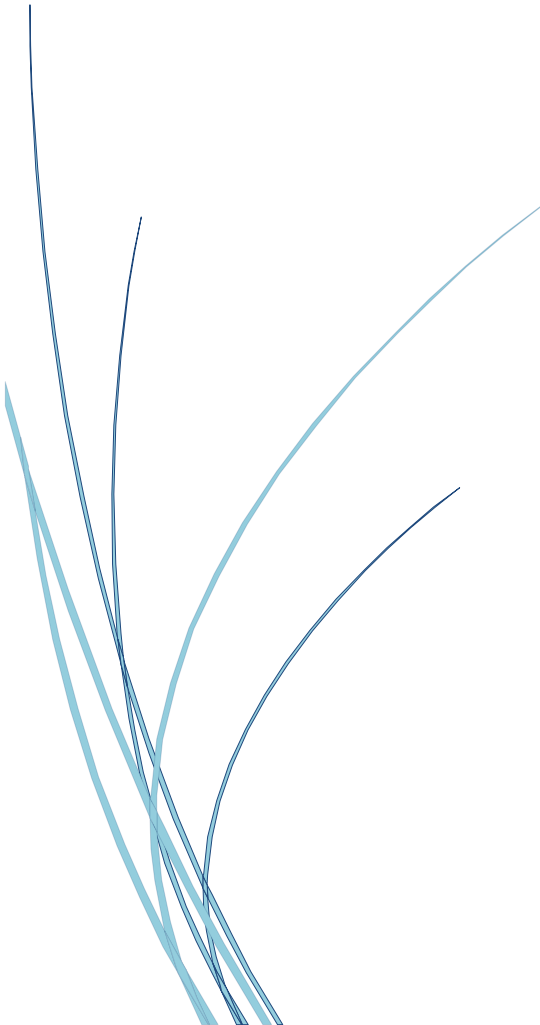
sus propiedades físicas, y por la temperatura y composición de la columna, eluye primero el que menor interacción tenga con la fase estacionaria. A medida que cada soluto eluye este va ingresando al detector, donde se genera una señal electrónica en función de la interacción del soluto con el detector.

Un sistema de datos almacena el nivel de las señales detectadas y las dibuja en función del tiempo transcurrido para generar un cromatograma. El tamaño de un pico corresponde a la cantidad de compuesto en la muestra. Si la columna y todas las condiciones de funcionamiento de un compuesto se mantienen constantes, éste siempre tendrá el mismo tiempo de retención dentro de la columna.

Mediante la separación de la muestra en compuestos individuales es posible identificar y cuantificar los mismos. Para poder ser analizados mediante cromatografía de gases es necesario que el/los compuestos tengan suficiente volatilidad y estabilidad térmica (temperaturas entre 350-400 °C) o bien dependiendo de la columna cromatográfica montada en el equipo [95].

APÉNDICE B

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.



En el presente anexo se menciona una breve explicación de las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de los materiales sintetizados así como de la preparación de muestras y especificaciones importantes de cada técnica.

B.1. Difracción de rayos X (DRX).

La cristalografía en sus inicios se limitaba a tratar sobre el aspecto externo de los cristales. La naturaleza del estado cristalino u orden interno no es un hecho tan evidente como la visión de las perfectas caras o formas cristalinas. La primera conexión entre forma externa o caras de un cristal y su orden interno no se realizó hasta el siglo XVII, más adelante se vio que el orden interno podría existir aunque no hubiera evidencia externa de ello. Las relaciones angulares entre las caras de un cristal no quedan afectadas por la simetría de traslación ya que originan desplazamientos tan pequeños que no pueden observarse morfológicamente, solo las técnicas de DRX y TEM permiten su detección.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas, producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. Las longitudes de onda son del orden de espacios atómicos de los sólidos, el intervalo comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm, los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango de 0.05-0.25 nm.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación [96].

El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la **Ley de Bragg**, la cual postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica mágica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del

crystal es la difracción del haz. En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales (figura B.1).

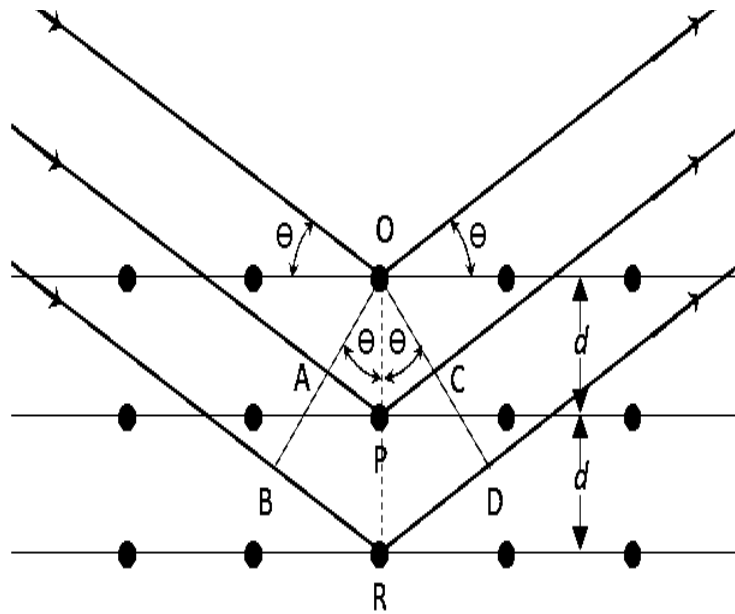


Figura B.1. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material

Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R.

Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

n = número entero que representa el orden de la difracción,
 d = la distancia interplanar del cristal.

En ésta ecuación llamada **Ecuación de Bragg**, hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.}$$

Los requisitos para la difracción de rayos X son:

1. Que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
2. Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

B.1.1. Preparación de la muestra:

La muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino y homogéneo. De esta forma, los numerosos pequeños cristales están orientados en todas las direcciones posibles; y, por tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la condición de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles.

B.1.2. Colocación de la muestra

Las muestras adecuadamente pulidas, o en polvo alisadas, van colocadas en un portamuestra que se ubica en forma horizontal o vertical, según sea el dispositivo del equipo. El difractómetro consta de un detector móvil rayo X que para cada ángulo 2θ registra la intensidad, permitiendo obtener el difractograma propio del material.

B.1.3. Interpretación de los diagramas de difracción

La identificación de las especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de líneas y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg, la distancia d se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos y las concentraciones relativas de los distintos planos.

Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos **JCPDS** (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) de la **ICDD** (*International Center for Diffraction Data*), o bien la **PDF-4+** (*Powder Diffraction File*), una de las más actualizadas a nivel mundial. En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, así como otras características del material (composición, color, punto de fusión, clasificación mineralógica, densidad) y las condiciones en que se hizo la difracción (información bibliográfica). Las bases de datos están disponibles en CD-ROM. Si la muestra contiene dos o más compuestos cristalinos, la identificación se hace más difícil. En este caso se utilizan varias combinaciones de las líneas más intensas hasta encontrar una coincidencia. Los materiales producen picos de difracción cuyas anchuras se relacionan con el tamaño de los cristales. Los materiales con cristales muy desarrollados

producen picos bien definidos, y los menores a 1 μm generan picos de difracción anchos y hasta domos. [97]

B.2. Fisisorción de nitrógeno (método BET).

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores. Los datos obtenidos a partir de esta técnica son fiables sólo si cumplen ciertas condiciones. Para establecer estas condiciones y por tanto las limitaciones de la técnica es necesario identificar los diferentes mecanismos de fisisorción así como su dependencia con la porosidad y otros factores.

La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJmol^{-1} . Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura (figura B.2).

La adsorción, se define como la acumulación de material (denominado adsorbato) en una superficie, es muy diferente de la absorción, que es un fenómeno de volumen.

Tipos de adsorción:

1. **Fisisorción:** la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química.
2. **Quimisorción:** la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta.



Figura B.2. Esquema de un análisis por fisisorción de Nitrógeno, tomada de la Norma International Standard ISO 15901-3 (2007).

B.2.1. Isotermas.

