



**UNIVERSIDAD MICHUACANA
DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO**



**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE
NiW Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA
HIDRODESULFURACIÓN DE 3-METIL TIOFENO**

**TESIS presentada por:
I.Q. CESAR ADRIAN HUERTA MATA**

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química
como requisito parcial para obtener el grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Asesor: Dr. Rafael Huirache Acuña (FIQ-UMSNH)
Co-asesor: Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández (CNYN-UNAM)**

Morelia, Michoacán, Septiembre 2018

RESUMEN

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE NiW Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA HIRODESULFURACIÓN DE 3-METIL TIOFENO

Cesar Adrian Huerta Mata

Asesor: Dr. Rafael Huirache Acuña, Co-asesor: Dr. J. Noé Díaz de León Hernández.

En este trabajo se sintetizaron catalizadores autoportados, los cuales se evaluaron en hidrodesulfuración (HDS) de 3-metil tiofeno (3MT).

Se prepararon primeramente los óxidos de tungsteno (WO_3), por el método hidrotermal modificando los parámetros de síntesis (temperatura, tiempo de reacción, concentración y tipo de ácido utilizado). Los materiales se caracterizaron por fisisorción de N_2 , difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de reflectancia difusa en el UV-VIS (DRS), espectroscopía raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los resultados mostraron que las estructuras de WO_3 son materiales semiconductores de diferente morfología y tamaño, estructuras cristalinas y fase monoclinica. Por otro lado, los materiales de WO_3 , que presentaron mayor área superficial, fueron impregnados con una solución de NiCl_2 , utilizando una relación de promotor a fase activa en $\text{Ni}/\text{Ni}+\text{W}=0.41$ y posteriormente evaluados en la reacción de HDS.

Los catalizadores obtenidos de NiW, fueron caracterizados en su estado óxido por UV-Vis, Raman, SEM y TEM en donde se observa la presencia de níquel en los materiales. En cuanto a la evaluación catalítica de los catalizadores de NiW obtenidos, la ruta de reacción preferencial es la de DSD, esto por la formación de isopreno durante la reacción.

En conclusión, en este trabajo se sintetizaron estructuras de WO_3 con la finalidad de analizar sus propiedades fisicoquímicas de acuerdo a las condiciones de síntesis para implementarlas en reacción de hidrodesulfurización (HDS) formando catalizadores bimetalicos de NiW autoportados y evaluando su comportamiento durante la reacción de HDS de 3MT.

Palabras clave: hidrodesulfuración, WO_3 , NiW, 3MT

ABSTRACT

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE NiW Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA HIRODESULFURACIÓN DE 3-METIL TIOFENO

Cesar Adrian Huerta Mata

Asesor: Dr. Rafael Huirache Acuña, Co-asesor: Dr. J. Noé Díaz de León Hernández.

In this work, self-supported catalysts were synthesized, which were evaluated in hydrodesulfurization (HDS) of 3-methyl thiophene (3MT).

The tungsten oxides (WO_3) were prepared by the hydrothermal method modifying the synthesis parameters (temperature, reaction time, concentration and type of acid used). The materials were characterized by nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy in the UV-VIS (DRS), raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that WO_3 structures are semiconductor materials of different morphology and size, crystalline structures and monoclinic phase. On the other hand, the WO_3 materials, which had a greater surface area, were impregnated with a solution of NiCl_2 , using a ratio of promoter to active phase in $\text{Ni} / \text{Ni} + \text{W} = 0.41$ and subsequently evaluated in the HDS reaction.

The catalysts obtained from NiW, were characterized in their oxide state by UV-Vis, Raman, SEM and TEM where the presence of nickel in the materials is observed. As for the catalytic evaluation of the obtained NiW catalysts, the preferred reaction route is that of DSD, this is due to the formation of isoprene during the reaction.

In conclusion, in this work WO_3 structures were synthesized with the purpose of analyzing their physicochemical properties according to the synthesis conditions to implement them in hydrodesulfurization (HDS) reaction forming self-supported bimetallic NiW catalysts and evaluating their behavior during the HDS reaction of 3MT.

Keywords: hydrodesulfurization, WO_3 , NiW, 3MT.

ÍNDICE

	RESUMEN.....	iii
	ABSTRACT.....	iv
	ÍNDICE.....	v
	LISTA DE FIGURAS.....	vii
	LISTA DE TABLAS.....	viii
	NOMENCLATURA.....	ix
	AGRADECIMIENTOS.....	xi
I.	INTRODUCCIÓN.....	1
II.	JUSTIFICACIÓN.....	4
III.	HIPÓTESIS.....	5
IV.	OBJETIVOS.....	6
	4.1 Objetivo General.....	6
	4.2 Objetivos Particulares.....	6
V.	MARCO TEÓRICO.....	7
	5.1 Trióxido de tungsten (WO_3)	7
	5.2 Nanoestructuras de WO_3	8
	5.3 Hidrotratamiento (HDT) del petróleo.....	10
	5.4 El proceso de hidrodesulfuración (HDS)	11
	5.5 Catalizadores.....	14
	5.5.1 Catalizadores empleados en HDS.....	15
	5.6 Métodos de preparación de estructuras de WO_x y el catalizador NiW	17
	5.6.1 Síntesis hidrotermal.....	17
	5.6.2 Impregnación.....	17
	5.7 Técnicas de caracterización.....	18
	5.7.1 Área superficial específica mediante fisisorción de N_2 (BET).....	18
	5.7.2 Difracción de rayos X (XRD).....	21
	5.7.3 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) UV-Vis.....	22
	5.7.4 Espectroscopía Raman.....	24
	5.7.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	24
	5.7.6 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	25
	5.8 Activación de los catalizadores.....	25
	5.9 Cromatografía de gases.....	26
	5.10 Determinación de la conversión y selectividad de la reacción.....	27
VI.	METODOLOGÍA.....	29
	6.1 Síntesis de estrucutras de WO_x	29
	6.1.1 Síntesis hidrotermal.....	29
	6.2 Síntesis de nanoestructuras de NiW	31
	6.3 Caracterización de los materiales.....	31
	6.3.1 Fisisorción de N_2	31
	6.3.2 Difracción de rayos X (XRD).....	31
	6.3.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) UV-Vis.....	31
	6.3.4 Espectroscopía Raman.....	32

6.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	32
6.3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	32
6.4 Evaluación catalítica en la reacción de HDS del 3MT.....	33
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
7.1 Caracterización de las estructuras de WO _x	35
7.1.1 Área superficial específica mediante fisisorción de N ₂	35
7.1.2 Difracción de rayos (XRD).....	36
7.1.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) UV-Vis.....	38
7.1.4 Espectroscopía Raman.....	40
7.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	41
7.1.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	43
7.2 Caracterización de las nanoestructuras de NiW.....	44
7.2.1 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) UV-Vis.....	45
7.2.2 Espectroscopía Raman.....	48
7.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido y análisis por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).....	49
7.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	50
7.3 Evaluación catalítica de los catalizadores de NiW en la HDS de 3MT.....	53
VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	56
8.1 Perspectivas y trabajo futuro.....	58
BIBLIOGRAFÍA.....	59
ANEXO A.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	Representación de las estructuras de algunos isopoli y heteropolianiones del W. a) Estructura tetraédrica del WO_6 , b) Estructura octaédrica del WO_6 , c) Estructura del anión paratungstato $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, d) Estructura del anión octatungstato $[\text{W}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, e) Estructura de $\text{W}_{12}\text{O}_{46}$ en el ión dodecatungstato.....	3
5.1	Fases cristalinas del WO_3	7
5.2	Diversos materiales que se encuentran en escalas de milímetros a nanómetros.....	9
5.3	Reactividad de varios compuestos orgánicos de azufre en HDS frente a sus tamaños de anillo y posiciones de sustituciones alquilo en el anillo.....	12
5.4	Esquema de la reacción de HDS de 3MT.....	13
5.5	Esquema de la ruta de desulfuración directa.....	13
5.6	Adsorción física del nitrógeno.....	18
5.7	Tipos de adsorción.....	20
5.8	Tipos de ciclos de histéresis.....	20
5.9	Interferencia (a) constructiva y (b) destructiva.....	21
5.10	Difracción de rayos X de un cristal.....	22
5.11	Cromatógrafo de gases Agilent 7820A.....	26
6.1	Metodología para la síntesis hidrotermal.....	30
6.2	Sistema de reacción para HDS de 3-metil tiofeno.....	33
7.1	Isotermas de adsorción/desorción de las estructuras de WO_x	35
7.2	Difractograma de rayos X de las estructuras de WO_3 obtenidas por síntesis hidrotermal.....	37
7.3	Espectro de DRS UV-Vis de WO_3 sintetizado a partir de MTA, HCl 2M, NaCl 12 h.....	38
7.4	Energías de borde de las muestras de WO_3	39
7.5	Espectros Raman de los materiales de WO_3	41
7.6	Estructuras de WO_3 sintetizadas a partir de MTA, HCl 2M, NaCl 12 h.....	42
7.7	Estructuras de WO_3 sintetizadas a partir de MTA con (a) HCl 5M y NaCl (b) HCl 5M y NaNO_3 (c) HCl 5M.....	42
7.8	Micrografías de WO_3 a partir de MTA con HNO_3 2.2M (a) 24h y (b) 48h...	43
7.9	Micrografías de las estructuras de WO_3 sintetizadas con HCl 2M, NaCl, 12 h.....	43
7.10	Estructuras de WO_3 a partir de (a) HCl 5M, NaCl (b) HCl 5M, NaNO_3 (c) HCl 5M, 24 h.....	44
7.11	Micrografías de las estructuras de WO_3 a partir de HNO_3 . (a) 24 h, (b) 48 h.	44
7.12	Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de catalizadores de NiW en estado óxido.....	46
7.13	Energías de borde de los catalizadores de NiW en estado óxido.....	47
7.14	Resultados obtenidos de los espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de NiW.....	48

7.15	Micrografías de SEM de los catalizadores de NiW en estado óxido a) NiW-3, b) NiW-4, c) NiW-5 y d) NiW-6.....	49
7.16	Micrografías de las estructuras de WO ₃ , impregnadas con níquel (NiW-3 en estado óxido).....	51
7.17	Micrografías de las fases activas de los catalizadores NiWS.....	52
7.18	Actividades catalíticas en estado estable para catalizadores NiW-x en HDS de 3MT.....	53
7.19	Selectividad de la reacción de HDS del 3MT.....	54
7.20	Conversión del 3MT de los catalizadores NiW activos	55

LISTA DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1.1	Propiedades químicas del element W.....	2
7.1	Propiedades texturales de las estructuras de WO _x	36
7.2	Energías de borde y simetría de las especies de WO ₃ sintetizadas por vía hidrotermal.....	40
7.3	Catalizadores de NiW sintetizados a partir de estructuras de WO ₃	45
7.4	Resultados obtenidos de los espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de NiW.....	47
7.5	Análisis elemental determinado por EDS de catalizadores másicos de NiWS.....	50
7.6	Rendimiento de los productos de desulfuración directa de los catalizadores de NiW.....	55

NOMENCLATURA

W	Tungsteno
Cl	Cloro
Br	Bromo
S	Azufre
C	Carbono
HCl	Ácido clorhídrico
HNO₃	Ácido nítrico
N₂	Nitrógeno
H₂	Hidrógeno
Ni	Níquel
WO_x	Óxido de tungsteno
HDS	Hidrodiesulfuración
WS₂, WS₃	Disulfuro y trisulfuro de tungsteno
NiS	Sulfuro de níquel
WO₃	Trióxido de tungsteno
3MT	3-metil tiofeno
DBT	Dibenzotiofeno
MTA	Metatungstato de amonio
TS	Tungstato de sodio
HDT	Hidrotratamiento
HC	Hidrocarburos
H₂S	Ácido sulfhídrico
HID	Hidrogenación
HDN	Hidrodensitrogenación
HDO	Hidrodessoxigenación
DSD	Desulfuración directa
CoMo	Catalizador de cobalto y molibdeno
NiMo	Catalizador de níquel y molibdeno
NiW	Catalizador de níquel y tungsteno

NiMoW	Catalizador de níquel, molibdeno y tungsteno
Al₂O₃	Soporte de óxido de aluminio
TiO₂	Óxido de titanio
BET	Brunauer, Emmet y Teller modelo BET
XRD	X ray diffraction (Difracción de rayos X)
DRS	Diffuse Reflectance Spectroscopy (Espectroscopía de Reflectancia Difusa)
SEM	Scanning Electron Microscopy
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
TEM	Transmission Electron Microscopy
GC	Gas chromatography (Cromatógrafo de gases)
NaCl	Cloruro de sodio
NaNO₃	Nitrato de sodio

AGRADECIMIENTOS

A Dios que me permitió ante todo lograr cada uno de los objetivos planteados en este proyecto y a lo largo de mi vida. Por brindarme salud y fuerzas para seguir adelante a pesar de las adversidades, por conocer a excelentes personas en el transcurso de estos años y por todo lo que aprendí en este tiempo, tanto profesional como personalmente.

A mi madre, hermana y abuelos que lo son todo para mí, ya que siempre están en cada momento de mi vida, brindándome su apoyo, cariño, tiempo y experiencia ante las situaciones de la vida, que gracias a ellos tengo las bases para crecer en cada momento y seguir siendo lo que soy hasta el día de hoy.

A mis amigos por su tiempo y consejos ya que siempre están apoyándome y alentándome a seguir adelante. Por los excelentes momentos de alegría que han sido fundamentales en mi vida y me permitieron ver de otra manera las cosas.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por permitirme incorporarme al programa de maestría.

A CONACYT por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto.

A mis asesores, el Dr. Rafael Huirache Acuña y el Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández por darme la oportunidad de trabajar con ellos en este proyecto de investigación que me ha brindado un gran conocimiento sobre temas interesantes sobre la ingeniería, nanotecnología y medio ambiente.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México “CNyN-UNAM” (Ensenada), por la disposición del cuerpo técnico y personal asociado para realizar el análisis de los materiales elaborados en este proyecto.

A todos ustedes, ¡GRACIAS!

I. INTRODUCCIÓN

El tungsteno o wolframio es un metal de transición que se representa por el símbolo W y está en el grupo VI B de la tabla periódica. Presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (como metal), brillo metálico gris plateado, baja presión de vapor, alta densidad y gran fuerza a temperaturas elevadas en ausencia de aire (**Tabla 1.1**). Se caracteriza por tener el más alto punto de fusión (3410°C) entre los metales existentes y es prácticamente insoluble en la mayoría de los ácidos y álcalis. Algunos elementos en estado gaseoso como el cloro (Cl), el bromo (Br), y el azufre (S) reaccionan con este elemento al igual que el carbono (C) y el nitrógeno (N₂) formando compuestos, cuyas reacciones se llevan a cabo a temperaturas elevadas.

El tungsteno generalmente se encuentra en la naturaleza en forma de tungstatos, siendo los principales la scheelita (CaWO₄), wolframita (Fe, Mn)WO₄ y tungstita H₂WO₄, que son utilizados en procesos industriales para obtener metal de tungsteno, productos de aleación y compuestos de tungsteno [1]. Este metal es ampliamente usado como material de aleación, dándole dureza y resistencia al acero, también en metales pesados como níquel (Ni), cobre (Cu) y hierro (Fe) producido por pulvimetalurgia, para aplicaciones de materiales de alta densidad, también para interruptores eléctricos en aleaciones con cobre y plata (Ag), y con molibdeno (Mo) para componentes aeroespaciales. Otras aplicaciones son en filamentos para lámparas eléctricas y en elementos de calentamiento para hornos de alta temperatura [2].

La química del tungsteno es semejante a la del molibdeno, estos elementos se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica (VIB), poseen una amplia variedad de esteoquímicas unidas a la diversidad de estados de oxidación y sus características químicas están entre las más complejas de todos los elementos de transición. Los compuestos de tungsteno incluyen estados de oxidación de 2+ a 6+ y los estados de oxidación elevados son los más estables. En el caso particular del W^{VI}, puede formar oxoaniones tetraédricos WO₄²⁻, cuyas sales alcalinas son solubles en agua y numerosos complejos con hidroxio compuestos orgánicos.

Tabla 1.1. Propiedades químicas del elemento W [1].

Nombre	Tungsteno (W)
Número atómico	74
Valencia	2,3,4,5,6
Estado de oxidación	+4
Electronegatividad	1.7
Radio covalente (Å)	1.46
Radio iónico (Å)	0.64
Radio atómico (Å)	1.39
Configuración electrónica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
Masa atómica (g/mol)	183.85
Densidad (g/mL)	19.3
Punto de ebullición (°C)	5930
Punto de fusión (°C)	3410

Los minerales de W se obtienen a través de métodos mecánicos y magnéticos, estos posteriormente son fundidos con NaOH. Las masas fundidas son enfriadas, para posteriormente disolverse en agua, dando paso a la formación de soluciones de tungstato de sodio, a partir de las cuales se puede obtener el WO₃ por acidificación. El WO₃ es un sólido color amarillo limón cuyo punto de fusión es 1200°C, tiene una forma ligeramente distorsionada de la estructura cúbica del trióxido de renio y el WO₂ presenta una estructura similar a la del rutilo, pero tan distorsionada que da lugar a la formación de fuertes enlaces W-W, su distancia es de 2.49 Å, similar a la del Mo la cual es de 2.51 Å. El W (con estado de oxidación IV (d²) y número de coordinación 4), presenta una simetría tetraédrica y con coordinación 6 una simetría octaédrica [3], lo que nos permite identificar diferentes estructuras de este elemento, ya que existen amplias posibilidades en la formación de compuestos (**Figura 1.1**).