La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

- La **isoterma tipo I**. Es característica de los sólidos microporosos. Se reconoce por mostrar un accenso muy rápido en la zona de bajas presiones, debido al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudohorizontal (plateau) en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.
- La **isoterma tipo II**. Es característica de sólidos no porosos. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable, externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos.
- La **isoterma tipo III**. Ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, en sólidos no porosos o macroporosos. Es un tipo de isoterma muy poco frecuente.
- La **isoterma tipo IV**. Es característica de sólidos mesoporosos. Se caracteriza por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa.
- La **isoterma tipo V**. Es muy parecido a la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, se diferencia de la anterior en que el sólido es mesoporoso.
- La **isoterma tipo VI**. Es poco frecuente. Este tipo de adsorción se da en forma de escalones (adsorción en multicapas) ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

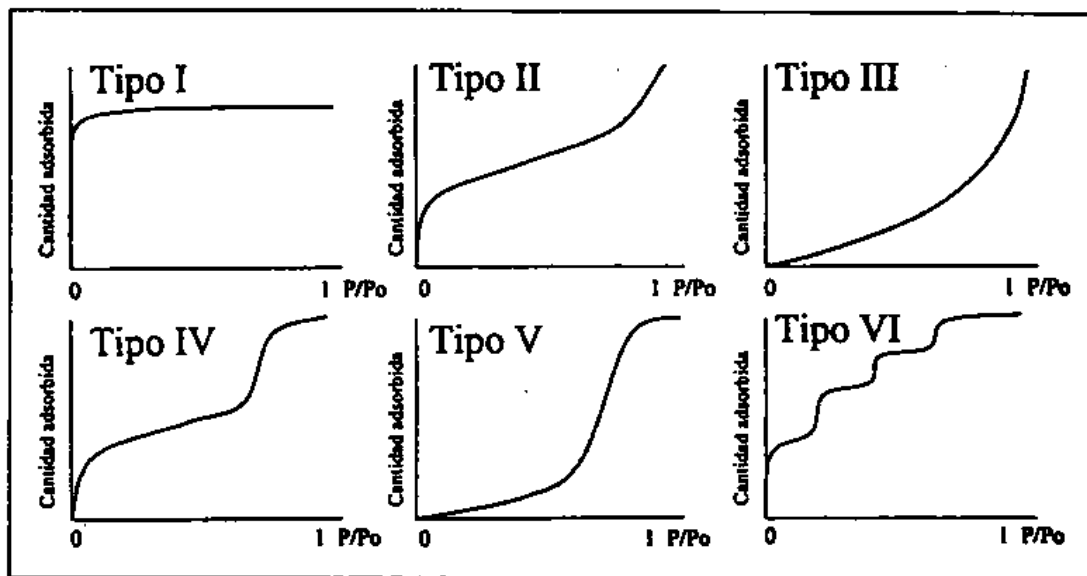


Figura B.3. Tipos de las isothermas de adsorción.

Se pueden distinguir seis tipos de isothermas, que se corresponden a seis clases de sólidos diferentes. Dicha clasificación se basa en las diferentes interacciones que pueda tener el sólido con el adsorbato y por tanto está relacionada con la porosidad del mismo. Para determinar isothermas de adsorción a 77 K se utilizan generalmente métodos volumétricos. Para ello, se introduce una cierta cantidad conocida de N_2 en un recipiente que contiene el adsorbente.

El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio, construyéndose la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto. Para determinar el volumen muerto normalmente se utiliza helio.

Previo al procedimiento experimental, se debe limpiar la superficie del sólido desgasificándola de los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura. Para determinar el área superficial y la distribución de poros, el vacío mínimo ha de ser de 10^{-4} Torr. Respecto a la temperatura de desgasificación, al depender fuertemente la velocidad de desorción de la temperatura, cuanto mayor sea ésta más rápidamente se desgasifica, pero hay que evitar que se produzcan cambios en la estructura del sólido.

La clasificación de los poros según su medida, tomando como referencia la boca de poro es:

Tipo de Poro	Diámetro
Microporo	anchura de poro media inferiores a 20 Å
Mesoporo	anchura de poro media de 20 a 500 Å
Macroporo	anchura de poro media mayores de 500 Å

Tabla B.1. Clasificación de poros de la IUPAC (Norma ISO 15901-2) [98].

B.2.2. Determinación de la superficie específica (Modelo BET).

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[\frac{(C-1)}{(V_m C)} \right] \left[\frac{P}{P_o} \right] \quad \text{Ec. (1)}$$

donde **V** es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 273.15 K) a una presión parcial **P** de adsorbato, **P_o** es la presión de saturación del N₂ a 77 K, **V_m** es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y **C** es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (**S**) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (**V_m**), se obtiene a partir de la ecuación.

$$S = \frac{V_m AN}{M} \quad \text{Ec. (2)}$$

donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (0.162 nm^2).

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m se utiliza los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N_2 en una mezcla N_2/He) comprendidas entre 5 y 20%. Representando P/P_0 frente a $P/[V(P-P_0)]$, y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación (1) se obtienen la pendiente, $(C-1)/V_m C$, y la ordenada en el origen, $1/V_m C$. De esta manera quedan determinados los valores de C y V_m . El área superficial S (m^2g^{-1}) se obtiene a partir de la ecuación (2) con el valor calculado de V_m y tomando 0.162 nm^2 como sección de la molécula de N_2 . [99, 100].

B.2.3. Ciclo de histéresis.

La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos. El poro queda temporalmente taponado, pero al aumentar la presión este tapón es empujado hacia dentro, donde se igualan las presiones en todo el capilar y vuelve a aparecer condensación tanto en la garganta como en el interior del poro. Este proceso de equilibrio tendrá lugar hasta que el capilar este completamente lleno.

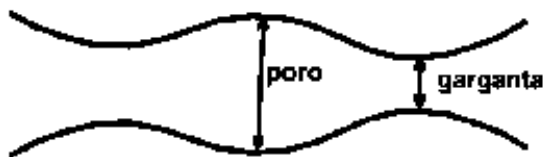


Figura B.4. Capilar de diámetro variable.

En cambio para la desorción el proceso es diferente. Según la ecuación de Kelvin, la evaporación debería comenzar por la zona de mayor diámetro, es decir, el interior del poro. Sin embargo, esta evaporación no será posible hasta que la presión no se reduzca hasta el valor correspondiente al diámetro de la garganta, de menor tamaño que el interior del poro. Al llegar a este valor, se producirá el vaciado de todo el capilar.

Por lo tanto, durante el proceso de adsorción el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño de la garganta.

Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis. La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos. Se han definido cuatro tipos de ciclos de histéresis (figura B.5).

- **Tipo H1.** Este se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente una vertical a la otra y paralelas entre sí. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme.
- **Tipo H2.** Este tipo de histéresis, mucho más ancha que el caso anterior, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida como el gel de silicio. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis de tipo H1.
- **Tipo H3.** Este tipo de ciclo, a diferencia de los tipos H1 y H2, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija.
- **Tipo H4.** Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como el carbón activado. Como en el tipo anterior, este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación [100].

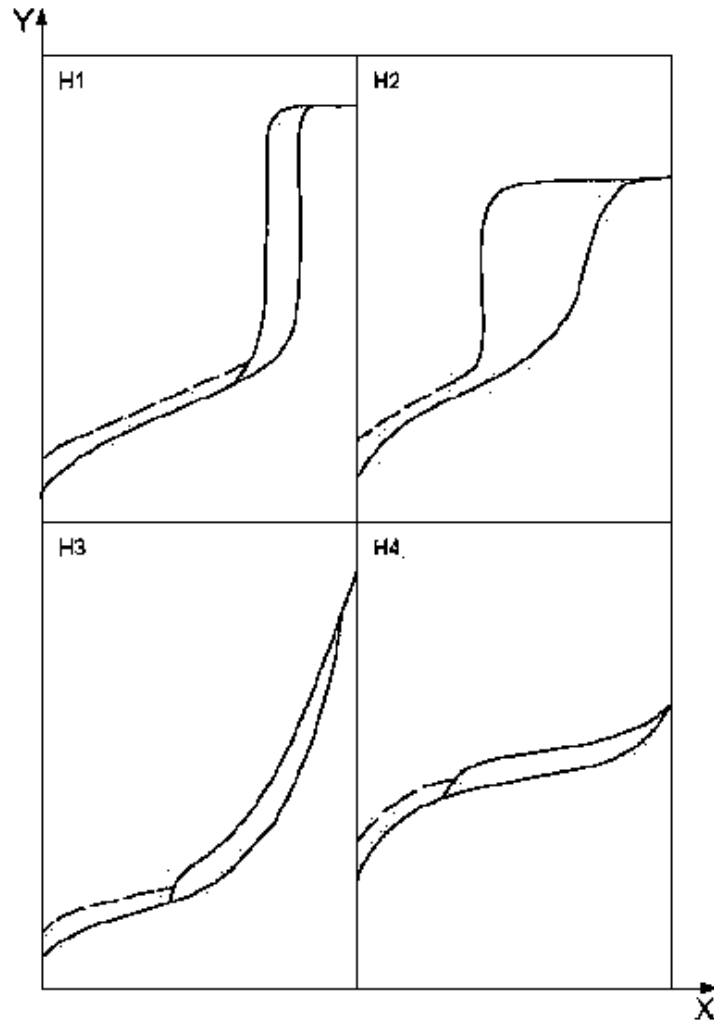


Figura B.5. Tipos de ciclos de histéresis.

Una clasificación alternativa fue propuesta por J. de Boer, 1958, donde distinguió cinco diferentes tipos de histéresis los cuales se muestran en la figura B5. La histéresis de tipo A es atribuida a poros cilíndricos, la tipo B es asociada con poros en forma de hendidura, la histéresis de tipo C es producida por poros en forma de cuña con extremos abiertos, la tipo D resulta de poros en forma de cuña con cuello estrecho y uno o ambos extremos abiertos y la tipo E ha sido atribuida a poros con forma de cuello de botella [111].

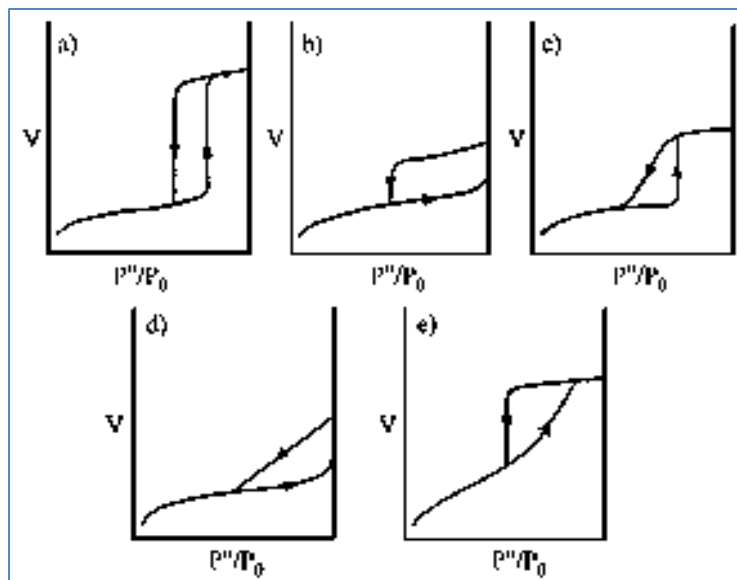


Figura B.6. Tipos de histéresis propuestas por de Boer.

B.3. Espectroscopia infrarroja (IR-FT).

B.3.1. Conceptos generales.

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de $0,78$ a $1000\text{ }\mu\text{m}$, según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo **cercano**, **medio** y **lejano**; se muestran los límites aproximados de cada una de ellas (tabla B.2).

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda (ν), cm^{-1}	Intervalo de frecuencias (ν), Hz
Cercano	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Medio	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Las más utilizada	2,5 a 15	4000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

Tabla B.2. Intervalos de las regiones de IR.

El principio de funcionamiento de ésta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz

de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos.

Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación.

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados [101].

B.3.2. Espectrofotómetro con transformada de Fourier.

En la (figura B.7), se muestra un esquema óptico de un espectrofotómetro basado en la transformada de Fourier. En él se observa que el rayo infrarrojo es generado en la fuente A y posteriormente colimado y dirigido hacia el interferómetro C por medio de un espejo fijo B.

El rayo del láser de Helio-Neón sigue a la radiación infrarroja a través del interferómetro con objeto de determinar el desplazamiento del espejo móvil y para conocer la longitud de onda a la que se produce la absorción de radiación.

A la izquierda del compartimento de la muestra se encuentra un espejo ajustable D que conduce el rayo procedente del interferómetro a la muestra. Desde el compartimento de la muestra el rayo llega, a través de una rendija, a un detector [102].

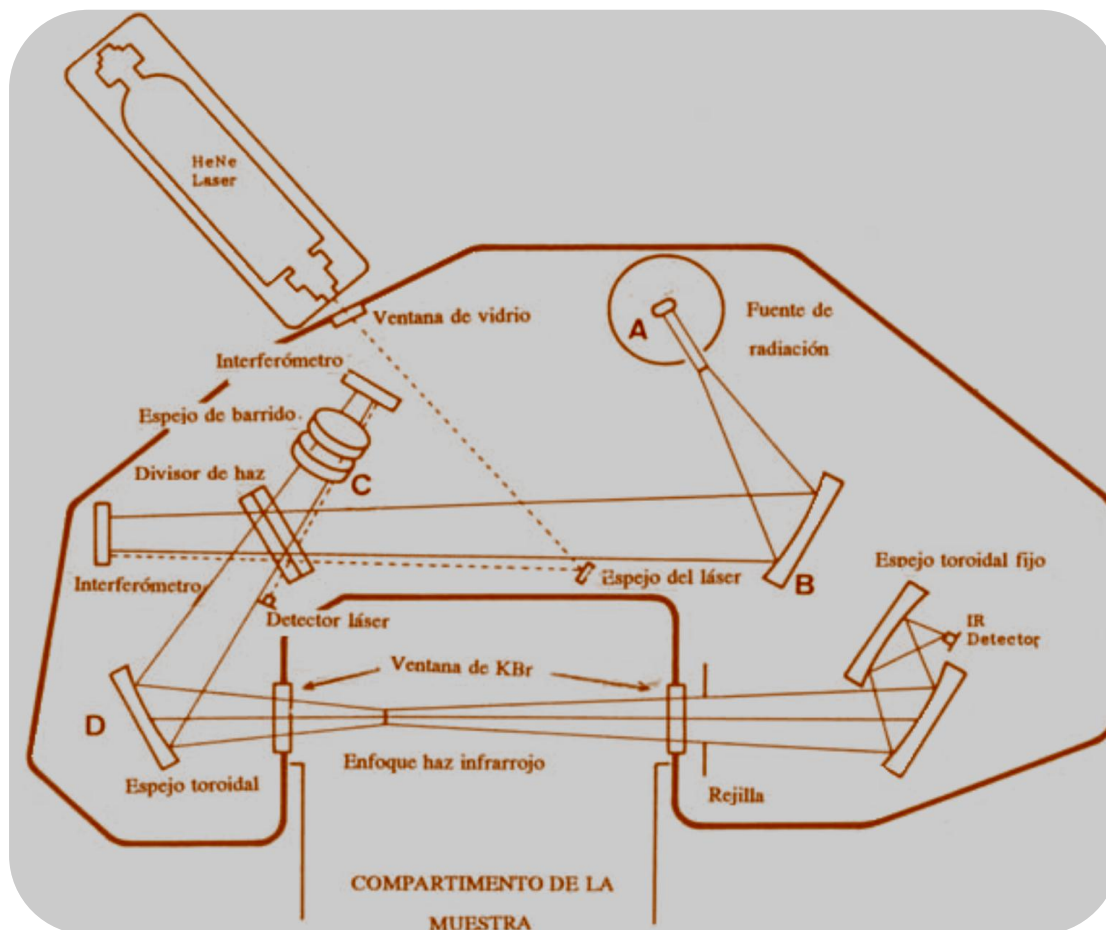


Figura B.7. Diagrama de un espectrofotómetro por transformada de Fourier.