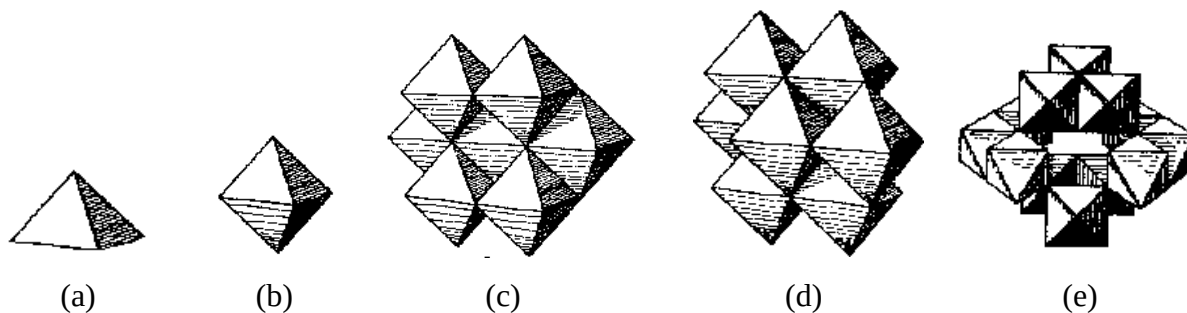


Figura 1.1. Representación de las estructuras de algunos isopoli y heteropolianiones del W. a) Estructura tetraédrica del WO_6 , b) Estructura octaédrica del WO_6 , c) Estructura del anión paratungstato $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, d) Estructura del anión octatungstato $[\text{W}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, e) Estructura de $\text{W}_{12}\text{O}_{46}$ en el ión dodecatungstato [4].

El óxido de tungsteno (WO_x) es un material semiconductor, el cual ha sido empleado para diferentes aplicaciones como el desarrollo de sensores de gas [5], fotocátalisis en la degradación de colorantes [6] y catálisis en HDS [7, 8], con lo cual se han obtenido diferentes materiales durante el proceso de preparación que dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas es posible obtener diferentes fases cristalinas. Además, se sabe que al incorporarle algún elemento de propiedades metálicas, comúnmente níquel, existe un intercalamiento en los átomos lo que deriva en una modificación de sus propiedades electrónicas [9].

El W presenta solo dos especies sulfuros WS_2 y WS_3 , que son similares a sus análogos de molibdeno. Estos se preparan al calentar el óxido en presencia de sulfuro de hidrógeno a una determinada temperatura, lo que para HDS es importante en el estudio del W, siendo este la fase activa, formando la misma clase de sulfuros que el Mo [10], sabiendo que estos sulfuros son los responsables de la actividad catalítica.

II. JUSTIFICACIÓN

Existen nanoestructuras de diferentes tipos de materiales que han sido aplicadas a distintas áreas de investigación. El tungsteno (W) ha sido un material en el que se ha puesto mayor atención a lo largo de estos últimos años para sintetizar estructuras de WO_3 o de algún material mixto para implementarlo como catalizador para procesos de hidrodesulfuración (HDS). La síntesis de catalizadores bimetálicos a base de W permite ampliar el conocimiento de investigación y obtener nuevos catalizadores que sean activos para los procesos de HDS. Sin embargo, actualmente para este tipo de procesos ha sido más difícil obtener combustibles puros (menor % de azufre) debido a que el tipo de petróleo con mayor presencia en el país es el pesado Maya [11] que contiene mayor porcentaje de azufre y a su vez moléculas más complejas. Por otro lado, la presencia de normas ambientales [12] que son cada vez más estrictas, impulsa al desarrollo de catalizadores más activos para disminuir el impacto causado por los gases contaminantes al medio ambiente.

.

III. HIPÓTESIS

La síntesis de estructuras de WO_3 por vía hidrotermal y la incorporación de níquel por impregnación a estos materiales, permitirán su aplicación en HDS del 3MT.

IV. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Obtener estructuras de WO_3 a través de síntesis hidrotermal, para incorporar Ni por impregnación para analizar sus propiedades fisicoquímicas y texturales y evaluar la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 3MT.

4.2 Objetivos Particulares

- a) Sintetizar nanoestructuras de WO_3 mediante la síntesis hidrotermal con la finalidad de obtener el precursor catalítico.
- b) Estudiar los materiales mediante diferentes técnicas analíticas para obtener información de sus propiedades fisicoquímicas.
- c) Lograr la incorporación de Ni en la estructura del WO_3 mediante el método de impregnación.
- d) Evaluar en la reacción de HDS de 3MT los catalizadores másicos de sulfuros de Ni y W sintetizados, en un reactor continuo con la finalidad de obtener información de la conversión y selectividad.
- e) Correlacionar los resultados de actividad catalítica con los obtenidos de las técnicas de caracterización fisicoquímica.

V. MARCO TEÓRICO

Se ha observado que al modificar los parámetros de síntesis de materiales de WO_3 , tales como la temperatura, tiempo de reacción, tipo y concentración de ácido, se obtienen propiedades fisicoquímicas y texturales diferentes entre los materiales sintetizados, aplicándolos en diversas áreas de investigación que han sido mencionadas anteriormente.

5.1 Trióxido de tungsteno (WO_3)

El trióxido de tungsteno cuyas propiedades fueron mencionadas anteriormente presenta diferentes fases cristalinas: monoclinica, ortorrómbica y hexagonal [13, 14] (**Figura 5.1**).

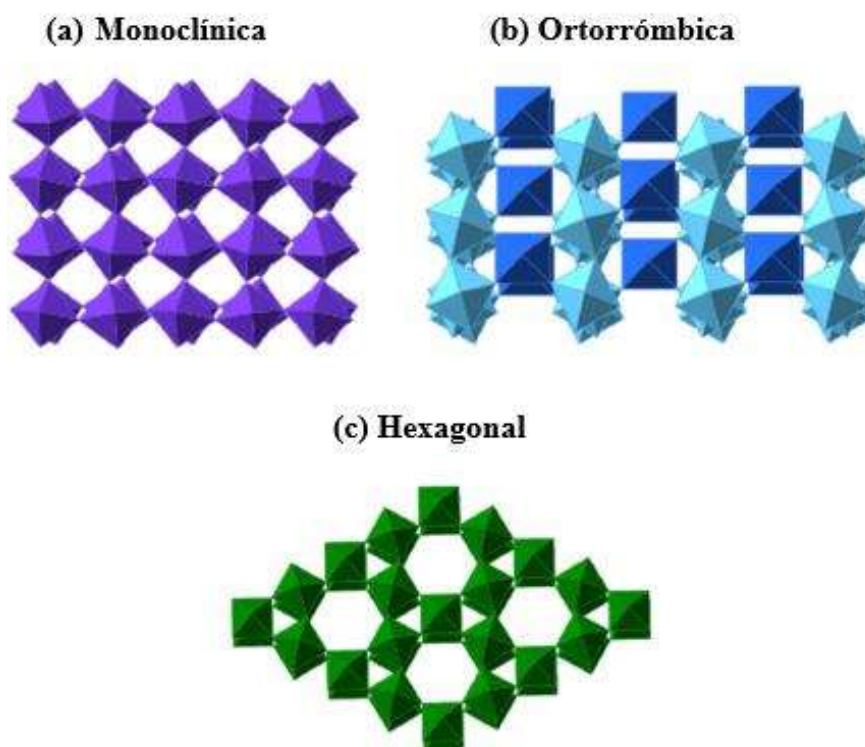


Figura 5.1. Fases cristalinas del WO_3 [13].

Generalmente para su síntesis se utiliza como precursor el tungstato de sodio (TS) y el metatungstato de amonio (MTA) cuyas fórmulas químicas son Na_2WO_4 y $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

respectivamente. Los precursores por lo general se mezclan con soluciones acidas a determinadas condiciones de reacción [10, 15], que permiten obtener estructuras de WO_3 .

El WO_3 es un material semiconductor, Barton y col. [16] hicieron un estudio por UV-Vis de este material en el que la energía de borde fue 2.59 eV, posteriormente Díaz de León [4] reportó 2.7 eV, con lo que podemos definir que la energía de borde del WO_3 se encuentra en el intervalo de 2.6 a 2.8 eV. Debido a esta propiedad electrónica se ha considerado como un buen material para diversas aplicaciones, desarrollando diversas investigaciones que permiten conocer más a fondo este material, para formar diferentes tipos de estructuras de WO_3 o materiales mixtos. Huirache-Acuña y col. [10] sintetizaron estructuras de WO_3 , que fueron aplicadas para HDS de DBT, estos materiales fueron activados a través del proceso de sulfuración para obtener WS_2 , los cuales presentaron preferencia por la ruta de hidrogenación.

5.2 Nanoestructuras de WO_3

En la actualidad, la terminología “nano” es comúnmente usada, ya que se ha empleado para el desarrollo de diversos materiales, aparatos de uso personal, equipos electrónicos y dispositivos de seguridad. Un nanómetro (nm) equivale a 1 mil millonésima de 1 m ($1\text{nm} = 1 \times 10^{-9}$). Muchos ejemplos pueden mencionarse que nos permiten comprender los diferentes materiales a nanoescala como un cabello humano que tiene 100000 nm de ancho, un glóbulo rojo 7000 nm de diámetro, un virus y diversos átomos y espacios que existen entre ellos en una molécula y que están en el orden de 0.12 a 0.15 nm [17]. Por lo tanto, las estructuras de los materiales a nanoescala (llamadas nanoestructuras) son intermedias entre la estructura más pequeña que puede existir y las moléculas más grandes de sistemas vivientes (**Figura 5.2**).

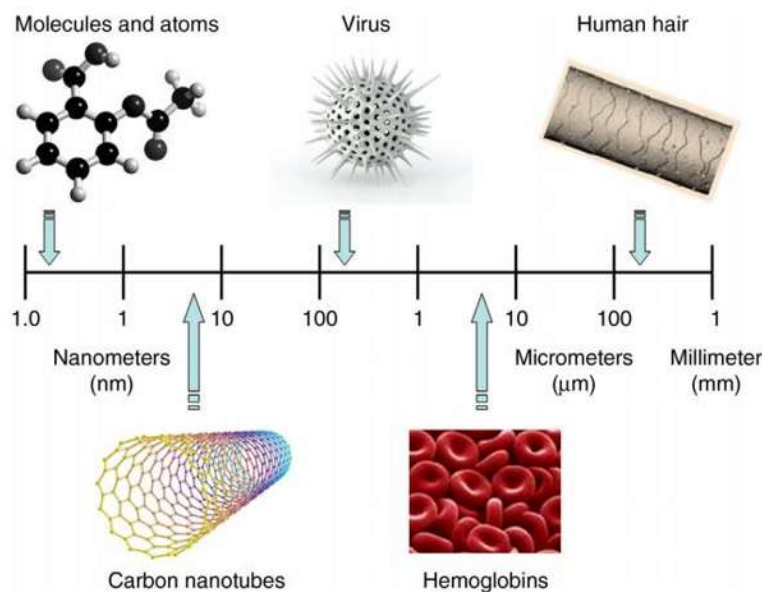


Figura 5.2. Diversos materiales que se encuentran en escalas de milímetros a nanómetros [17].

En la literatura, existen investigaciones en el desarrollo y uso de nanoestructuras de WO_3 , para fortalecer ampliamente sus aplicaciones y crear diversas morfologías nanofibras [18], nanobloques o nanorodillos [19]. Diversos resultados que van desde el estudio de las condiciones de síntesis hasta la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas y texturales, favorecen el conocimiento de este tipo de nanomateriales de WO_3 . Zheng y col. [20] en el 2013, sintetizaron nanorods de WO_3 por el método hidrotermal y reportaron que las condiciones de síntesis como la temperatura de reacción y la concentración del precursor influyen en la densidad, orientación y cristalización. Van y col. [21] en el mismo año también sintetizaron nanorods de WO_3 dándole aplicación como sensores de gas de NO_2 , usaron como precursor Na_2WO_4 en medio ácido por método hidrotermal, con lo que los materiales obtenidos presentaron alta sensibilidad y estabilidad en la detección del gas NO_2 , siendo importantes en el uso y monitoreo ambiental, seguridad, energía y transporte. En el 2017 Farhadian y col. [6] reportaron la síntesis de tres tipos de nanoestructuras de WO_3 (nanorodillos, nanoplatos y nanobloques) con los cuales realizaron diversas caracterizaciones para conocer sus propiedades fisicoquímicas y texturales, aplicándolos en fotocatalisis en la degradación de rodamina, con lo que observaron que el material con mayor actividad fueron los nanoplatos de WO_3 , debido a la alta adsorción con luz visible en las esquinas y bordes del material. Por otro lado en el área de catálisis en procesos de HDS, existen materiales

en los que la fase activa es el W, ya sea soportados o autosoportados en algunos casos. Sin embargo, hay algunos investigadores que realizaron pruebas con el WO_3 [7], aplicándolo en esta área, de igual manera se sintetizaron catalizadores NiW soportados [22], siendo una parte importante en el desarrollo de materiales de W que han sido sometidos a evaluaciones catalíticas de moléculas modelo, como 3-metil tiofeno (3MT) o Dibenzotiofeno (DBT) para la mejora de combustibles libres de azufre.

5.3 Hidrotratamiento (HDT) del petróleo

El hidrotratamiento (HDT) es un proceso importante en la industria petroquímica, cuyo objetivo es remover los componentes contaminantes, incorporando un catalizador que reacciona con hidrógeno a alta temperatura y presión [23]. Se basa usando hidrógeno, el cual reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos (HC) para formar ácido sulfhídrico (H_2S). En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al eliminar también compuestos nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos. El HDT requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con un catalizador sólido [24]. Además se llevan a cabo principalmente reacciones de hidrogenación (HID) de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales, nitrógeno y oxígeno). Las reacciones son exotérmicas, por lo tanto, el control de la temperatura en el reactor, especialmente en el lecho catalítico es muy importante durante la operación [23]. El HDT consiste principalmente de las reacciones de Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN), Hidrodesoxigenación (HDO) e Hidrogenación (HID).

Innumerables procesos y catalizadores desarrollados recientemente para el HDT para la producción de gasolina han logrado reducir la pérdida de octanaje. En la medida en que el hidrotratamiento mejora la calidad del diésel, la desulfuración se complica debido a que existe un aumento al contenido inicial de azufre y por lo tanto una mayor dificultad para remover los compuestos de azufre en los fluidos de abastecimiento [25]. La dificultad de las reacciones que comprende el HDT está relacionada con el carácter refractario de las moléculas presentes. Las moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas. La reactividad decrece

con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si R es un grupo alifático o aromático [25].

5.4 El proceso de hidrodesulfuración (HDS)

El proceso de hidrodesulfuración ha sido durante mucho tiempo uno de los procesos más importantes en las refinerías de petróleo [26]. Esta reacción se ha estudiado extensamente debido requisitos normados en las nuevas leyes ambientales, lo que conlleva a desarrollar catalizadores más activos para este tipo de procesos. Particularmente para este proceso, su actividad es evaluada en términos de azufre (impureza contaminante) eliminado de fracciones de petróleo para ello es necesario el contacto entre hidrógeno y catalizador, a presión y temperatura elevadas, ocasionando la ruptura del enlace carbono azufre (C-S), obteniendo un combustible con niveles bajos azufre. El azufre es el heteroátomo de mayor presencia que se encuentra en el crudo Maya y Altamirano [11], la mayoría del azufre se encuentra orgánicamente enlazado y muy poco se encuentra como ácido sulfhídrico y azufre elemental.

En el proceso de hidrodesulfurización, se estudian diferentes compuestos modelo que son representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo, dibenzotiofeno (DBT) [27, 28], 3-metil tiofeno (3MT) [9], 4-metildibenzotiofeno [29] y el 4,6-dimetildibenzotiofeno [30]. Para obtener una idea más certera sobre el proceso de hidrodesulfuración, se han llevado a cabo algunos estudios sobre compuestos de azufre presentes en el crudo de petróleo [31], estos suelen ser divididos en cuatro grupos de acuerdo a la reactividad que presentan en HDS: i) compuestos azufrados dominados por alquil dibenzotiofeno, ii) dibenzotiofeno y alquil dibenzotiofeno sin sustituyente alquilo en las posiciones 4 y 6, iii) DBT con solo un sustituyente alquilo en la posición 4 o 6, iv) sustituyentes alquilo en las posiciones 4 y 6. Es importante mencionar que la reactividad de los compuestos puede cambiar dependiendo de las condiciones de reacción, la complejidad de la molécula y el tipo de catalizador utilizado [32]. En la **Figura 5.3**, se observa el esquema de las moléculas presentes en gasolinas y diésel, su clasificación de acuerdo a su reactividad y complejidad de la molécula.