B.4. Espectroscopia Raman.

La espectrometría Raman es una técnica espectroscópica utilizada en física de la materia condensada y también en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, por lo que la energía de los fotones láser se desplaza hacia arriba o hacia abajo.

Normalmente, la muestra se ilumina con un rayo láser. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector.

La dispersión Raman espontánea es generalmente muy débil, y como resultado la principal dificultad de la espectrometría Raman es separar la luz débil dispersada inelásticamente de la luz intensa láser por dispersión de Rayleigh. Históricamente, los espectrómetros Raman utilizaban rejillas de difracción holográfica y múltiples etapas de dispersión para lograr un alto grado de rechazo láser. En el pasado, los detectores de elección para las configuraciones de dispersión Raman eran los fotomultiplicadores, lo que daba lugar a largos tiempos de adquisición. Sin embargo, la instrumentación moderna en casi todo el mundo emplea filtros de muesca o borde para rechazar el láser, así como espectrógrafos y detectores CCD.

Hay diferentes tipos avanzados de espectrometría Raman, como la de superficie potenciada, la polarizada, la estimulada, la de transmisión, la compensada espacialmente y la híper-Raman.

Teoría Básica. El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes [103, 104].

Para que la molécula exhiba el efecto Raman es necesario un desplazamiento en la polarizabilidad molecular, o cantidad de deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada vibracional. La cantidad del desplazamiento de polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman, siempre que el desplazamiento Raman sea igual al nivel vibracional que está involucrado [105].

B.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

B.5.1. Conceptos generales.

El microscopio electrónico de barrido (SEM, de Scanning Electron Microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. Una de las razones de ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å). Otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación) (Figura B.8)

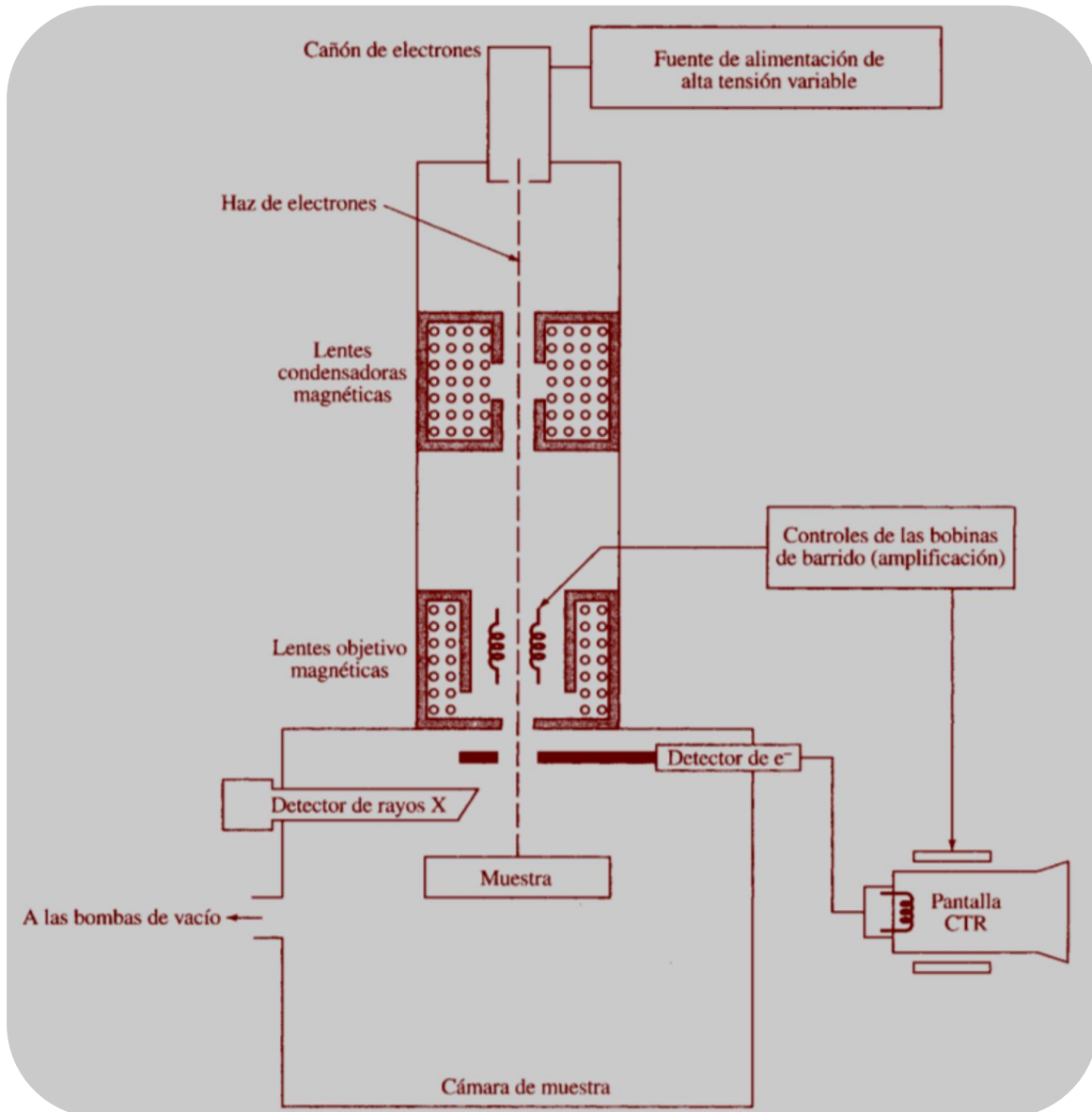


Figura B.8. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

La figura anterior, muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio electrónico de barrido y un microsonda electrónico de barrido. Se utiliza un cañón de electrones y un sistema de focalización de electrones, pero mientras que el microscopio utiliza un detector de electrones, la microsonda utiliza un detector de rayos X. La gran profundidad de campo disponible en el SEM permite la obtención de imágenes estereoscópicas. Actualmente se han desarrollado equipos que permiten la evaluación cuantitativa de la topografía superficial haciendo uso de la estereoscopía. Los sistemas de lentes de condensador magnético y objetivo sirven para reducir la imagen a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm [106].

Con un SEM el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo hace en la dirección y, así mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada completamente con el haz de electrones. La señal de la muestra puede ser codificada y almacenada y que permite controlar la intensidad en un punto determinado del tubo de rayos catódicos (CRT). De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra.

Una importante cualidad de la técnica SEM es la facilidad para la preparación de las muestras. Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga. Las muestras no conductoras necesitan una cubierta conductora para evitar carga eléctrica y daño por radiación. Estos metalizados se realizan a base de Au o de Au/Pd y son los más frecuentes por ser estos materiales muy buenos conductores del calor y la electricidad.

Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dos categorías, dispersiones elásticas (cambios de dirección de los electrones incidentes con pérdida despreciable de energía) y dispersiones inelásticas (cambios en la energía de los electrones incidentes con cambios despreciables en su dirección). Ésta interacción del electrón incidente con los electrones de las capas más internas del átomo dan lugar al espectro de rayos X de líneas características de los elementos presentes en la muestra [107].

B.6. Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM).

La principal ventaja de este tipo de microscopía es alcanzar una extraordinaria amplificación de la imagen de una muestra, manteniendo un poder de resolución de hasta mil veces mayor que el óptico. Estas magníficas propiedades se deben a que la fuente de iluminación usada es un haz de electrones. El funcionamiento de la microscopía electrónica, sobre todo la de transmisión, es análogo al funcionamiento de un microscopio óptico. Por tanto una vez entendido los fundamentos técnicos de la microscopía óptica serán también fáciles de entender los de la microscopía electrónica y, para su descripción, nos vamos a basar inicialmente en el microscopio electrónico de transmisión.