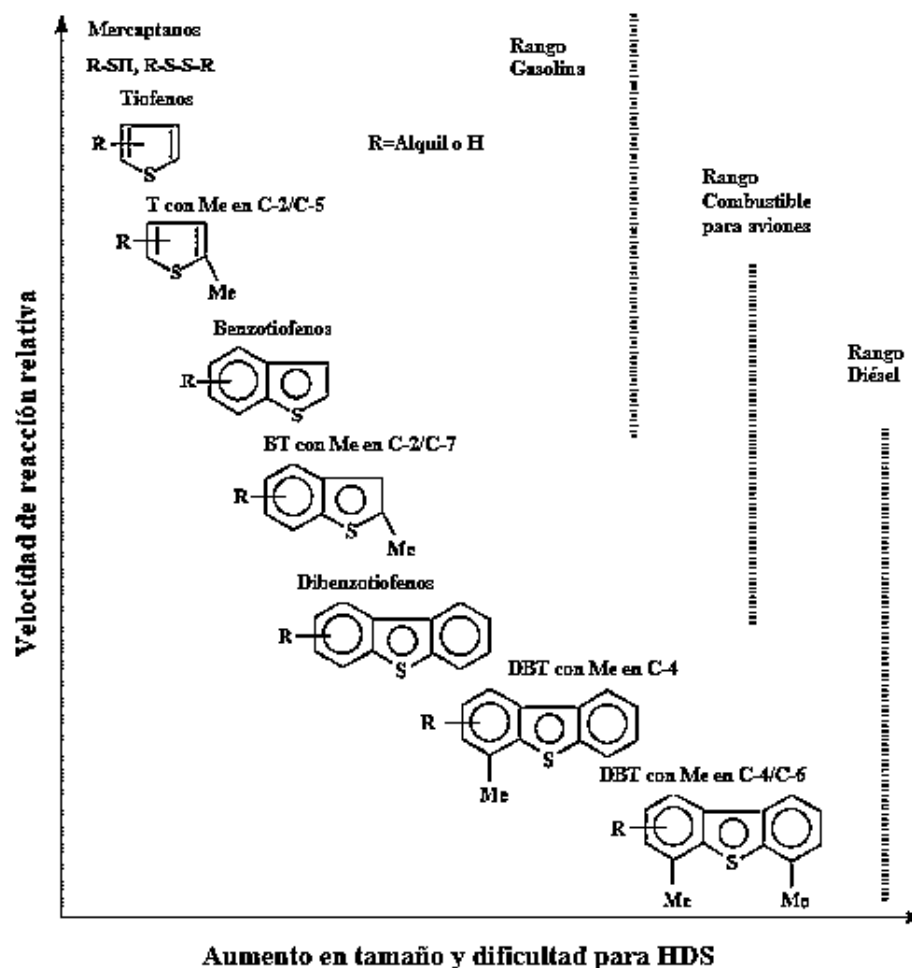


Figura 5.3. Reactividad de varios compuestos orgánicos de azufre en HDS frente a sus tamaños de anillo y posiciones de sustituciones alquilo en el anillo [32].

El 3-metil tiofeno (3MT), es una de las moléculas modelo para las reacciones catalíticas de hidrodesulfuración, con la cual se realizan avances para el desarrollo de catalizadores que sean activos para reacción de HDS obteniendo así, combustibles de bajo azufre. La reacción de hidrodesulfuración de 3-metil tiofeno se lleva a cabo generalmente a través de dos rutas paralelas de reacción que son la hidrogenación (HID) o desulfuración directa (DSD) (**Figura 5.4**). Cuando la molécula de 3MT sigue la ruta de hidrogenación se convierte en 3 metil-2,3 dihidrotiofeno. En la ruta de desulfuración directa la molécula se transforma a 2 metil-1,3 butadieno o isopreno [22].

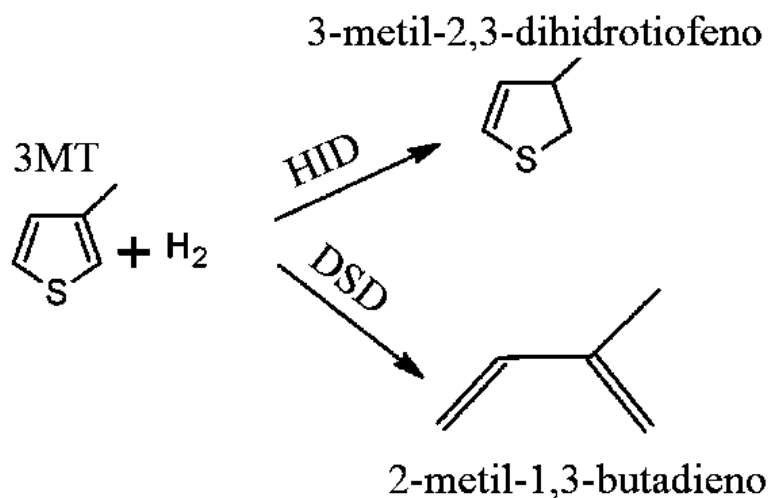


Figura 5.4. Esquema de la reacción de HDS de 3MT [22].

En la ruta de DSD, la molécula de 3MT convertida en isopreno puede ser hidrogenada (1° HID) para obtener olefinas o nuevamente hidrogenarse (2° HID) para transformarse en una parafina, 2 metil-butano como se observa en la **Figura 5.5**.

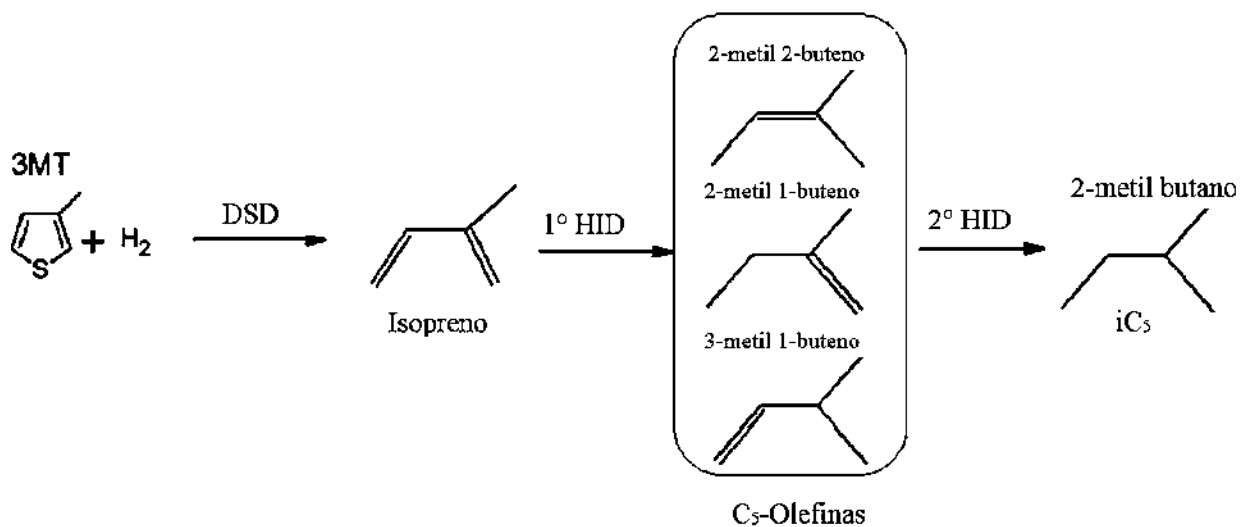


Figura 5.5. Esquema de la ruta de desulfuración directa [22].

5.5 Catalizadores

Un catalizador es un compuesto que afecta la velocidad de una reacción, sin sufrir alguna modificación. Lo hace formando enlaces con las moléculas reactivas, permitiendo que éstas reaccionen y formen un producto, que se separa del catalizador, sin ser alterado o modificado, de manera que esté disponible para la siguiente reacción [33]. Con esto, se puede describir la reacción catalítica como un evento cíclico en el cual el catalizador participa, se recupera en su forma original al final del ciclo y ayuda a que se lleve a cabo la reacción de manera más eficiente disminuyendo su energía de activación. Los componentes de un catalizador son:

- Agente activo. Es la sustancia catalítica que produce la aceleración en la reacción química. Estas pueden ser semiconductores o conductores metálicos y pueden estar o no soportados.
- Soporte. Los materiales frecuentemente son sólidos porosos con área superficial específica alta. Mejora la estabilidad del catalizador.
- Promotor. Son sustancias adicionadas para mejorar las funciones físicas y químicas del catalizador. Estos pueden ser incorporados en alguna etapa del proceso químico de los agentes activos del catalizador.

En la reacción catalítica heterogénea, existe por lo general un mecanismo de reacción, el cual se divide en diversas etapas [34]:

1. Transferencia de masa (difusión) del o los reactivos del seno del fluido a la superficie externa de la partícula de catalizador.
2. Difusión del reactivo de la boca del poro, a través de los poros de la partícula hacia el centro de la partícula.
3. Adsorción de los reactivos sobre los sitios activos.
4. Reacción sobre el sitio activo.
5. Desorción de los productos de reacción desde el sitio activo.
6. Difusión de los productos desde el interior de los poros hacia la superficie externa de la partícula.
7. Transporte de los productos hacia el seno del gas o líquido.

5.5.1 Catalizadores empleados en HDS

A lo largo de la historia, diferentes catalizadores han sido empleados para el proceso de HDS removiendo partículas contaminantes, principalmente azufre y compuestos que contienen dichas partículas. Existen catalizadores monometálicos, como Mo o W [35, 10], bimetálico NiW, CoMo o NiMo [36], y trimetálicos NiMoW [37], los cuales por lo general son soportados, pero en algunos casos los hay autosoportados siendo evaluados en reacción de HDS y que de acuerdo a las rutas de reacción que presentan, se obtienen productos y subproductos libres de azufre.

Los catalizadores sintetizados para los procesos de HDS, están compuestos por un elemento del grupo VI y un elemento del grupo VIII de la tabla periódica [38]. Generalmente, cobalto y molibdeno son utilizados como los componentes en forma metálica y alúmina como soporte debido a su gran área superficial, buena dispersión y estabilidad de la fase activa. En ocasiones, los elementos Ni y W son utilizados en lugar de Co y Mo, respectivamente, obteniendo catalizadores con diferentes propiedades fisicoquímicas junto a los soportes utilizados. Gran variedad de materiales como γ - Al_2O_3 , SiO_2 - Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 - ZrO_2 , TiO_2 - Al_2O_3 y TiO_2 - SiO_2 se han utilizado como soporte. Recientemente, materiales mesoporosos con estructura de poros ordenados como MCM-41 y SBA-15 también se han propuesto [39]. Zuo y col. [40] evaluaron una serie de catalizadores de NiW soportados en Al_2O_3 los cuales tenían la misma cantidad de W variando la concentración de Ni. Encontraron que conforme la cantidad de Ni aumenta, la actividad catalítica aumenta también y que con la relación $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})$ igual a 0.41 la actividad es máxima. En el año de 2017 J. N. Díaz de León y col. [22] sintetizaron catalizadores de NiW soportados en diferentes materiales (γ - Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2), los cuales al ser analizados los catalizadores con los soportes mixtos (Al_2O_3 - TiO_2 y ZrO_2 - TiO_2) presentaron mayor área superficial, lo que permitió obtener una mejor actividad catalítica de acuerdo a la dispersión de la fase activa en el soporte, con esto los catalizadores soportados que fueron evaluados en 3MT, presentaron una elevada conversión y afinidad por la ruta de DSD.

En el estudio de los catalizadores autosoportados, el catalizador trimetálico NiMoW llamado NEBULA, es utilizado en la industria para el procesamiento de crudos con gran contenido de azufre. Fue a partir de los resultados de Plantenga y su equipo de trabajo que dieron punto de

partida a la investigación y desarrollo de trabajos relacionados con la síntesis de catalizadores trimetálicos para HDS [37]. En el 2006, se sintetizaron catalizadores no soportados a base de sulfuros de Ni, Mo y W, realizando diferentes métodos de preparación, que posteriormente fueron probados a condiciones similares en la reacción de HDS de DBT y en base a los resultados obtenidos se concluyó que el método de preparación, está relacionado considerablemente con las propiedades texturales, catalíticas, estructurales y morfológicas de los materiales [41]. Para el 2010, se sintetizó otro catalizador autosoportado CoMoW el cual fue evaluado en DBT, los resultados mostraron que al realizar un tratamiento térmico previo a la reducción-sulfuración, afectó sus propiedades texturales, estructurales y catalíticas, además de que presentó una preferencia por la trayectoria de la desulfuración directa (DSD) [42]. Diferentes sistemas de catalizadores se han desarrollado para su investigación y se observa que entre el Mo y W existen propiedades químicas similares, pero al analizar los sistemas NiMo y NiW, presentan características distintas entre sí. Por ejemplo, se sabe que la sulfuración del W no ocurre completamente, debido a que los enlaces W-O-Al y/o los W-O son relativamente fuertes [43] con respecto a los enlaces Mo-O-Al y Mo-O, por lo que se necesita una mayor temperatura para transformar el óxido de tungsteno en sulfuro [44].

Los sistemas catalíticos (CoMo, NiMo y NiW) han sido utilizados en los procesos de HDS, presentando diferencias en las rutas de reacción (selectividad) cuando se aplican a una misma reacción. Esto ha permitido que el uso de estos sistemas se aplique en casos específicos, por ejemplo en la hidrodensnitración (HDN) y la hidrodensulfuración profunda (DHDS) el sistema NiW presenta alta actividad [45, 46], es estable en condiciones de operación severas y en general no produce hidrocraqueo (HC).

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores empleados para HDS generalmente son soportados por algún material de alta porosidad que permite tener una gran área específica aumentando la presencia de sulfuros y por consiguiente una mayor actividad catalítica debido a la dispersión de las fases activas. Pocos han sido los catalizadores que al sintetizarlos son autosoportados y que los resultados sean benéficos para obtención de productos de bajo porcentaje de azufre.

5.6 Métodos de preparación de estructuras de WO_x y el catalizador NiW

5.6.1 Síntesis hidrotermal

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica. El líquido habitual es el agua, de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”. La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 atm. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores que pueden ser básicos (carbonatos, hidróxidos) o ácidos (nitríco, clorhídrico, sales amónicas) los cuales potenciarán la capacidad de disolución del agua. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales [47,48].

5.6.2 Impregnación

Este método consiste en poner el material en contacto con una solución de una sal que contiene el compuesto a impregnar el cual bajo el efecto de capilaridad, la solución se introduce dentro de los poros del material. Si la solución es adsorbida en su totalidad se le denomina impregnación incipiente pero si la cantidad de la solución es mayor a la capacidad de adsorción del material, se puede realizar una separación del sobrante o una eliminación del disolvente por evaporación. Posteriormente se somete a un proceso de secado y calcinación en donde se da la descomposición de la sal impregnada.

5.7 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización consisten en realizar un estudio detallado del material a analizar (composición química, estructura, morfología, propiedades fisicoquímicas, actividad y selectividad catalítica) a partir de la interacción de una señal (eléctrica, térmica, etc.) por medio de algún equipo en específico.

5.7.1 Área superficial específica mediante fisisorción de N_2 (BET)

La técnica de fisisorción de nitrógeno, también conocido como método BET (Brunauer-Emmett-Teller), es la técnica empleada para la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poro de una variedad de materiales sólidos, tales como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, cerámicos entre otros. La medición en la interfaz gas/sólido es parte importante en investigaciones de superficies sólidas.

La adsorción física o fisisorción (a diferencia de la quimisorción) es un fenómeno que consiste en la adsorción de moléculas de un gas sobre la superficie de un sólido, el cual genera enlaces débiles o de Van der Waals entre las moléculas de ambas especies. Este depende de la presión del gas y de la temperatura del sistema. El término adsorción se usa para denotar el proceso en el que las moléculas del adsorbente se transfieren y se acumulan en la capa interfacial (**Figura 5.6**). La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión de equilibrio del gas, a temperatura constante se conoce como isoterma de adsorción. El estudio de la forma de estas isotermas, así como de la cantidad de moléculas adsorbidas a una determinada presión dará información sobre el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución [49].

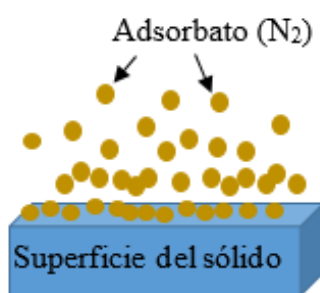


Figura 5.6. Adsorción física del nitrógeno.

La IUPAC ha proporcionado una clasificación de los tipos de poros según su diámetro:

- Microporos, los que no excedan de 2 nm de diámetro.
- Mesoporos, poros entre 2 nm y 50 nm de diámetro.
- Macroporos, poros con un diámetro mayor de 50 nm.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción.

A continuación se explica brevemente los tipos de isoterma existentes [50]:

- La isoterma tipo I, es reversible y cóncava respecto al eje de presiones relativas; la adsorción se produce a presiones relativas bajas, es resultado de la adsorción en poros muy estrechos (sólidos microporosos), presentan superficies externas relativamente pequeñas (carbón activado, zeolitas y ciertos óxidos porosos).
- La isoterma tipo II, es característica de sólidos macroporosos o no porosos, la isoterma reversible refleja la formación de monocapa y multicapas. En el punto B (**Figura 5.7**), en el comienzo de la sección media, casi lineal de la isoterma, se indica la etapa en que la monocapa ha sido cubierta y comienza la adsorción de varias capas.
- La isoterma tipo III presenta forma convexa respecto al eje de presiones relativas en todo su intervalo, por lo tanto no muestra un punto B, ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es débil.
- La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La parte inicial de la isoterma de tipo IV se atribuye a la adsorción monocapa-multicapa ya que sigue la misma trayectoria que la parte correspondiente de una isoterma de tipo II obtenida con el adsorbente en una forma no porosa. Las isothermas tipo IV son dadas por muchos adsorbentes industriales mesoporosos, los cuales presentan fenómeno de histéresis.
- La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

- La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

En el caso de una isoterma de tipo IV, puede presentar diferentes tipos de histéresis en el área de multicapa, generalmente asociado con la condensación capilar en las estructuras mesoporosas. Dichos bucles de histéresis pueden exhibir una amplia variedad de formas. Dos tipos se muestran como H1 y H4 (**Figura 5.8**), en el primero, las curvas son casi verticales y paralelas en un intervalo apreciable de adsorción del gas, mientras que en el segundo permanecen casi horizontales y paralelos en un amplio intervalo de la presión relativa. Los tipos H2 y H3 pueden considerarse intermedios entre estos dos extremos.

Muchos adsorbentes porosos (por ejemplo, geles de óxido inorgánico y vidrios porosos) tienden a dar formas de tipo H2, pero en tales sistemas la distribución del tamaño y la forma de los poros no está bien definida. El tipo de curva H3, que no presenta ninguna adsorción limitante a alta presión relativa, se observa con agregados de partículas similares a placas que dan lugar a poros en forma de hendidura. De manera similar, la histéresis de tipo H4 a menudo se asocia con poros estrechos con forma de hendidura, pero en este caso presenta similitud a la isoterma de tipo I que es indicativo de microporosidad.

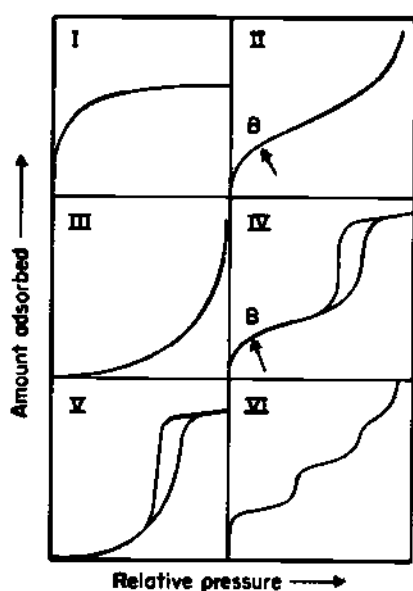


Figura 5.7. Tipos de isothermas de adsorción.

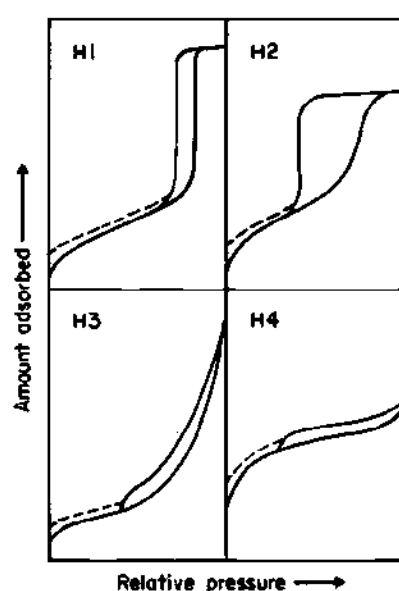


Figura 5.8. Tipos de ciclos de histéresis.

5.7.2 Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) ha sido utilizada durante muchas décadas con gran éxito para proporcionar información precisa sobre la estructura de los materiales. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio, esta interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesan dan lugar a una dispersión, en la que se presentan interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados. Si estas ondas difractadas se encuentran en fase, ocurre una interferencia constructiva y si las ondas se encuentran desfasadas entonces ocurre una interferencia destructiva (**Figura 5.9**). Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta, producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta 100 Å, sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å [51].

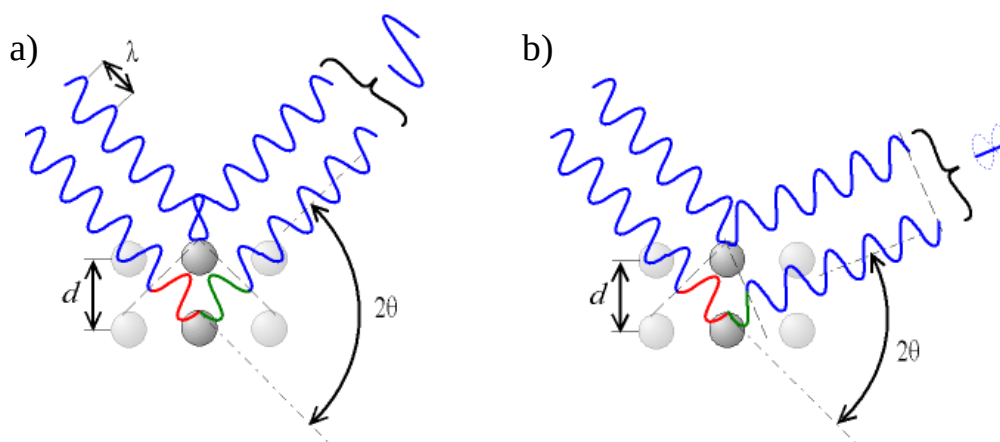


Figura 5.9. Interferencia (a) constructiva y (b) destructiva.

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, dicho fenómeno es interpretado por la ley de Bragg (Ecuación 5.1).

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

Ecuación 5.1

En donde:

n : tiene el valor de 0,1,2,3,4,...

d : es el espacio interplanar

θ : es el ángulo de incidencia del haz de rayos X

λ : es la longitud de onda de la radiación utilizada

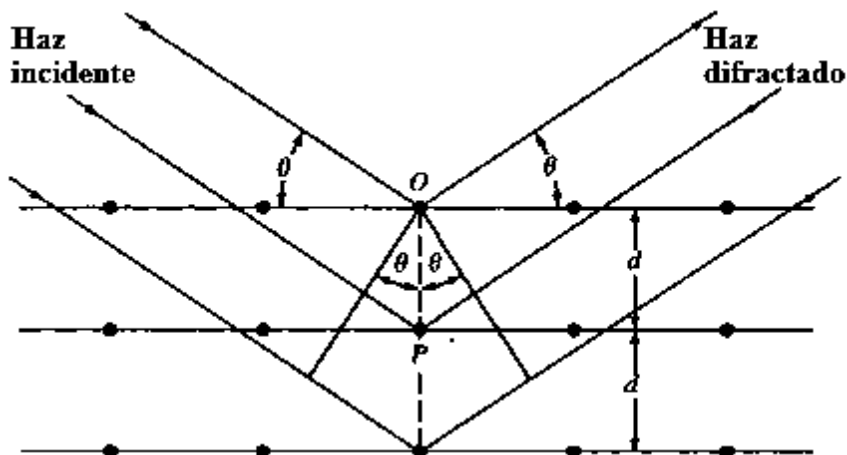


Figura 5.10. Difracción de rayos X de un cristal.

La ley de Bragg [51] dice que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal este forma un ángulo θ , y que la dispersión se presenta a través de la interacción del haz incidente y los átomos de la muestra, causando un efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal, llamado difracción del haz (**Figura 5.10**).

5.7.3 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) UV-Vis

El principio de la espectroscopía ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible de un fotón de un átomo o molécula, causando la emisión de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La región dentro del espectro electromagnético del UV es de 200-400 nm y la del visible de 400-800nm [52]. Para nuestro estudio las muestras fueron analizadas por reflectancia difusa, por medio de un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis, de Agilent Technologies, provisto con una esfera de

reflectancia difusa para el análisis de polvos, realizando el análisis en la región de 200 a 800 nm (ultravioleta-visible) para obtener las señales respectivas y llevar a cabo el análisis cualitativo.

La función de Kubelka-Munk (Ecuación 3.6) [53], permitirá relacionar la intensidad de la reflexión difusa de la muestra con la intensidad de referencia, así como también los coeficientes de absorción molar y el de dispersión:

$$R_{\infty} = \frac{R_{muestra}}{R_{MgO}} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

R_{MgO} : es la reflectancia de referencia

$R_{Muestra}$: reflectancia de la muestra.

R_{∞} : reflectancia absoluta.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Ecuación 5.3}$$

Donde k es el coeficiente de absorción molar y s es el coeficiente de dispersión. Al aplicar la función de Kubelka-Munk con los valores obtenidos por el equipo en base a la reflectancia, estos son graficados contra la longitud de onda (λ) para identificar las especies presentes en la muestra. Además se obtiene información sobre la energía de borde de las especies formadas, utilizando la función de Kubelka-Munk modificada. Esta involucra la constante de Planck (h) y la frecuencia (ν), obteniendo en el eje de las abscisas la energía de borde del material analizado. La función de Kubelka-Munk modificada se presenta a continuación:

$$[F(R'_{\infty}E)]^{\frac{1}{\eta}} \quad \text{Ecuación 5.4}$$

Donde $E = \frac{hc}{\lambda}$, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, λ es la longitud de onda y η depende del tipo de transición óptica causada por la absorción del fotón. En semiconductores cristalinos η puede tomar valores de $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, 2 y 3 cuando las transiciones son directamente permitidas, directamente prohibidas, indirectamente permitidas e indirectamente prohibidas respectivamente [53]. En la ecuación E representa la energía del fotón incidente, E_B se obtiene al trazar una línea recta en la zona de baja energía, coincidiendo con la mayor cantidad de

puntos de la curva e interceptando con el eje de las abscisas. Por consiguiente el punto de intercepción es el valor de la energía de borde.

5.7.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica de la luz por la materia y es capaz de explorar la estructura de gases, líquidos y sólidos, tanto amorfos como cristalinos. La dispersión Raman es el resultado de las transiciones inductoras de radiación incidente en los átomos/moléculas que forman el medio de dispersión. La transición puede ser rotativa, vibratoria, electrónica o una combinación, pero la dispersión Raman de primer orden involucra solo un único fotón incidente. En la mayoría de los estudios de sólidos por espectroscopía Raman, las transiciones observadas son vibratorias [52]. Además, cabe mencionar que la magnitud de los desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación, por lo que no importa el tipo de fuente que irradie el haz de luz (argón, criptón, helio/neón, etc.).

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra con un espectrómetro adecuado al espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo. La intensidad o potencia de un pico Raman normal, depende de forma compleja de la polarizabilidad (deformabilidad de un enlace) de la molécula, de la intensidad de la fuente y de la concentración del grupo activo. Las intensidades Raman, por lo general, son directamente proporcionales a la concentración de la especie activa. [51].

5.7.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con la microscopía electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) es posible obtener información acerca del tamaño, la forma y el arreglo de las partículas que conforman la muestra y su relación entre ellas a escala micrométrica y nanométrica. En este equipo se realiza un análisis mediante un rastreo programado en la superficie del sólido, con un haz de electrones, para producir diversos tipos de señales que incluyen electrones retrodispersados y secundarios, para formar una imagen ampliada de la superficie del material (micrografía). [51].

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image) y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) el cual permite tomar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies.

5.7.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

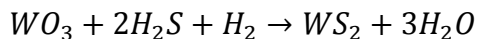
La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica útil para la investigación de la morfología de materiales y localización de componentes específicos. Esta técnica permite analizar la forma y tamaño de las fases activas de los sistemas catalíticos a la escala nanométrica, como el caso de los sulfuros de molibdeno o tungsteno, ya que el equipo puede aumentar un objeto hasta un millón de veces, debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la luz visible mostrando estructuras mucho más pequeñas.

La técnica TEM utiliza un haz de electrones acelerados que, al impactar con la muestra, genera una serie de señales directamente relacionadas con la estructura atómica del objeto investigado. Estas señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes llamadas micrografías y obtener datos analíticos. En esta técnica los electrones transmitidos y de dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo claro y oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, defectos que pueda presentar la red, interfaces, arreglo y grado de ordenamientos de los átomos.

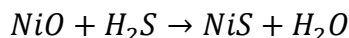
5.8 Activación de los catalizadores

Los catalizadores antes de ser sometidos a la reacción de HDS de 3MT, deben ser sulfurados para dar lugar a la formación de las especies activas que son los sulfuros metálicos.

Esto se logra mediante el cambio de estado de oxidación de W^{VI} a W^{IV} de acuerdo a las siguientes reacciones:



Para la activación de níquel utilizado como promotor en estado NiO, es sulfurado de acuerdo a la siguiente reacción:



5.9 Cromatografía de gases

La cromatografía es la separación de una mezcla de compuestos en sus componentes individuales. Para esto se requieren tres pasos principales en la separación y la identificación de los componentes de una mezcla mediante un cromatógrafo de gases (GC por sus siglas en inglés). Estos son:

- 1) Inyectar una muestra en el GC (se realiza en el inyector).
- 2) Separar la muestra en componentes individuales (se realiza dentro de la columna del horno).
- 3) Detectar qué compuestos había en la muestra (se realiza en el detector).

Durante el proceso se muestra los mensajes de estado del GC y el usuario puede hacer cambios en la configuración de los parámetros. De manera general a continuación se muestran las partes de las que está constituido un GC (**Figura 5.11**).

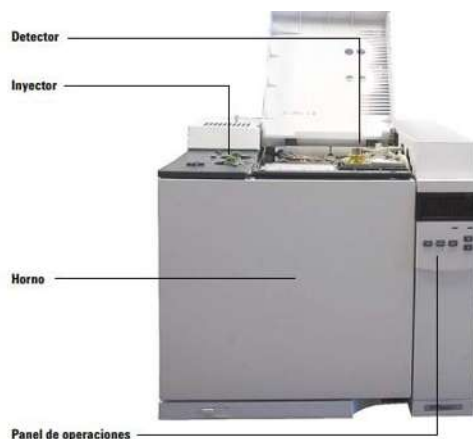


Figura 5.11. Cromatógrafo de gases Agilent 7820A.

Los inyectores son los dispositivos por donde la muestra es inyectada, por lo general se utiliza un dispositivo de muestreo automático. Las columnas del GC se encuentran dentro de un horno de temperatura controlada. Por lo general, un extremo de la columna está unido al inyector y el otro extremo está unido al detector. El propósito de la columna y del horno es separar la muestra inyectada en sus componentes individuales a medida que pasa por la columna. Los detectores identifican la presencia de compuestos cuando éstos salen de la columna. A medida que cada uno de los compuestos entra en el detector, se genera una señal eléctrica proporcional a la cantidad de compuesto detectada. Esta señal se envía normalmente a un sistema de análisis de datos, donde aparece como pico de un cromatograma.

5.10 Determinación de la conversión y selectividad de la reacción

Para el estudio y obtención de la conversión de la reacción de HDS de 3MT, con lo visto anteriormente, se requieren los cromatogramas obtenidos en el cromatógrafo de gases. Este al analizar la muestra a determinado tiempo, da el cromatograma el cual presenta diferentes picos que son característicos de cada compuesto o elemento obtenido durante la reacción. De cada pico se determina el área bajo la curva y con esto se calcula la conversión en ese tiempo en que se realizó el muestreo. La ecuación 5.5 se presenta a continuación:

$$\%X = \frac{\sum A_P}{\sum A_P + A_R^t} \times 100 \quad \text{Ecuación 5.5}$$

En donde:

$\sum A_P$ es la suma de las áreas bajo la curva de los productos.

A_R^t es el área del reactivo (3MT) en el tiempo en que se realizó el muestreo.

Para el cálculo de la selectividad se necesita identificar los productos de cada ruta de reacción (DSD y HID), de igual manera sumar las áreas de las curvas de cada componente para cada ruta de reacción y así obtener el porcentaje.

$$\% DSD = \frac{\sum A_{P\ DSD}}{\sum A_{P\ DSD} + \sum A_{P\ HID}} \times 100 \quad \text{Ecuación 5.6}$$

$$\% HID = \frac{\sum A_{P\ HID}}{\sum A_{P\ DSD} + \sum A_{P\ HID}} \times 100 \quad \text{Ecuación 5.7}$$

Para determinar el rendimiento en la ruta de DSD se requiere identificar los productos, ya que de acuerdo al esquema de la reacción del 3MT presentado anteriormente, primeramente obtenemos Isopreno, posteriormente olefinas al llevarse a cabo la 1°HID y por último 2-metil butano al realizarse la 2° HID.

$$\% \text{ Isopreno} = \frac{A_{\text{Isopreno}}}{\sum A_{P \text{ DSD}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 5.8}$$

$$1^{\circ}HID\% = \frac{\sum A_{P \text{ } 1^{\circ}HID}}{\sum A_{P \text{ DSD}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 5.9}$$

$$2^{\circ}HID\% = \frac{\sum A_{2\text{-Metil butano}}}{\sum A_{P \text{ DSD}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 5.10}$$

Para determinar la velocidad de reacción en estado estable, se realiza a través de la siguiente ecuación:

$$r_a = \frac{\left(\text{mol}_{3MT} / s \right) (\text{Conversión}^t)}{\text{masa}_{\text{catalizador}}}$$

VI. METODOLOGÍA

En esta sección se presenta la metodología para la síntesis de nanoestructuras de WO_3 , la impregnación de estas estructuras con Ni, las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de las estructuras sintetizadas y la evaluación catalítica en la reacción de HDS del 3MT.

6.1 Síntesis de estructuras de WO_x

6.1.1 Síntesis hidrotermal

Se sintetizaron estructuras de WO_3 por vía hidrotermal. Se analizaron los parámetros tales como: temperatura, tiempo de reacción, concentración y tipo de ácido, utilizando como precursores el Metatungstato de amonio (MTA) y el WO_3 comercial.