En la técnica de TEM, la formación de la imagen se produce por la dispersión de los electrones, mientras que en el óptico la imagen se produce por absorción de los fotones. Es decir la imagen que se observa en un microscopio óptico (MO) se debe a la diferente absorción de la luz por las distintas estructuras de la muestra, mientras que en el microscopio electrónico la formación de la imagen está en función de la dispersión y, por

consiguiente, pérdida de los electrones. Esta capacidad de dispersión va a depender de las distintas estructuras atómicas de la muestra. Los efectos básicos de los electrones al chocar con la materia se dividen en: electrones retro-dispersados son aquellos que cambia su trayectoria al atravesar un átomo, y los electrones secundarios que surgen del átomo al colisionar con él un electrón primario, que a su vez es retro-dispersado. Estos fenómenos explican la imagen que se produce principalmente en un microscopio electrónico de transmisión y en uno de barrido [108, 109].

B.6.1. Amplificaciones (aumentos).

Las lentes del microscopio electrónico son electromagnéticas y actúan como las de un óptico, es decir, desviando las trayectorias seguidas por los electrones en el vacío. En microscopía óptica los vidrios de superficies curvas (lentes) pueden desviar el haz luminoso haciendo que la imagen de un objeto parezca más grande, en microscopía electrónica este mismo efecto se consigue con campos magnéticos.

Los aumentos en este tipo de lentes se obtienen modificando la intensidad de la corriente que se hace pasar por las bobinas que conforman las lentes, provocando un aumento del campo de fuerza y, por tanto, un desvío mayor o menor del haz de electrones. Mientras las lentes de un MO tienen una distancia focal fija, las lentes electromagnéticas del TEM tienen una distancia focal variable, por lo que para incrementar los aumentos no es necesario cambiar de lente sino simplemente aumentar el campo de fuerza de la lente electromagnética.

Las lentes electromagnéticas producen desviaciones no proporcionales del haz de electrones que se manifiesta como una aberración denominada astigmatismo, pero que se pueden corregir mecánicamente.

B.6.2. Iluminación y poder de resolución en TEM.

El haz de electrones se obtiene por la excitación de un filamento metálico (cátodo) y es atraído por la diferencia de potencial producida en el ánodo (50.000-100.000 voltios). Este fenómeno se produce cuando cátodo y ánodo se encuentra en vacío. Como el haz de electrones es divergente, se usa una lente condensadora para dirigir el haz hacia la muestra, que debe ser un corte muy fino y preparado de manera especial. Los electrones que no son totalmente dispersados son reconducidos por la lente objetivo produciéndose el aumento de la imagen que es proyectada por la lente objetivo o proyector.

Como los electrones no son visibles estos se observan en una pantalla, mostrando patrones de difracción. Por tanto, aquellas áreas de la muestra que tienen un mayor índice de dispersión, son más densas a los electrones, aparecerán oscuras en la imagen final; justo al contrario que aquellas áreas donde no exista prácticamente dispersión.

El contraste se puede mejorar con un pequeño diafragma que limita solamente a los electrones más periféricos. La profundidad de campo es más o menos constante, dada las peculiaridades técnicas del microscopio, pero ésta (aproximadamente 0.5 a 1 μ m) es suficiente para enfocar en su totalidad el grosor de la muestra, que es inferior a 0,5 μ m. El poder de resolución en un microscopio de transmisión en la actualidad es de hasta 5 o 10 Å [110].

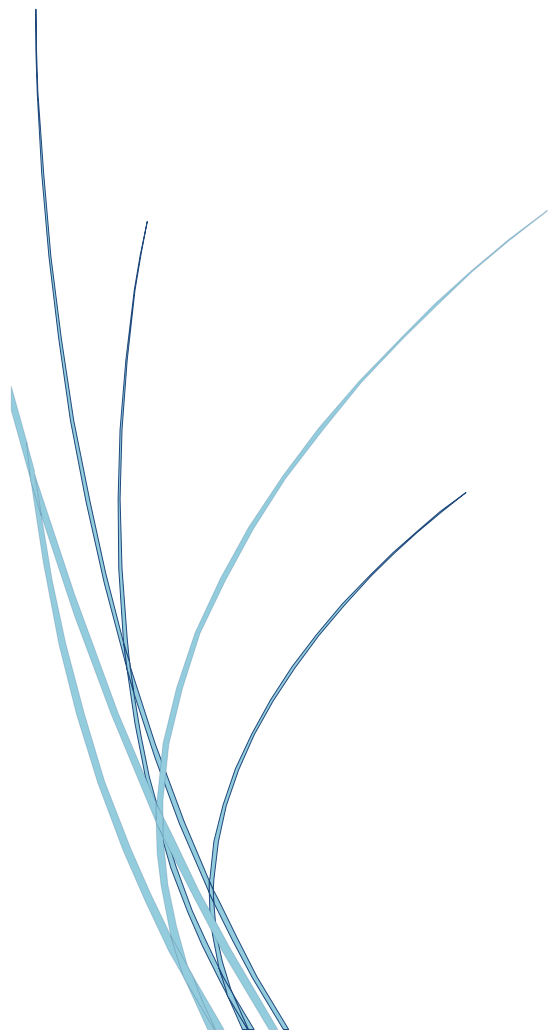
B.6.3. Preparación de muestras de materiales en polvo para TEM.

En la preparación de este tipo de muestras sólo hay que diluir una cantidad muy pequeña de muestra en un disolvente orgánico que no la afecte, habitualmente diclorometano, isopropanol o acetona. También se puede utilizar agua si no hay alternativa.

Posteriormente se busca la máxima dispersión sumergiendo la solución en un baño de ultrasonidos y, al cabo de un tiempo, ya se puede depositar una gota sobre una rejilla de cobre usualmente, filmada con carbono para ser observada directamente una vez se haya secado, la técnica de TEM, depende totalmente de la forma y calidad de la preparación de la muestra ya que si esta no es preparada adecuadamente la información que se pudiera llegar a obtener pudiera no ser la deseada.

APÉNDICE C

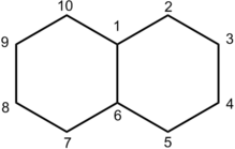
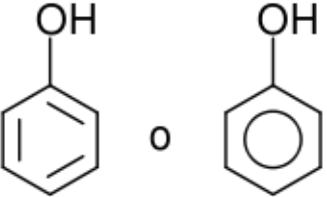
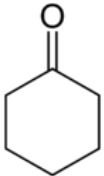
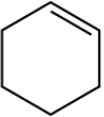
**ESTANDARIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN DE LA HDO DEL
FENOL.**



En el presente anexo se presenta un juego de espectrogramas de los patrones o referencias para las muestras, donde se puede determinar claramente a que compuesto corresponde cada pico presente en la mezcla de reacción obtenida en la HDO del fenol, esto en base a su tiempo de retención en la columna HP-Ultra 2 y un método de 32 min.

C.1. Muestras de referencia o patrones.

En base a las condiciones de reacción para la HDO del fenol, donde se conoce que el fenol se encuentra en un 5% en peso en la mezcla de reacción, se prepararon los patrones en base a los productos esperados. (Tabla C.1)

Estructura	Tiempo de retención	Propiedades físicas
 <p>biciclo[4.4.0]decano Decalina</p>	<p>Disolución: Decalina al 98 % de pureza.</p> <p>Tiempo de retención: (27-28.5 min)</p>	<p>Formula molecular: C₁₀H₁₈</p> <p>Masa molar: 138.24 g/mol</p> <p>Punto de ebullición: 190° C (463 K)</p>
 <p>Fenol</p>	<p>Disolución: 5 : 95 Fenol : Decalina</p> <p>Tiempo de retención: (24.9-25.1 min)</p>	<p>Formula molecular: C₆H₅OH</p> <p>Masa molar: 94.11 g/mol</p> <p>Punto de ebullición: 181.7 °C (455 K)</p>
 <p>Ciclohexanona</p>	<p>Disolución: 5 : 95 ciclohexanona:Decalina</p> <p>Tiempo de retención: (21.5-22 min)</p>	<p>Formula molecular: C₆H₁₀O</p> <p>Masa molar: 98.14 g/mol</p> <p>Punto de ebullición: 155.6 °C (428.8 K)</p>
 <p>Tetrahydrobenzene Ciclohexeno</p>	<p>Disolución: 5 : 95 ciclohexeno:Decalina</p> <p>Tiempo de retención: (13-13.7 min)</p>	<p>Formula molecular: C₆H₁₀</p> <p>Masa molar: 82.143 g/mol</p> <p>Punto de ebullición: 82.98 °C (356 K)</p>