Primeramente para realizar la síntesis de las estructuras de WO_3 , se realizó la búsqueda de información, en donde se requiere de un precursor para la formación de WO_3 que contenga tungsteno (W), como se mencionó en el capítulo anterior, comúnmente se utiliza el tungstato de sodio o metatungstato de amonio, junto con un ácido (HCl o HNO_3) a diferentes concentraciones y condiciones de síntesis [10, 15]. A continuación se describen las síntesis realizadas por medio de HCl y HNO_3 .

- *Síntesis con HCl*

Primeramente se pesan 1.478 g de MTA y 1.7 g de NaCl , los cuales fueron adicionados a una solución que contenía 30 mL de agua desionizada y 6 mL de HCl 2M, teniendo una agitación constante a 60°C por 120 min aproximadamente. Se realizó otra síntesis cambiando la sal, adicionando 2.45 g de NaNO_3 . Se realizaron otras síntesis, en las que se modificó el HCl de 2M a 5M, la primera fue preparada adicionando a una solución que contiene 30 mL de HCl 5M, 1.478 g de MTA manteniendo agitación constante a 60°C por 20 minutos. Posteriormente se prepararon dos síntesis más pero adicionando en una 1.7 g NaCl y en otra 2.45 g de NaNO_3 . Las soluciones obtenidas fueron puestas dentro de un vaso de teflón y luego se colocaron en una autoclave donde se llevó a cabo la reacción. Las condiciones fueron las siguientes: 12 y 24 horas a 180°C con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Posteriormente fueron llevadas a un equipo de filtro a vacío

para separar los sólidos obtenidos y finalmente calcinados a 450°C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 1°C/min.

- *Síntesis con HNO_3*

Primero, se añadió metatungstato de amonio (0.15 mol de W) en 30 mL de agua desionizada y se acidificó con 2 mL de HNO_3 2.2 M, con agitación magnética a 60 ° C durante 60 minutos. Solo se tomaron 5 mililitros de la solución saturada obtenida (30 mL) para cada síntesis. Se vertieron en un vaso de teflón y luego se colocaron en una autoclave donde se llevó a cabo la reacción. Se realizaron dos síntesis, la primera a 24 horas y la segunda a 48 horas, ambas a 180 ° C con una rampa de calentamiento de 1°C/min. Las muestras fueron llevadas a un equipo con filtro a vacío para separar los sólidos obtenidos, posteriormente fueron calcinados a 450°C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 1°C/min.

De acuerdo a lo anterior y al análisis bibliográfico, se presenta de manera general un diagrama de la metodología implementada para la obtención de estructuras de WO_3 por síntesis hidrotermal (**Figura 6.1**):

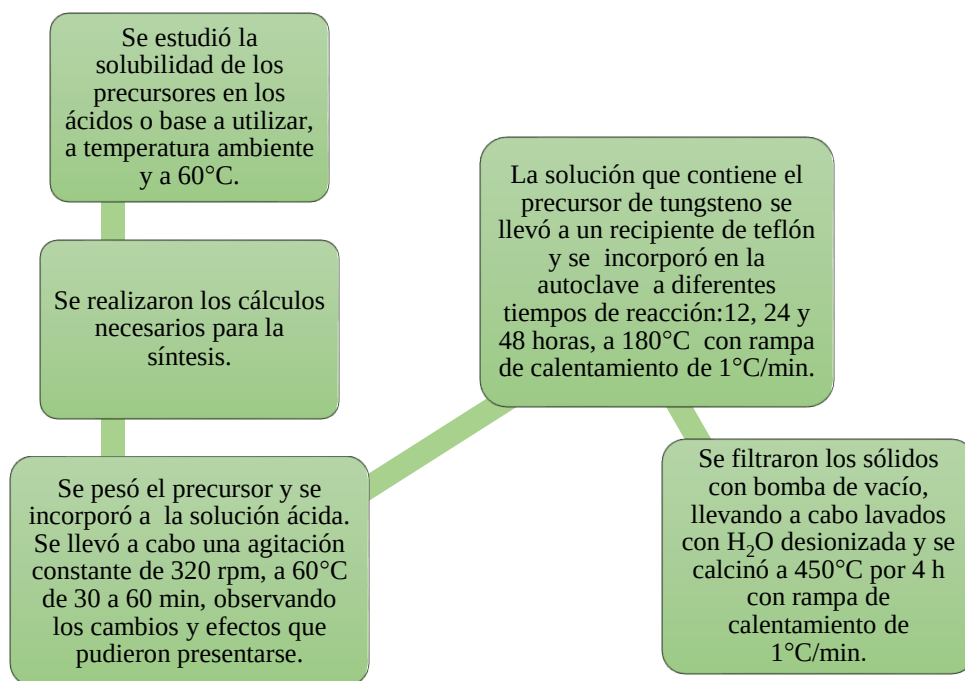


Figura 6.1. Metodología para la síntesis hidrotermal.

6.2 Síntesis de estructuras de NiW

Los catalizadores en estado óxido (NiWO_x), fueron preparados a partir de la técnica de impregnación incipiente (llenado de poro). Se preparó una solución que contiene la sal de NiCl_2 , en la cual posteriormente se vació en los sólidos de WO_3 sintetizados, ahí se dejó reposar durante 12 h aproximadamente y posteriormente se realizó la calcinación a una temperatura de 350°C que es un poco más arriba que la temperatura de descomposición del NiCl_2 (300°C) para formar los NiO en los materiales impregnados. Los cálculos son en base a la cantidad de WO_3 que se desea impregnar y con una relación de $\text{Ni}/\text{W}+\text{Ni} = 0.41$ [40].

6.3 Caracterización de los materiales

6.3.1 Fisorción de N_2

El análisis de área superficial (S_g) se realizó por Fisorción de N_2 a -195.8°C , en un equipo Micromeritics TriStar II, el cual contiene tres puertos de análisis que operan simultáneamente y de forma independiente.

6.3.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Para obtener los espectros de difracción de las estructuras de WO_x , estas fueron analizadas utilizando el difractómetro philips X'pert MPD con radiación de CuK_α ($\lambda=1.54060$). Se realizaron mediciones de 2θ entre 10 y 80° , con un tamaño de paso de 0.5° y tiempo de paso de 0.05 s. Estas mediciones se realizaron para comprobar la estructura cristalina y las fases presentes en las diferentes muestras.

6.3.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) UV-Vis

Las muestras se analizaron mediante el espectrofotómetro de Agilent Technologies, Cary 100 UV-Vis utilizando espectrografía de reflectancia difusa con intervalo de 200 a 800 nm. El análisis se realizó para observar las interacciones que ocurren entre la fase activa y el soporte

además de conocer en qué fase se encuentra el WO_x , su número de coordinación y su energía de absorción de borde.

6.3.4 Espectroscopía Raman

Las estructuras de WO_x fueron analizadas en un micro Raman Xplora One, de Horiba, con un haz de luz de excitación de 532 nm, con el fin de tener una idea de la dispersión de las partículas de W y conocer si la incorporación de níquel afecta a la dispersión y actividad catalítica. Esto mediante la identificación de la vibración de los enlaces W-O al interactuar con el láser.

6.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó a los materiales de WO_x . Se usó un microscopio JEOL-JSM-5300 el cual tiene acoplado un detector de electrones secundarios, con resolución nominal de 5 nm. Este nos permite obtener un barrido de las muestras y observar por medio de las micrografías la estructura obtenida así como los componentes presentes por un análisis EDS.

6.3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Los materiales fueron observados utilizando el microscopio JEOL JEM-2010 con un voltaje de 200kV. Este análisis se realizó para observar si existían diferencias morfológicas en los materiales de WO_x , debido a las condiciones de síntesis realizadas. Además, de observar las laminillas de sulfuro características de los catalizadores activos. Los materiales de polvo fino se dispersaron en etanol con un baño de ultrasonido a temperatura ambiente. Posteriormente, una gota de la suspensión se colocó en una rejilla de cobre recubierto con carbón.

6.4 Evaluación catalítica en la reacción de HDS del 3MT

Para la evaluación catalítica de los catalizadores se realizaron pruebas con la molécula 3-metil tiofeno la cual está presente en los cortes tipo gasolina. Se conoce en la literatura que esta molécula puede ser desulfurada, obteniendo diferentes rutas de reacción y productos libres de azufre. Esta reacción modelo de 3MT se realizó en un reactor continuo (**Figura 6.2**), en donde los catalizadores fueron previamente sulfurados in-situ a 500°C por 6 h con una rampa de 5°C/min. Se utilizó H₂S puro con flujo de 30 cm³/min. Posteriormente la reacción fue llevada a cabo a diferentes temperaturas: 280°C, 300°C, 320°C; con un tiempo de 5 h en cada etapa, utilizando flujo de H₂ a 40 cm³/min, presión atmosférica, 19°C y $6.106 \times 10^{-7} \text{ mol}_{3\text{MT}} \text{ s}^{-1}$.

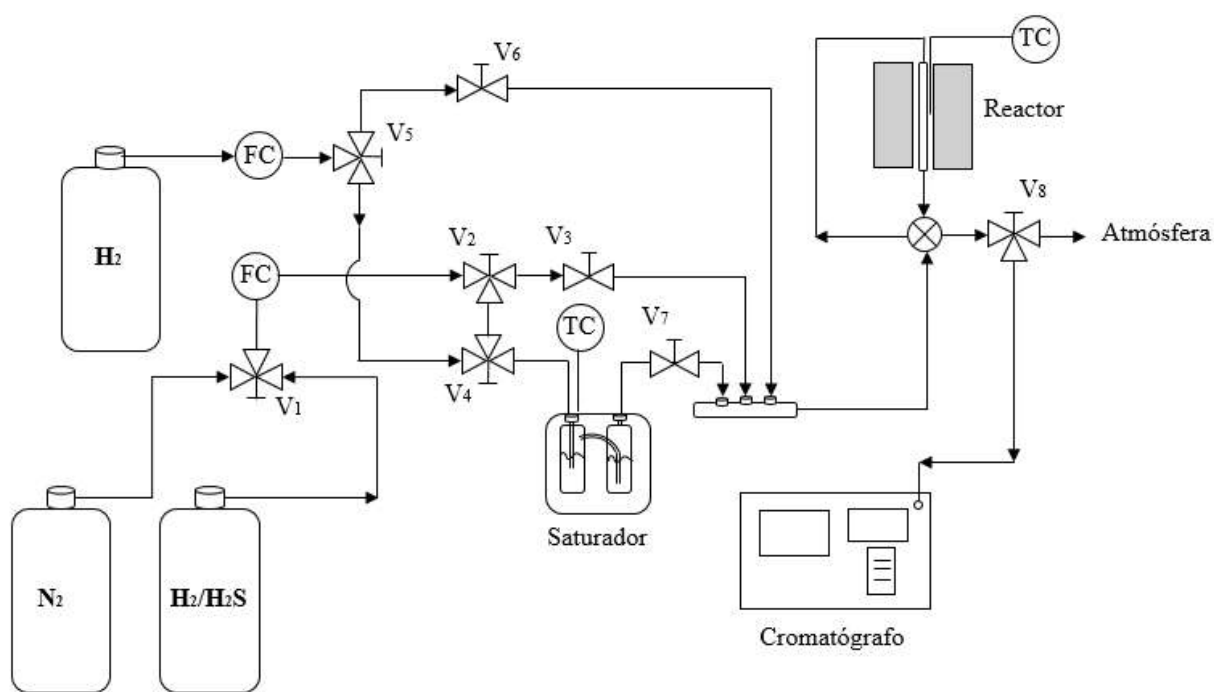


Figura 6.2. Sistema de reacción para HDS de 3-metil tiofeno.

El sistema de reacción consiste primeramente de controladores de flujo (FC) los cuales permiten que el gas acarreador (H₂) entre en contacto con el 3MT líquido en el saturador con el flujo que requerimos; este se mantiene a una temperatura de 19°C por medio de un controlador de temperatura (TC) y el uso de un equipo de enfriamiento. El reactor consiste de un tubo de acero inoxidable de 1.1 cm de diámetro, 23.5 cm de largo, un lecho catalítico variable y un horno eléctrico. Dentro del lecho catalítico se colocaron 0.1 g de catalizador y un termopar. El análisis

de los productos de reacción se realizó a través de un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820A.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Caracterización de las estructuras de WO_x

7.1.1 Área superficial específica mediante Fisisorción de N₂

Las isotermas de adsorción de N₂ para los materiales de WO_x sintetizados por vía hidrotermal se presentan en la **Figura 7.1**. Se observa que todas las estructuras de WO_x exhiben isotermas de tipo IV (clasificación de la IUPAC), la cual está asociada a materiales que presentan mesoporosidad. Las isotermas de adsorción presentan tipos de histéresis H3 el cual es característico de poros en forma de rendija.

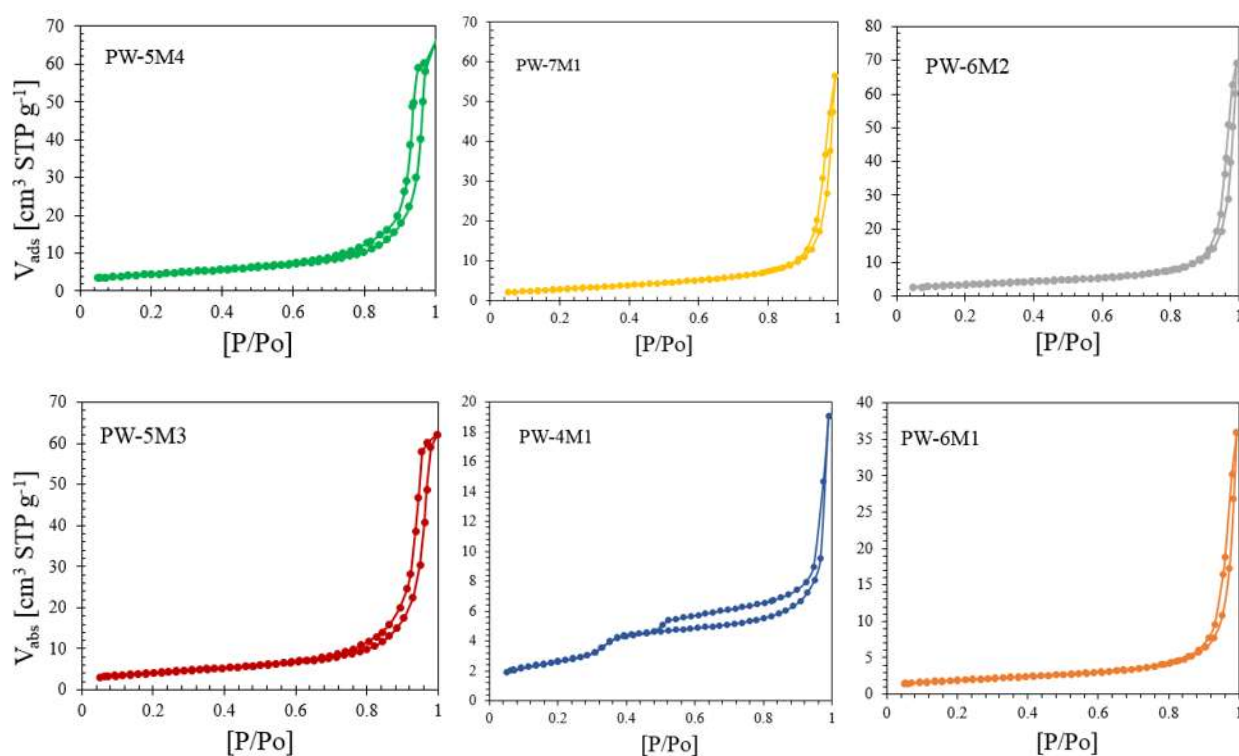


Figura 7.1. Isotermas de adsorción/desorción de las estructuras de WO_x.

Tabla 7.1. Propiedades texturales de las estructuras de WO_x.

Nombre de la muestra	Reactivos para la síntesis de WO _x	Área específica $\pm 6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Volumen de poro $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Tamaño de poro Å
PW-4M1	MTA, HCl 2M, NaCl, 12h	10	0.03	93.3
PW-6M1	MTA, HCl 5M, NaCl, 24h	7	0.06	310.7
PW-6M2	MTA, HCl 5M, NaNO ₃ , 24h	12	0.11	326.0
PW-7M1	MTA, HCl 5M, 24h	11	0.09	267.2
PW-5M3	MTA, HNO ₃ 2.2M, 24h	15	0.10	216.7
PW-5M4	MTA, HNO ₃ 2.2M, 48h	16	0.10	201.6

En los resultados de la **Tabla 7.1**, se observa que las muestras obtenidas presentan baja área superficial, esto es común en este tipo de estructuras. Los materiales de WO_x obtenidos con HCl 5M presentaron un tamaño de poro y área superficial mayor que al haber utilizado HCl 2M. Esto puede deberse en parte al aumentar la concentración, lo que permite mayor interacción con las partículas de sal (NaCl y NaNO₃) al compactarse las estructuras durante la síntesis. Por otro lado, las estructuras obtenidas a partir de HNO₃ son las que exhiben mejor área superficial, pero hay una disminución del tamaño de poro.

7.1.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Las muestras fueron analizadas a través del equipo X'pert MPD y las fichas cristalográficas fueron obtenidas de la base de datos del programa X'pert High Score Plus. Con esto se determinó que existen dos fases cristalinas de WO₃, estas son monoclinica (ICDD 01-072-1465) y hexagonal (ICDD 01-075-2187). Solo la muestra PW-4M1 presenta fase hexagonal, que fue sintetizada con MTA, HCl 2M y NaCl a 12 h. El tipo de fase obtenido (hexagonal) se debe al tiempo de reacción, ya que las demás muestras obtenidas con la misma concentración y tipo de ácido presentaron fase monoclinica. La identificación de las fases cristalinas se hizo a partir del perfil (o patrón) de difracción de rayos x característico para cada compuesto, que es como una huella digital. Los materiales se identificaron en la base de datos del International Center for Diffraction Data (ICDD, 2010) que reporta las condiciones del análisis así como los perfiles de difracción de polvos y las distancias interplanares.

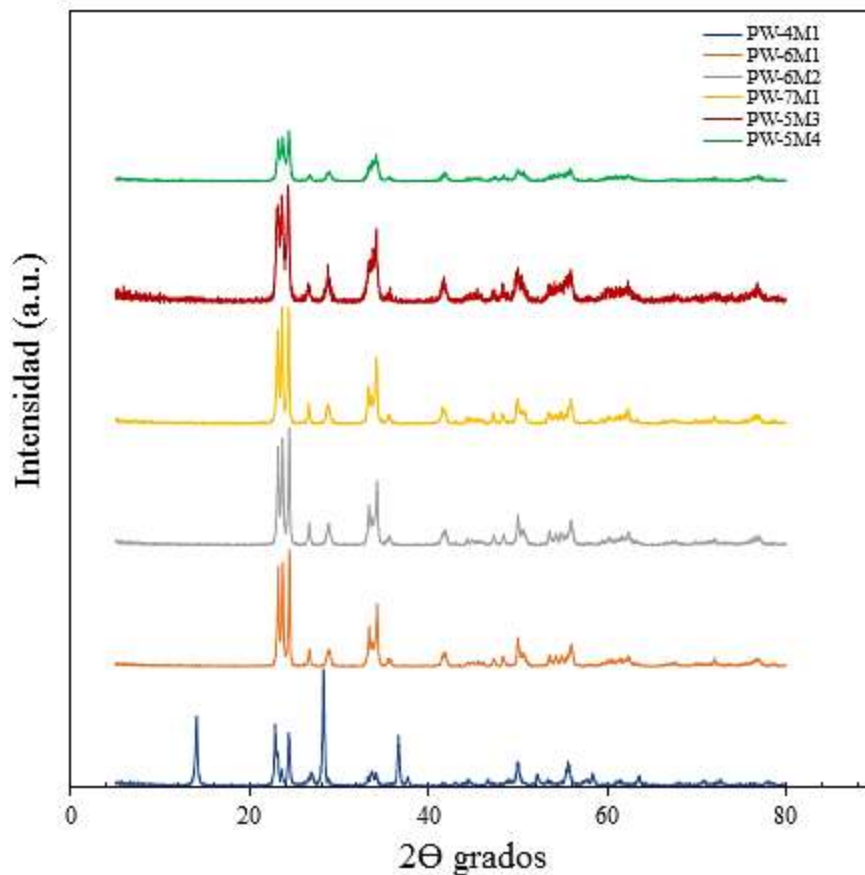


Figura 7.2. Difractograma de rayos X de las estructuras de WO_3 obtenidas por síntesis hidrotermal.

Por otro lado, se observó que las muestras de WO_3 analizadas presentaron estructuras cristalinas bien definidas, esto debido a que el tamaño del cristal es de gran tamaño. En la muestra PW-5M4 se observó que la intensidad de los picos es menor, esto debido a que presentó estructuras que tienden a ser más amorfas. Además, todos los espectros se encontraron en posiciones similares del ángulo 2θ , con lo cual al compararlos con los difractogramas de la base de datos del programa, se sabe que el compuesto obtenido si es WO_3 .

7.1.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) UV-Vis

Mediante el análisis de UV-Vis se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa en función de la longitud de onda de los materiales de WO_3 . Estos datos fueron tratados y se obtuvieron bandas centradas en 210 y 330 nm. Ambas bandas indicaron las transferencias de carga entre O^{2-} y W^{6+} , cada banda es característica de un tipo de simetría en particular, el cual se observó en la figura, señalando que la primera banda se le atribuye a especies tetraédricas y la segunda banda a especies octaédricas [16].

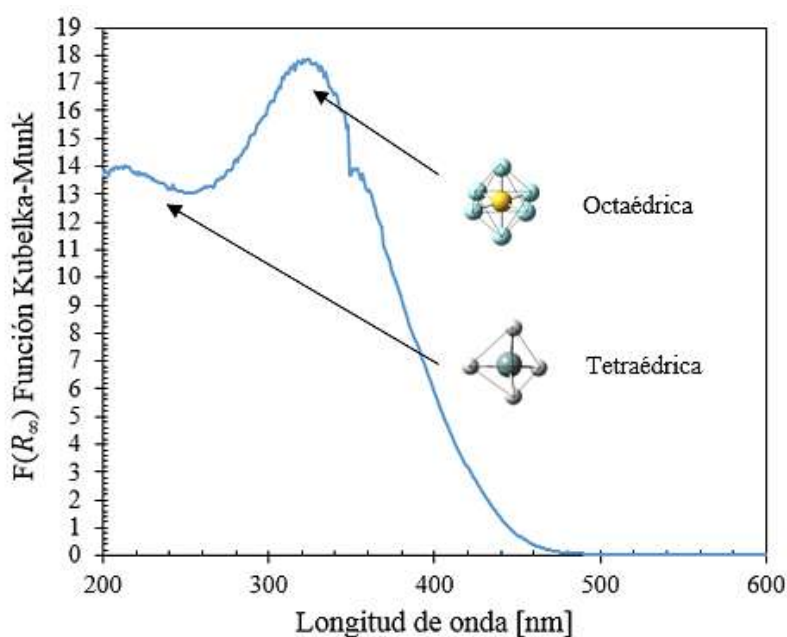


Figura 7.3. Espectro de DRS UV-Vis de WO_3 sintetizado a partir de MTA, HCl 2M, NaCl 12 h.

Los espectros de los materiales de WO_3 presentaron las mismas longitudes de onda que se mencionaron anteriormente. En la **Figura 7.3** se muestra un material de WO_3 (PW-4M1) sintetizado con HCl 2M a un tiempo de síntesis de 12 h.

De los de datos de reflectancia difusa obtenidos mediante la función Kubelka-Munk se calculó la energía de borde (E_B) de los materiales de WO_3 . Esta se define como la energía necesaria para pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Esto mediante el uso de la Ecuación 7.1, sugerida por Barton y col.

$$[F(R'_{\infty}E)]^{\frac{1}{\eta}} \quad (\text{Ecuacion 7.1})$$

En la **Figura 7.4**, observamos que las estructuras de WO_3 presentan energía de borde muy similar en un intervalo de 2.8 a 3 nm, por lo que no existe diferencia significativa entre los materiales de tungsteno. Además estas estructuras se encontraron dentro del intervalo reportado [4, 16] por lo que son materiales semiconductores.

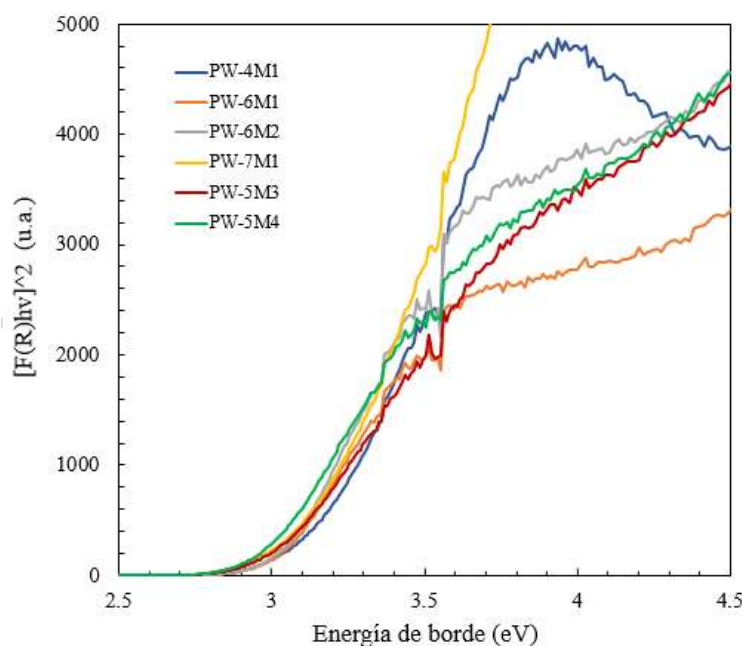


Figura 7.4. Energías de borde de las muestras de WO_3 .

Las estructuras de WO_3 fueron comparadas con MTA y WO_3 comerciales. En la **Tabla 7.2** observamos que el WO_3 presenta una E_B de 2.8 eV y simetría octaédrica mientras que el MTA su E_B es de 3.2 eV presentando ambas simetrías. Las estructuras de WO_3 sintetizadas con HCl presentan E_B de 3 eV con simetría octaédrica y las obtenidas por HNO_3 una E_B ligeramente menor (2.9 eV) con simetría tetraédrica.

Tabla 7.2. Energías de borde y simetría de las especies de WO_3 sintetizadas por vía hidrotermal.

Precursor	Reactivos	Energía de borde (eV)	Simetría
WO_3	Comercial	2.8	octaédrica
MTA	Comercial	3.2	ambas
	HCl 2M, NaCl (12hrs)	3.1	octaédrica
	HCl 5M (24 h)	3.0	octaédrica
	HCl 5M, NaCl	3.0	octaédrica
	HCl 5M, NaNO_3	3.0	octaédrica
	HNO_3 2.2M (24 h)	2.9	tetraédrica
	HNO_3 2.2M (48 h)	2.9	tetraédrica

7.1.4 Espectroscopía Raman

En esta técnica se analizaron los materiales sintetizados para observar las estructuras de las especies W-O que pudieran estar presentes, mediante la identificación de la vibración de los enlaces al interaccionar con el láser de este equipo. Los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 7.5**, donde los materiales de WO_3 exhibieron bandas Raman entre 120 y 810 cm^{-1} . Los picos de baja frecuencia se observan a 270 y 330 cm^{-1} , se pueden asignar a las vibraciones (O-W-O) en WO_3 monoclinico [54]. Los picos por debajo de 200 cm^{-1} se atribuyen a los modos de red [55]. La presencia de picos Raman de alta frecuencia a 720 y 805 cm^{-1} se deben a los modos de vibración de estiramiento de los enlaces internos W-O-W [56]. Los principales modos de vibración de las muestras WO_3 , localizados a 805, 720 y 270 cm^{-1} , corresponden al estiramiento y la flexión de O-W-O, respectivamente y son consistentes con una estructura monoclinica [57].

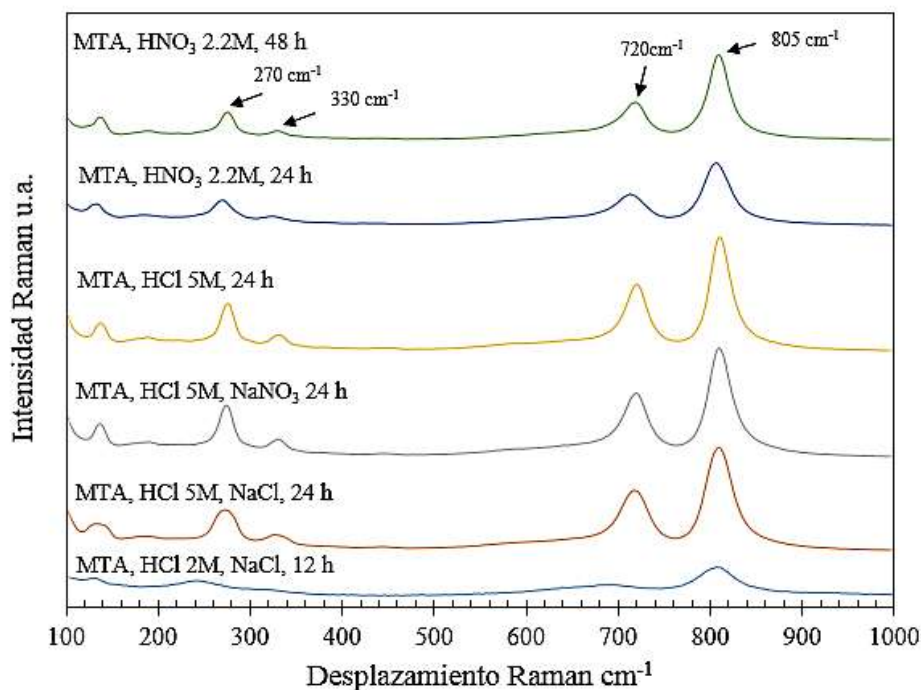


Figura 7.5. Espectros Raman de los materiales de WO_3 .

7.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con la finalidad de obtener una idea general de las propiedades morfológicas de los materiales de WO_3 , se usó el microscopio electrónico de barrido, obteniendo micrografías de las estructuras sintetizadas. En las micrografías de microscopía, se observaron diferentes estructuras y tamaños. Los materiales sintetizados con HCl (2M y 5M) presentaron nanobloques que se aglomeran y forman esferas de mayor tamaño (4, 8, 18 μm). Las estructuras de WO_3 sintetizadas con HCl 2M presentaron estructuras de tamaño de 1 μm de ancho y 3 μm de largo aproximadamente (**Figura 7.6**). Las estructuras en las que se incorporó HCl 5M tienen tamaño de 0.3 μm de ancho y 1 μm de largo encontrándose más compactas (**Figura 7.7**). Por otro lado la síntesis que se realizó a partir de HNO_3 , formó estructuras sin morfología definida y de gran tamaño. Estas presentaron defectos entre las estructuras formadas (grietas) que puedan favorecer la incorporación de níquel (**Figura 7.8**).

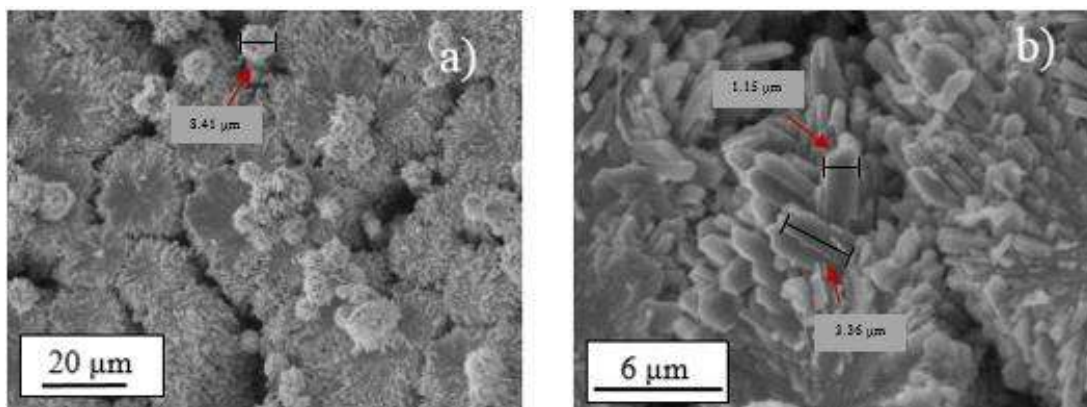


Figura 7.6. Estructuras de WO_3 sintetizadas a partir de MTA, HCl 2M, NaCl 12 h.

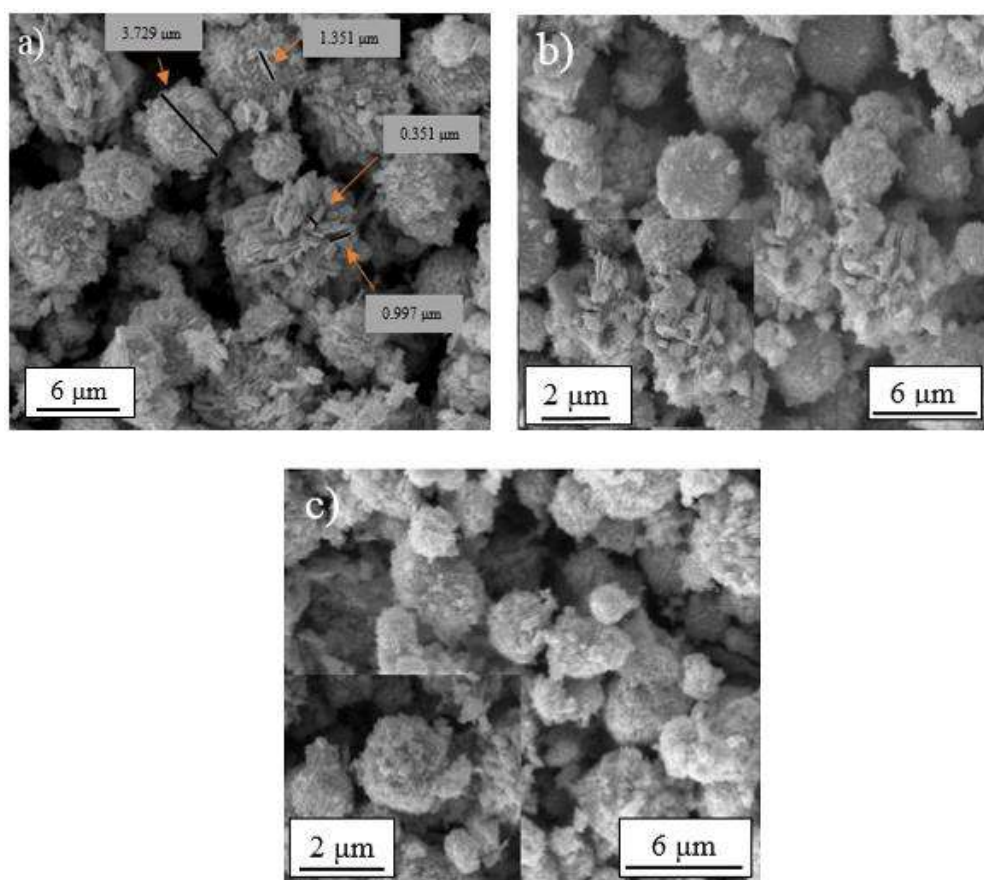


Figura 7.7. Estructuras de WO_3 sintetizadas a partir de MTA con (a) HCl 5M y NaCl (b) HCl 5M y NaNO_3 (c) HCl 5M.