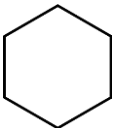
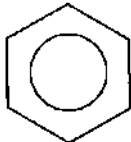
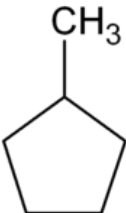
 Ciclohexano	Disolución: 5 : 95 ciclohexano:Decalina Tiempo de retención: (10-10.5 min)	Formula molecular: C ₆ H ₁₂ Masa molar: 84.160 g/mol Punto de ebullición: 80.72 °C (353.4 K)
 Ciclohexa-1,3,5-trieno Benceno	Disolución: 5 : 95 Benceno:Decalina Tiempo de retención: (10-10.5 min)	Formula molecular: C ₆ H ₆ Masa molar: 78.1121 g/mol Punto de ebullición: 80 °C (352.3 K)
 Metilciclopentano	Disolución: 5 : 95 Metilciclopentano:Decalina Tiempo de retención: (3-3.2 min)	Formula molecular: C ₆ H ₁₂ Masa molar: 84.16 g/mol Punto de ebullición: 72 °C (345.15 K)

Tabla C.1. Registro de los tiempos de retención y características de cada uno de los productos de reacción.

Cada patrón de referencia fue preparado en dilución de 95:5 (decalina:referencia respectivamente), donde la Decalina es el disolvente utilizado en el medio de reacción, de esta manera corroboramos los tiempos de retención de cada uno de los productos de reacción sin alterar el solvente en el cual se encuentran reaccionando. (Tabla C.1).

C.2. Cromatogramas de Patrones de referencia.

Se determinaron los tiempos de retención de cada uno de los productos de reacción, para lo cual primero se realizaron diluciones de cada uno de los patrones de referencia puros en el disolvente utilizado en la reacción (decalina), en una proporción de 95:5 (disolvente y patrón de referencia respectivamente).

Se prepararon las siguientes diluciones (tabla C.1), inyectándose 2 microlitros al cromatografo y así estandarizar los tiempos de retención de cada uno de los productos de reacción. Cabe mencionar que el disolvente se analizó en forma pura.

Mezcla (disolvente + blanco)	Dilución
Decalina : Metilciclopentano	95:5
Decalina : Benceno	95:5
Decalina : Ciclohexano	95:5
Decalina : Ciclohexeno	95:5
Decalina : Ciclohexanona	95:5
Decalina : Ciclohexanol	95:5
Decalina : Fenol	95:5

Tabla C.2. Análisis y preparación de diluciones.

A continuación se presentan los cromatogramas de cada uno de los patrones de referencia de los productos esperados en la HDO del fenol, especificando los tiempos de retención en la columna capilar HP-Ultra 2. Primero se analizó nuestro disolvente para estandarizar los productos posteriormente.

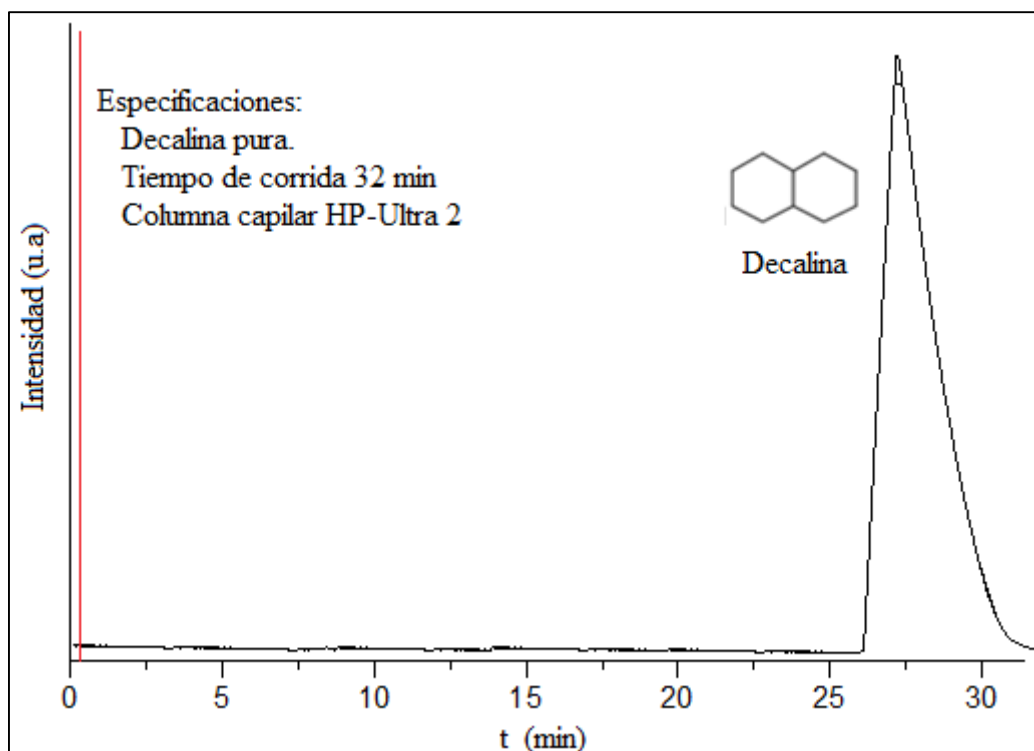


Figura C.1. Cromatograma Decalina pura, columna capilar HP-Ultra 2.

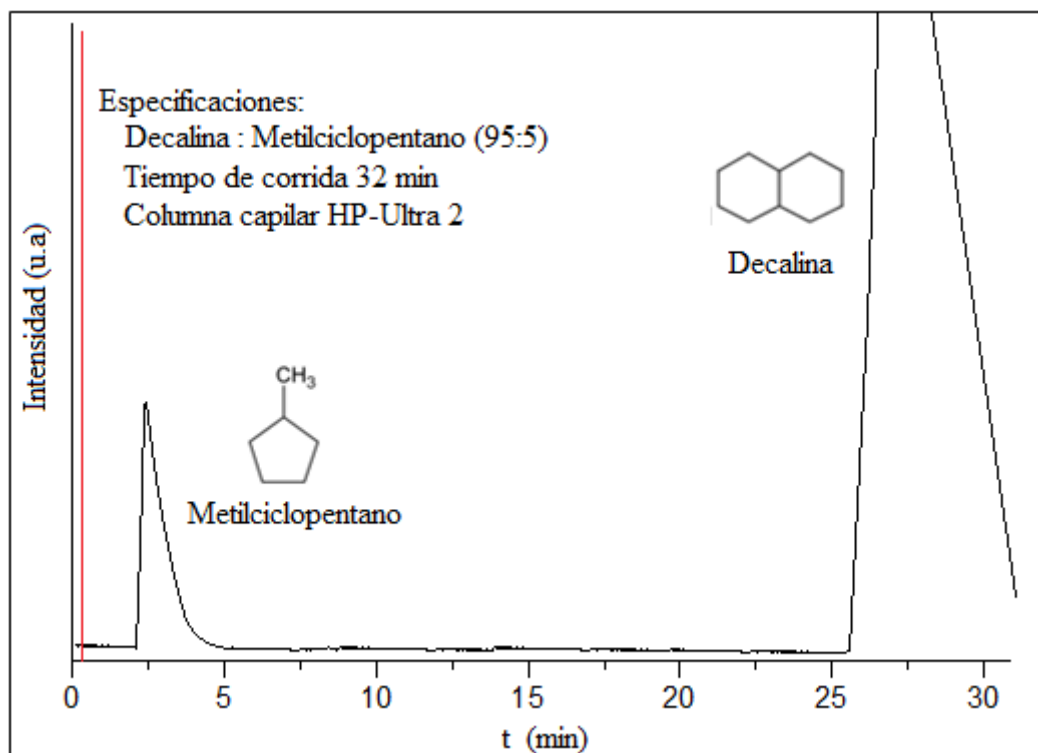


Figura C.2. Cromatograma de estándar Metilciclopentano, columna capilar HP-Ultra 2.

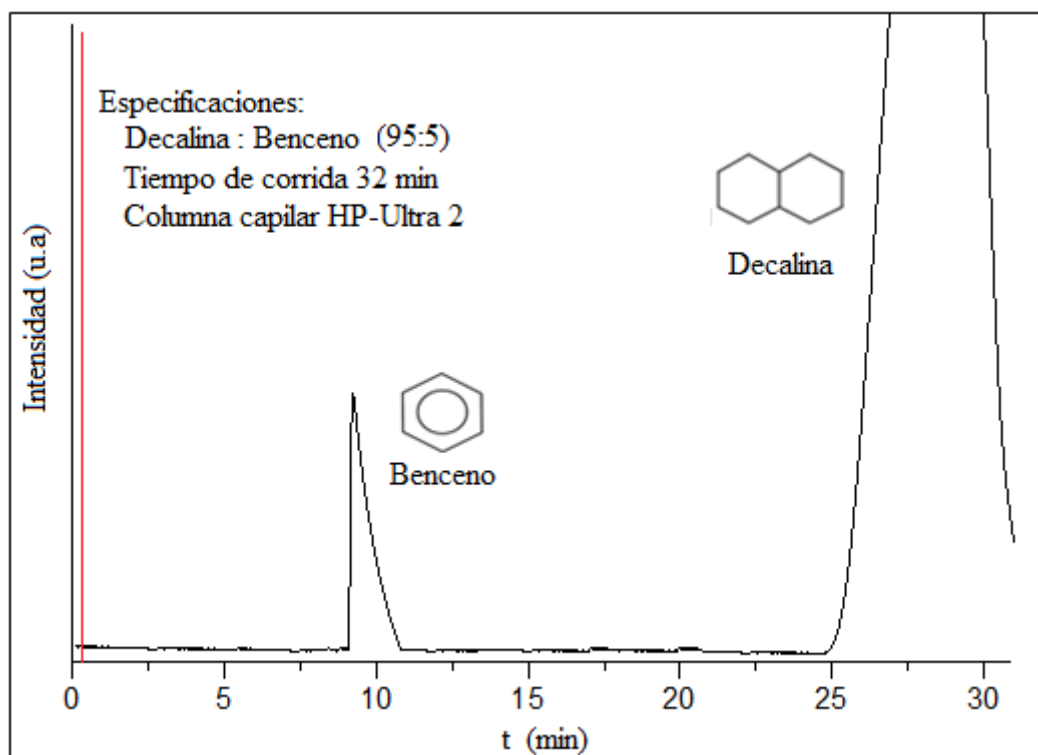


Figura C.3. Cromatograma de estándar Benceno, columna capilar HP-Ultra 2.

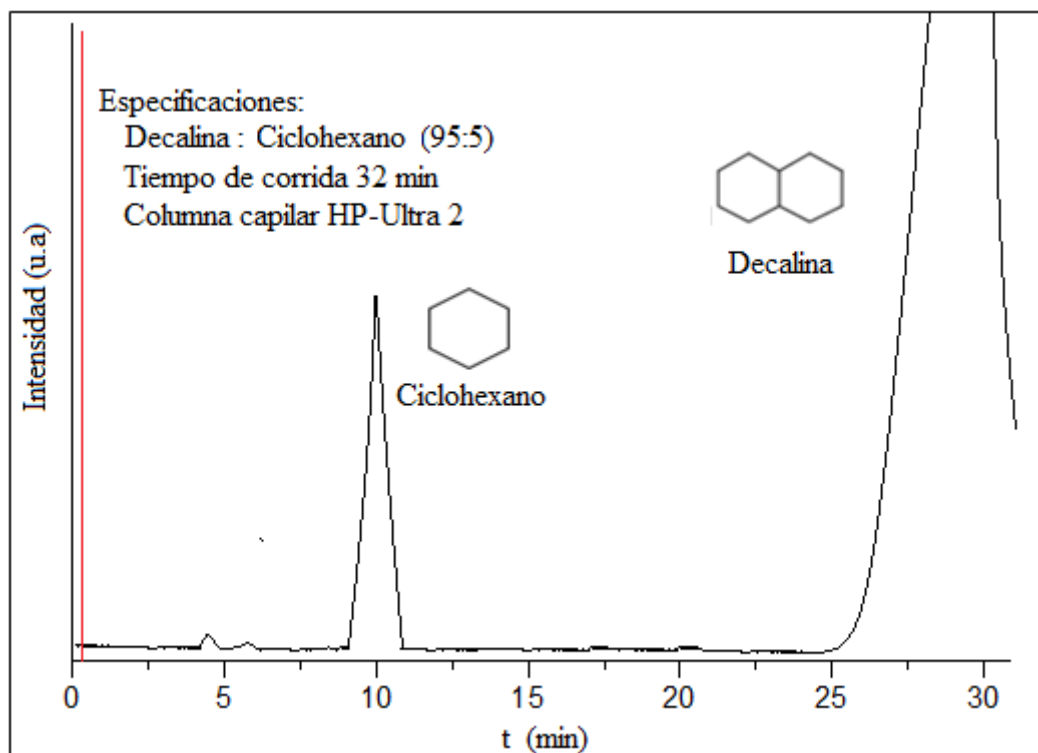


Figura C.4. Cromatograma de estándar Ciclohexano, columna capilar HP-Ultra 2.

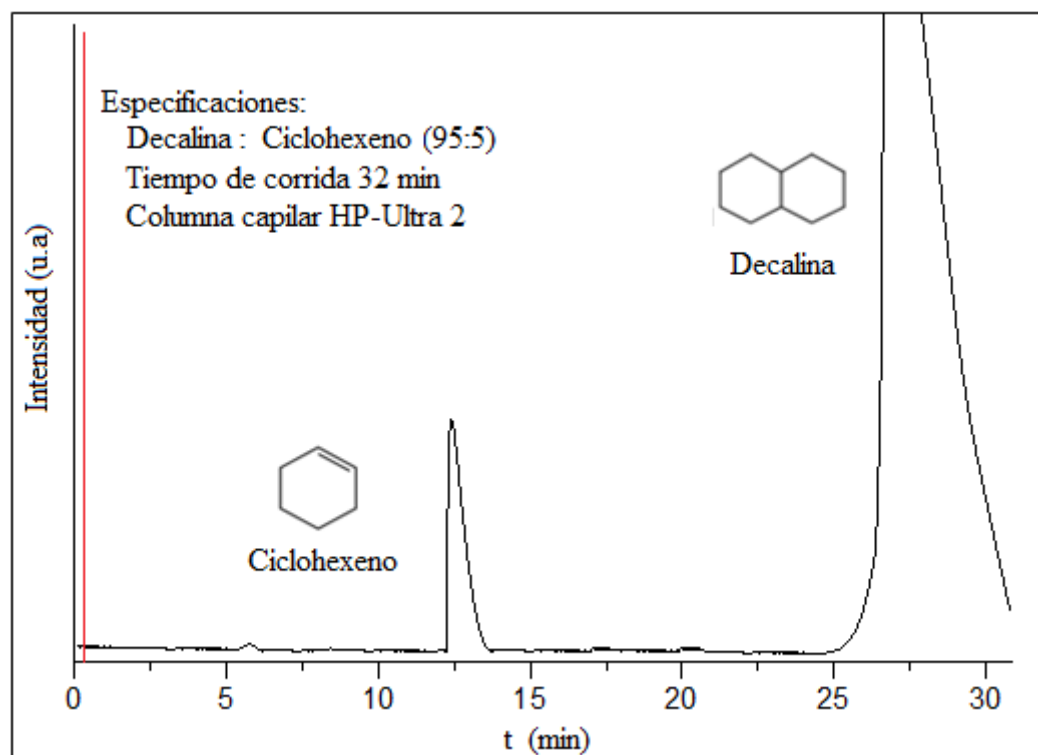


Figura C.5. Cromatograma de estándar Ciclohexeno, columna capilar HP-Ultra 2.