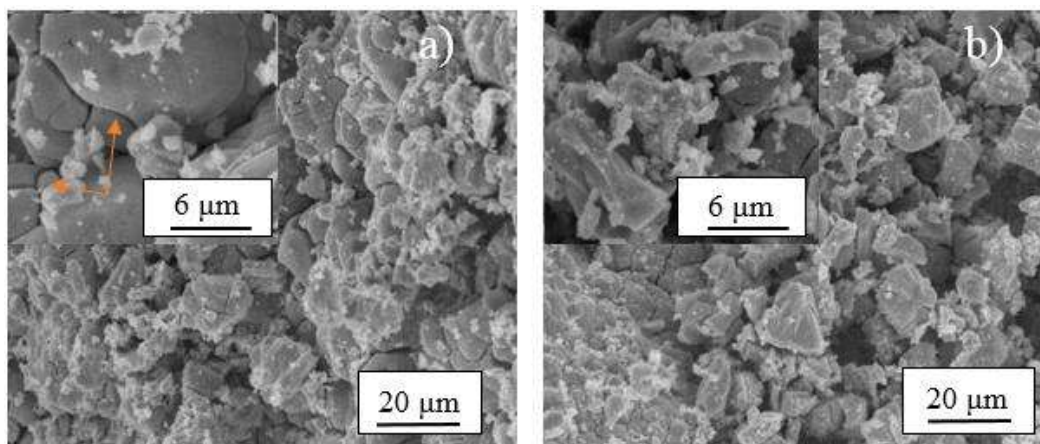


Figura 7.8. Micrografías de WO_3 a partir de MTA con HNO_3 2.2M (a) 24h y (b) 48h.

7.1.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

A través del microscopio electrónico de transmisión se observó la morfología de las diferentes estructuras de WO_3 sintetizadas, las cuales presentaron un tamaño alrededor de los 900 nm de largo (**Figura 7.9**). Otras estructuras tienen un mayor grosor (**Figura 7.10**) las cuales están aglomeradas entre sí. Las micrografías observadas en la **Figura 7.11**, son materiales de WO_x sintetizados con HNO_3 que presentaron tamaños en su estructura en un intervalo similar a las estructuras presentadas en la Figura 7.10, no tienen una forma definida y exhibieron una aglomeración similar a los materiales sintetizados con HCl 5M.

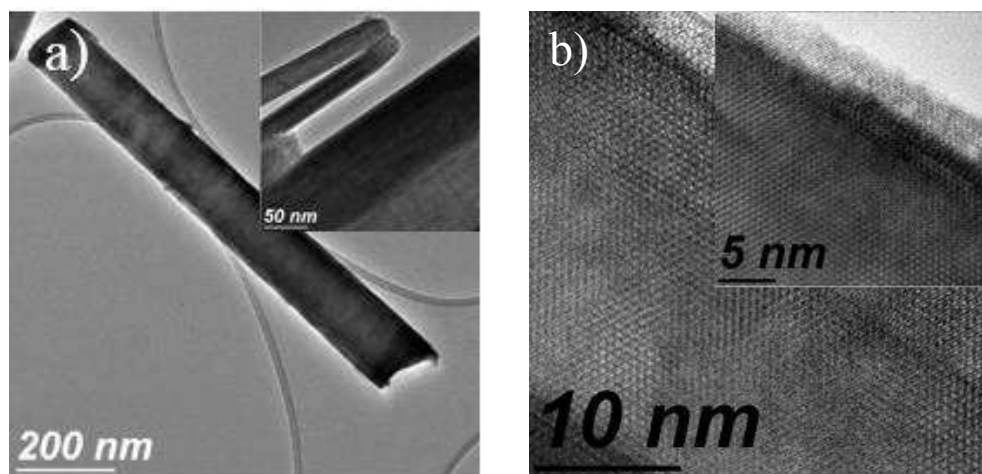


Figura 7.9. Micrografías de las estructuras de WO_3 sintetizadas con HCl 2M, NaCl , 12 h.

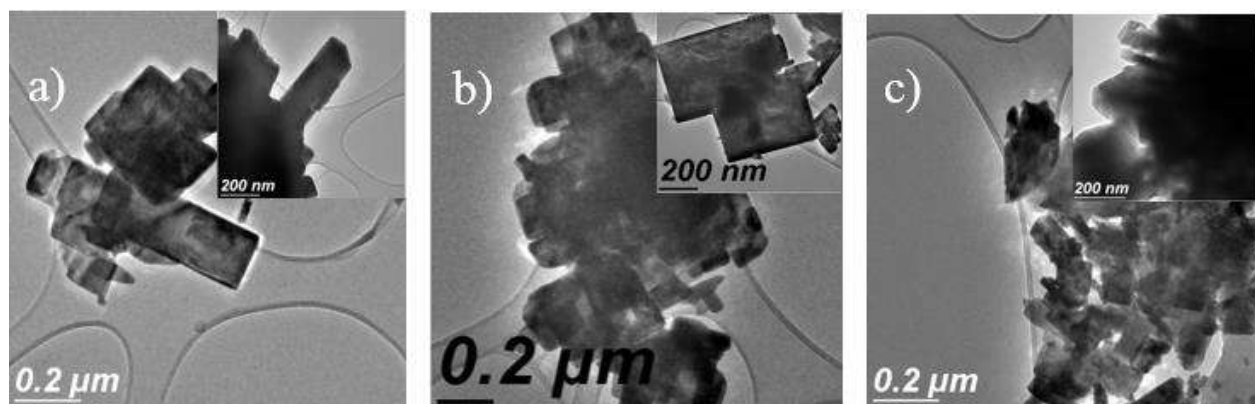


Figura 7.10. Estructuras de WO_3 a partir de (a) HCl 5M, NaCl (b) HCl 5M, NaNO_3 (c) HCl 5M, 24 h.

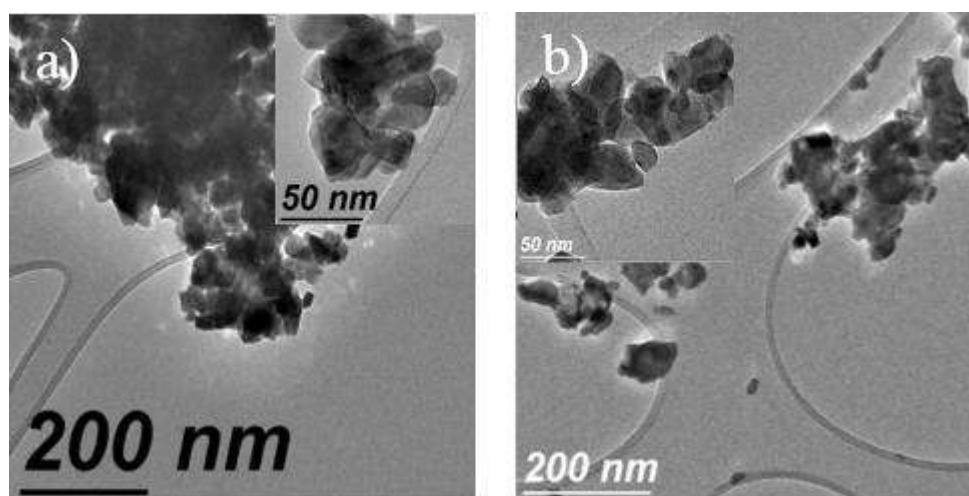


Figura 7.11. Micrografías de las estructuras de WO_3 a partir de HNO_3 . (a) 24 h, (b) 48 h.

7.2 Caracterización de las estructuras de NiW

Los materiales de NiW fueron sintetizados a partir de estructuras de WO_3 utilizando la técnica de impregnación. Se eligieron los materiales de W que presentaron mayor área superficial para llevar a cabo la impregnación. De acuerdo a esto en la **Tabla 7.3** se muestra la nomenclatura que fue asignada a los materiales de NiW, así como también qué materiales de W fueron usados para sintetizar dichos materiales.

Tabla 7.3. Catalizadores de NiW sintetizados a partir de estructuras de WO₃.

Catalizador	Muestra de WO ₃	Reactivos para la síntesis de WO ₃
NiW-3	PW-6M2	MTA, HCl 5M, NaNO ₃ , 24h
NiW-4	PW-7M1	MTA, HCl 5M, 24h
NiW-5	PW-5M3	MTA, HNO ₃ 2.2M, 24h
NiW-6	PW-5M4	MTA, HNO ₃ 2.2M, 48h

Estos fueron estudiados por diversas técnicas de caracterización para observar las modificaciones que pudieran presentar al incorporar el níquel en dichos materiales.

7.2.1 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) UV-Vis

Los catalizadores de NiW fueron estudiados por espectroscopía de UV-Vis de reflectancia difusa (DRS UV-vis). Los espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores se muestran en la **Figura 7.12**, como una función de Kubelka-Munk. Se ha reportado que para el sistema NiW existen 3 regiones de absorción que son asignadas a diferentes especies [58]. La primera de 200 a 500 nm corresponde a la transferencia de carga entre el ligando-metal ($O^{2-} \rightarrow W^{6+}$). En este intervalo existe la presencia de especies tetraédricas entre 200 y 300 nm y octaédricas entre 300 y 480 nm. [58]. Se ha reportado que cuando existen las dos especies, el máximo de absorción indica que tipo de especie es la que predomina en el material. La segunda región (380 a 450 nm) corresponde a las especies octaédricas de Ni²⁺. Por último, en la tercera región que va desde 450 a 800 nm aproximadamente, se le atribuye a especies tetraédricas de Ni²⁺ [4, 59].

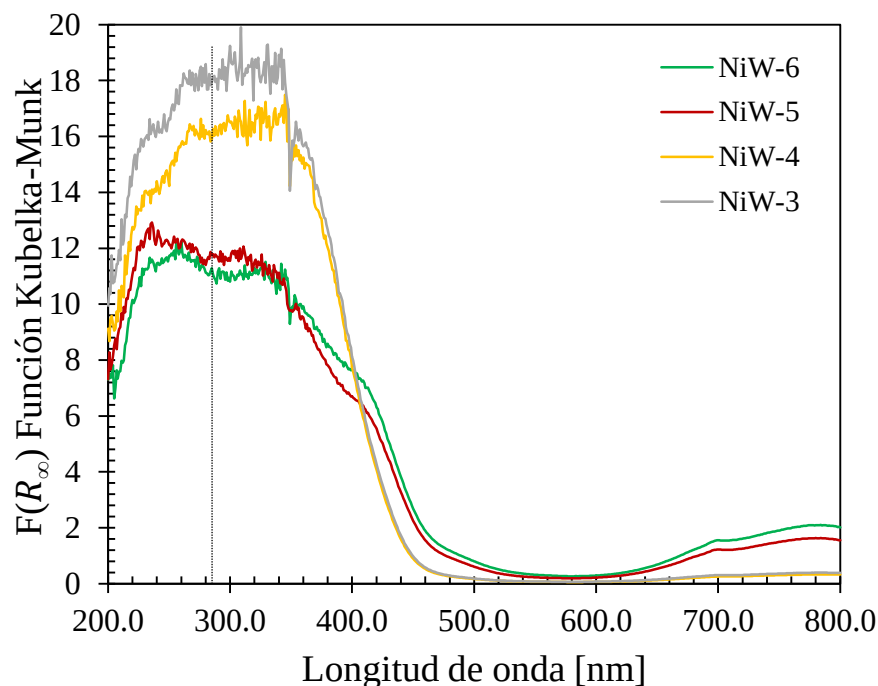


Figura 7.12. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de catalizadores de NiW en estado óxido.

Los espectros mostrados de los materiales de NiW presentan las regiones mencionadas anteriormente. La primera región correspondiente a las especies de W se presenta en el intervalo de 230 a 270 nm aproximadamente. Al incorporar el níquel en las estructuras de WO_3 existe una modificación en las especies ya que antes solo existía la presencia de especies tetraédricas (PW-5M3 y PW-5M4) y solo especies octaédricas en las muestras PW-6M2 y PW-7M1. En la Figura 7.13, observamos que existe un punto de inflexión en los espectros de NiW cercano a 280 nm, lo que indica que además de la especie tetraédrica de W existe la presencia de especies octaédricas de W en la región de 300 a 370 nm. Por otro lado, observamos un ligero borde en las bandas de los catalizadores de NiW (NiW-5 y NiW-6) en el intervalo de 400 a 420 nm, a lo que se le asigna a las especies de Ni^{2+} octaédricas. Además a una longitud de onda de 700 nm observamos la presencia de especies de Ni^{2+} tetraédricas.

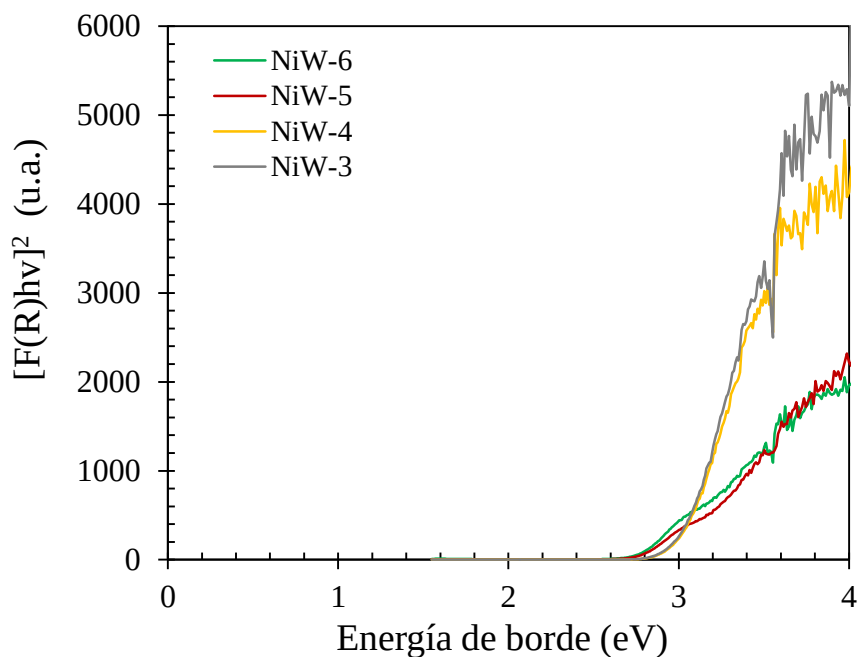


Figura 7.13. Energías de borde de los catalizadores de NiW en estado óxido.

Las energías de borde de los catalizadores de NiW se presentan en la **Figura 7.13**. Se observa que la presencia de níquel en las estructuras de WO_3 , no presentan cambios significativos en la energía de borde por lo que conservan su propiedad de materiales semiconductores.

Tabla 7.4. Resultados obtenidos de los espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de NiW.

Catalizador	Simetría (Octaédrica o tetraédrica)	Energía de borde(eV)
NiW-3	Presencia de las 2 especies	2.9
NiW-4	Presencia de las 2 especies	2.9
NiW-5	Presencia de las 2 especies	2.8
NiW-6	Presencia de las 2 especies	2.8

7.2.2 Espectroscopía Raman

Los espectros obtenidos de los catalizadores de NiW se presentan en la **Figura 7.14**. Estos fueron analizados en el intervalo de 100 a 1000 nm para observar si existen cambios en los espectros al incorporar el níquel en las estructuras de WO_3 . Los espectros Raman de los catalizadores NiW presentan picos característicos que están relacionados con los modos vibracionales de W-O-W monoclinico ($133, 270, 330, 715$ y 805 cm^{-1}).