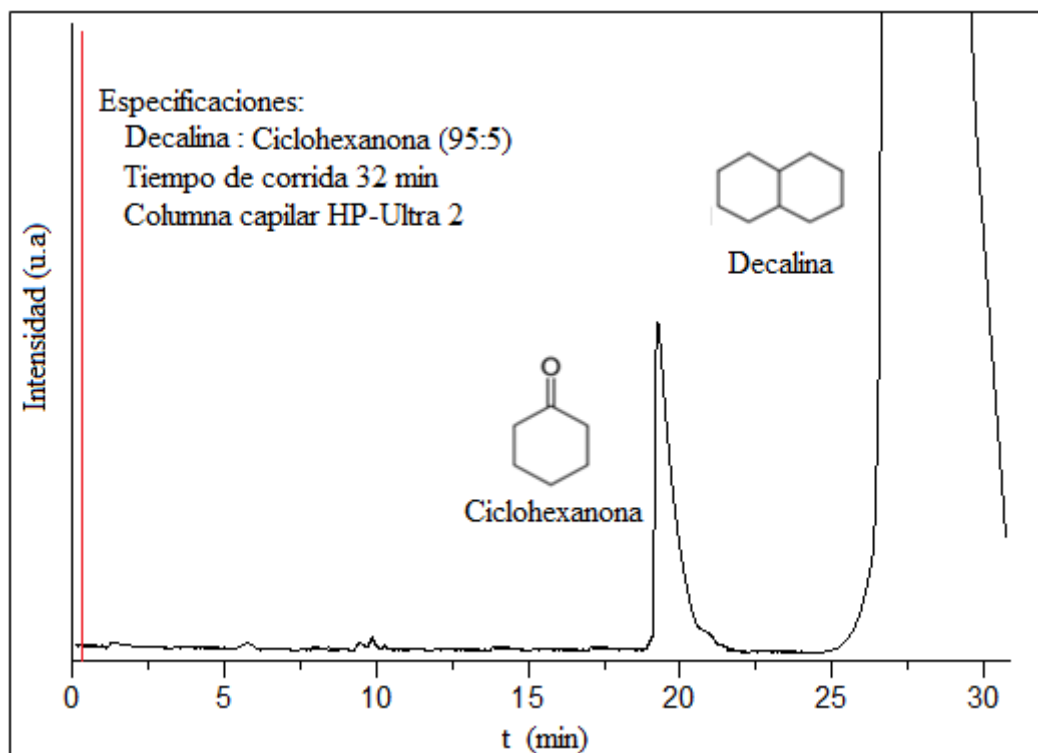


Figura C.6. Cromatograma de estándar Ciclohexanona, columna capilar HP-Ultra 2.

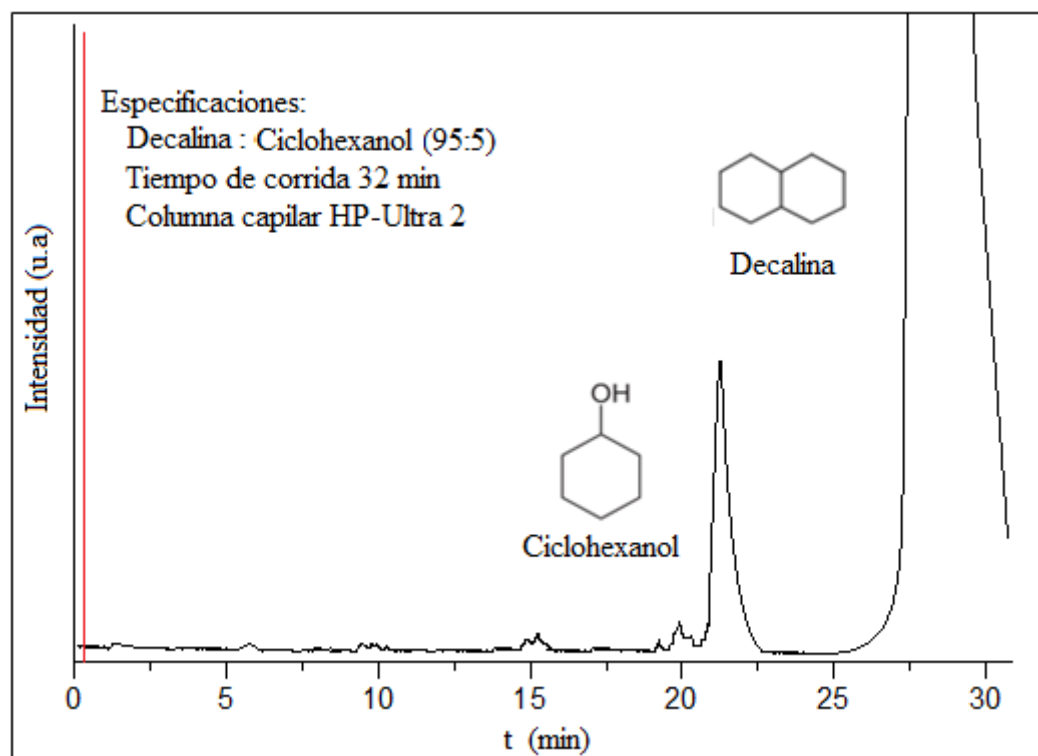


Figura C.7. Cromatograma de estándar Ciclohexanol, columna capilar HP-Ultra 2.

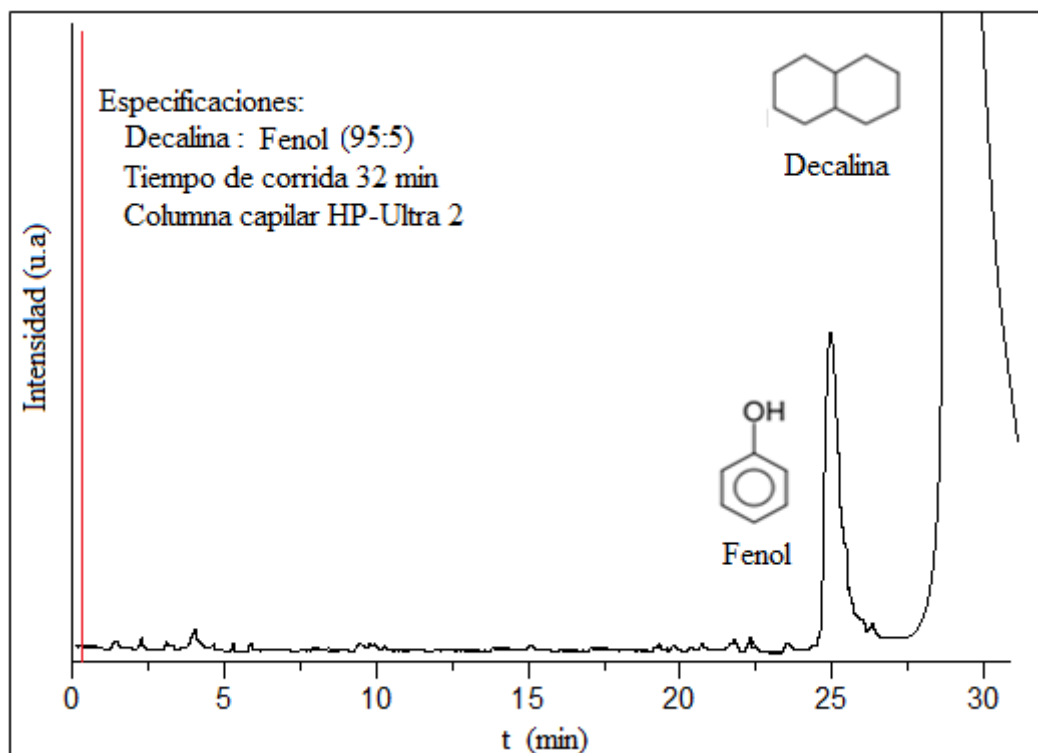


Figura C.8. Cromatograma de estándar Fenol (molécula de estudio), columna capilar HP-Ultra 2.

Una vez que se determinaron los tiempos de retención para cada uno de los productos de reacción se procedió a la correcta asignación de los picos obtenidos en los cromatogramas de la HDO del fenol, y de esta manera culminar la estandarización de la actividad catalítica.