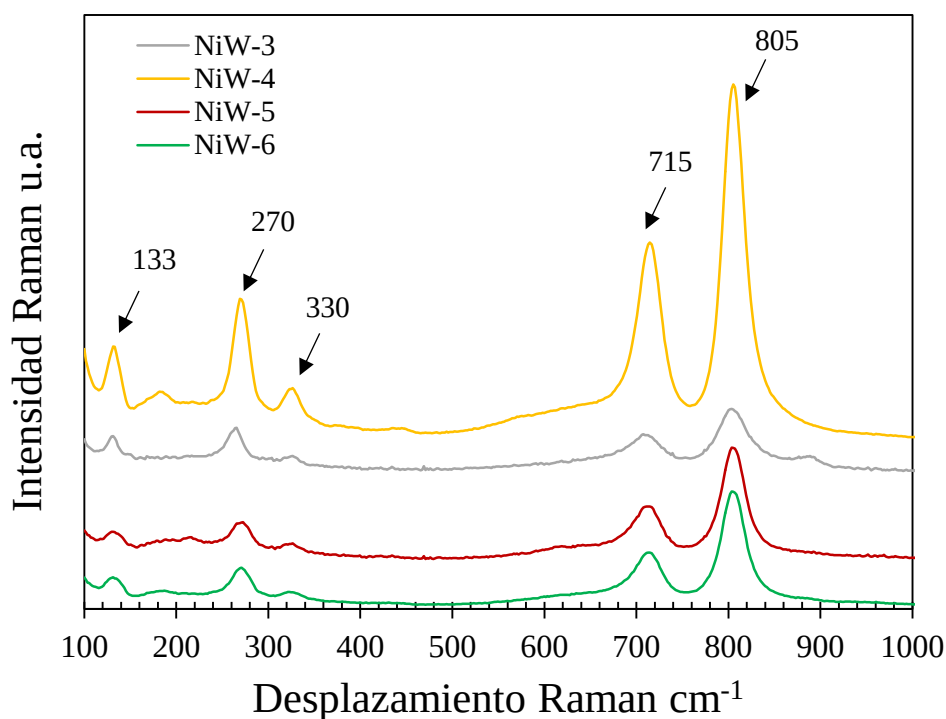


Figura 7.14. Resultados obtenidos de los espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de NiW.

Por otro lado, señales entre 460 y 500 cm^{-1} provienen de las especies de NiO tetraédrico mientras que vibraciones entre 500 y 600 cm^{-1} centradas en aproximadamente 555 cm^{-1} se han asignado a las especies octaédricas de NiO [60]. Además, algunos autores han reportado que la ausencia de vibraciones de especies NiO en ese intervalo es señal de que el Ni está bien disperso [61].

7.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido y análisis elemental por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

Los catalizadores de NiW sintetizados fueron analizados por microscopía electrónica de barrido para observar sus propiedades morfológicas y la existencia de Ni en dichos materiales. En la **Figura 7.16** se observan las micrografías de los catalizadores en estado óxido. Los materiales presentan diferente morfología de acuerdo al ácido implementado en la síntesis de las estructuras de WO_3 . Después de realizar la impregnación con Ni, las estructuras de estos materiales son compactas con cavidades y fracturas por lo que son similares a las estructuras presentadas anteriormente. En los catalizadores NiW-3 y NiW-4 se observan estructuras con morfología esférica de diversos tamaños, mientras que en los materiales NiW-5 y NiW-6 presentan una morfología no definida, de igual manera de diversas dimensiones.

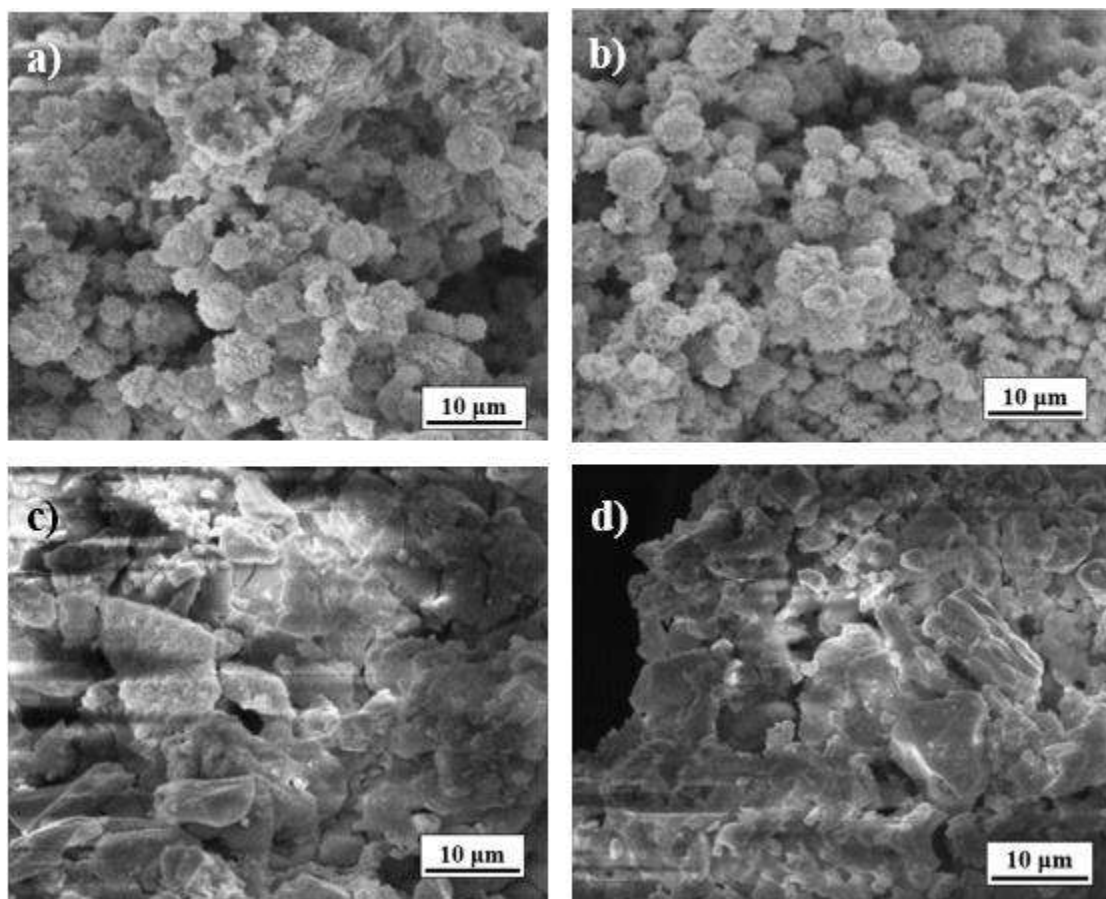


Figura 7.15 Micrografías de SEM de los catalizadores de NiW en estado óxido

a) NiW-3, b) NiW-4, c) NiW-5 y d) NiW-6.

El análisis elemental para los catalizadores antes de reacción de HDS, se determinó utilizando un análisis EDS y los resultados se reportan en la **Tabla 7.5**.

Tabla 7.5. Análisis elemental determinado por EDS de catalizadores máxicos de NiWS.

Catalizador	% atómico			
	O	Cl	Ni	W
NiW-3	72.11	3.66	8.92	15.31
NiW-4	71.23	4.85	11.68	12.24
NiW-5	73.64	8.76	6.54	11.05
NiW-6	73.07	5.19	6.87	14.87

Los resultados obtenidos por esta técnica (EDS), permiten comprobar la presencia de Ni en los catalizadores de NiW. Existe variación en el porcentaje de Ni en las muestras, por lo que al llevar a cabo la reacción se sabe si de alguna manera el tener un porcentaje mayor o menor de Ni inhibe la actividad de los catalizadores. Además se observó que en los materiales existe un porcentaje de Cloro (Cl), por lo que pudiera afectar en la reacción catalítica.

7.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las estructuras de WO_3 seleccionadas anteriormente por la técnica de fisisorción de nitrógeno debido a su área superficial, fueron impregnadas con una solución de NiCl_2 , para incorporar el níquel en la superficie de los materiales. Estos se dejaron reposar alrededor de 24 h y posteriormente fueron calcinados a 350°C que es una temperatura más elevada a la de descomposición de NiCl_2 (300°C), esto para asegurarnos que exista la formación de los NiO en los materiales preparados. En esta técnica de caracterización fueron analizados los catalizadores de NiW en estado óxido y su forma activa (sulfuro). En la **Figura 7.16**, se observa que los materiales presentan nanopartículas en la superficie de las estructuras de W, considerando que esas nanopartículas son de Ni, las cuales se encuentran decorando la superficie del W. Con la técnica de EDS realizada por SEM y las micrografías obtenidas por TEM se comprueba la presencia del Ni en las estructuras.

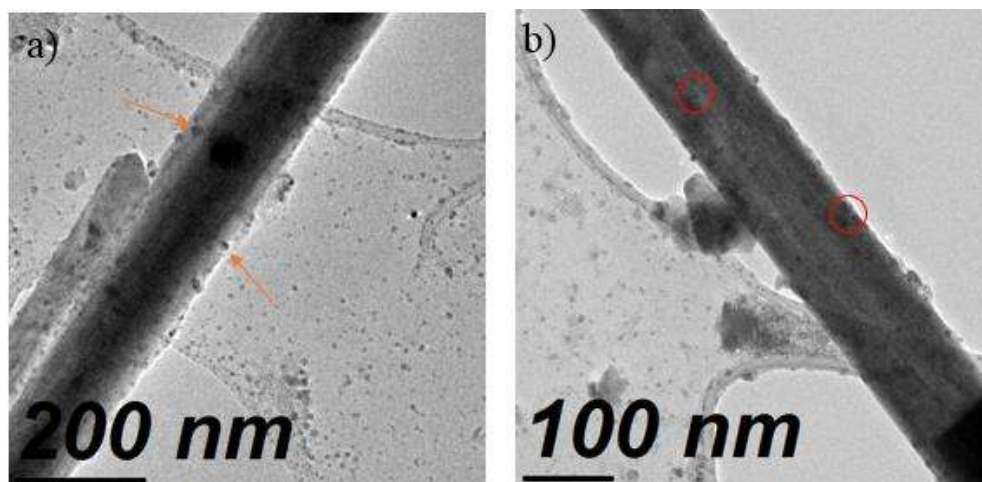


Figura 7.16. Micrografías de las estructuras de WO_3 , impregnadas con níquel (NiW-3 en estado óxido).

En la **Figura 7.17** existen fases activas de los catalizadores (WS_2 y NiS). Se observa la presencia de “franjas” típicas de fases WS_2 (0.618 nm), con una distancia interplanar de aproximadamente 0.6 nm. Estas están presentes en la superficie de las estructuras debido a que los enlaces de W-O son fuertes y difícil de romper. Cabe mencionar que la activación de los catalizadores fue con flujo de H_2S puro a mayor temperatura (500°C) y tiempo (5 h), por lo que debido a lo mencionado anteriormente y al tratamiento sometido a los catalizadores, en las micrografías solo alrededor de las nanoestructuras de W se encuentran los sulfuros, que es la fase activa de los catalizadores.

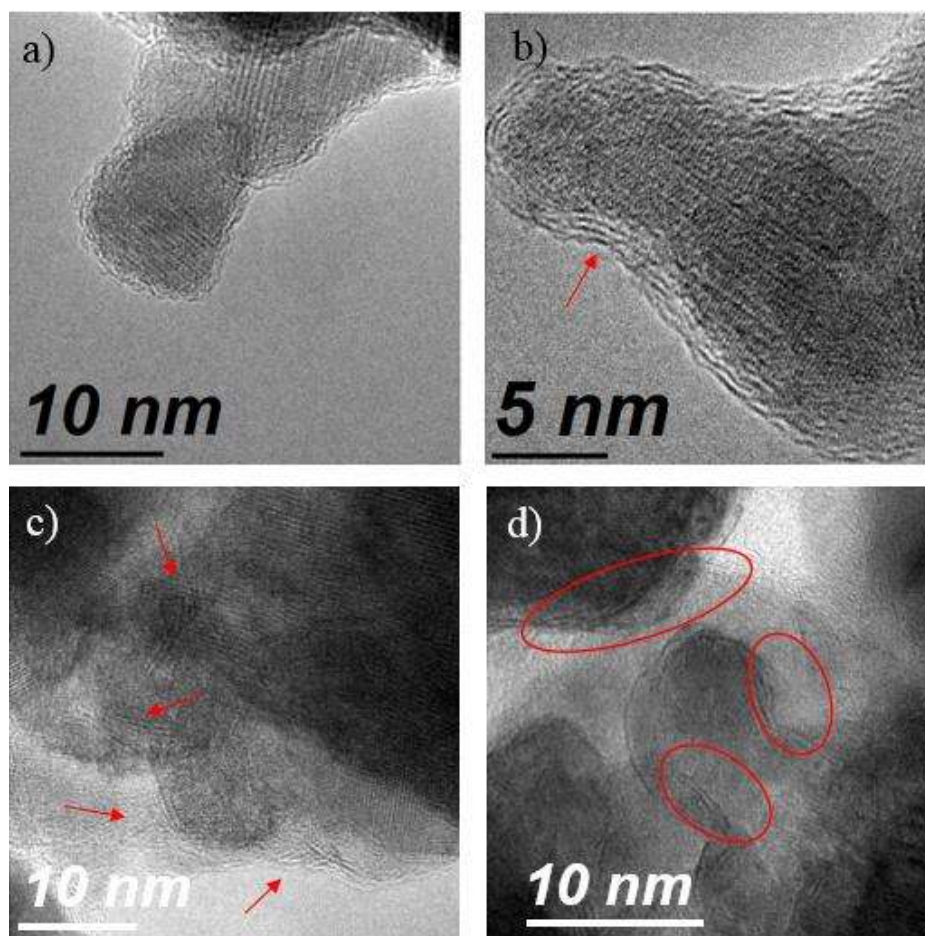


Figura 7.17 Micrografías de las fases activas de los catalizadores NiWS.

De acuerdo a las micrografías obtenidas por TEM, las franjas que se encuentran en los materiales no presentan una buena organización, en general los apilamientos son pequeños y solo en algunas zonas existen apilamientos ordenados y de mayor tamaño como se muestra en el inciso c). La altura del apilamiento de las “franjas” en los catalizadores se encuentra en el intervalo de 1 a 2 nm, y la longitud de las capas desde 2 hasta 6 nm (aproximadamente).

7.3 Evaluación catalítica de los catalizadores de NiW en la HDS de 3MT

Se realizó la evaluación catalítica de los catalizadores de NiW en una reacción de HDS de 3MT, en un reactor continuo. Los resultados de actividad catalítica de los materiales sulfurados (NiW-3, NiW-4, NiW-5, NiW-6), se observan en la **Figura 7.18**, en la que los catalizadores evaluados presentan actividad. Se evalúan a diferentes temperaturas para observar su comportamiento en la reacción de HDS. El catalizador NiW-4 es el que presenta una actividad catalítica menor a una temperatura de 280°C, sin embargo en las otras etapas de la reacción (300°C y 320°C) el catalizador NiW-6 es el que presenta menor actividad. Por otro lado, el material NiW-5 con mayor actividad catalítica en todas las etapas durante la reacción, se le atribuye a que presenta mayor área superficial ($15 \text{ m}^2/\text{g}$) y que la presencia de Ni en una cantidad menor favorezca a la fase activa en comparación a los catalizadores sintetizados. Se observa que la velocidad de reacción del catalizador NiW-5 es de $255 \times 10^{-8} \text{ mol}_{3\text{MT}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y el segundo catalizador más activo es el NiW-3 con $188 \times 10^{-8} \text{ mol}_{3\text{MT}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 280°C.

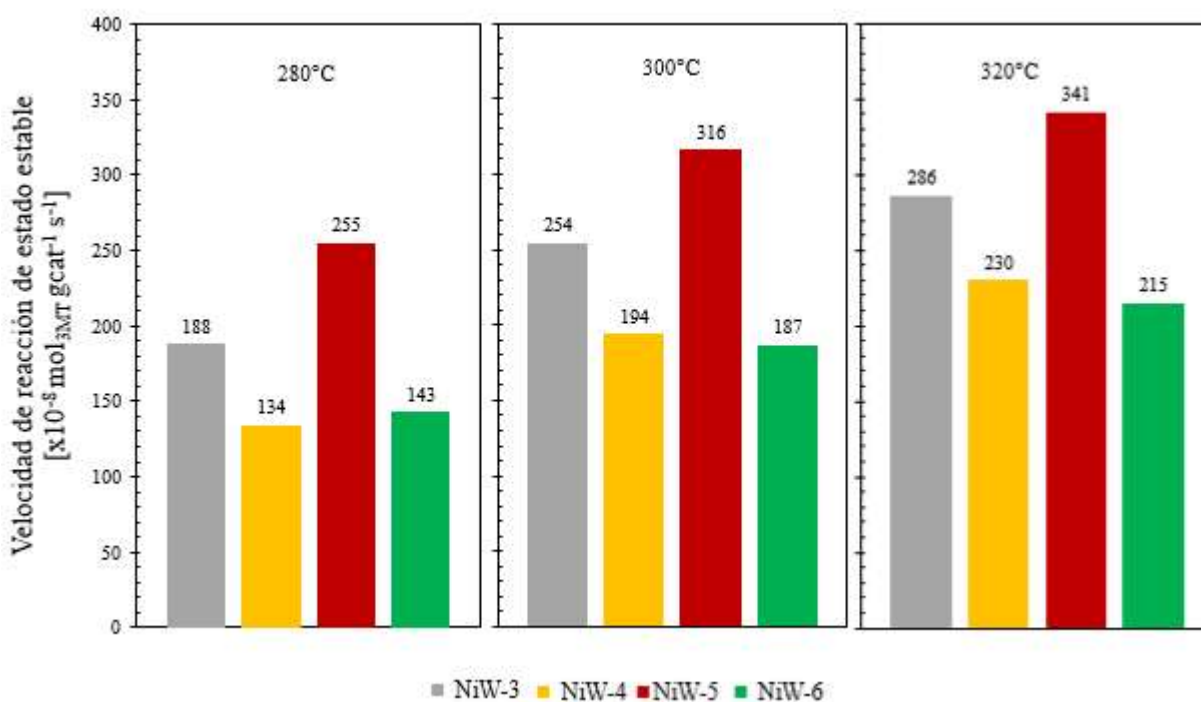


Figura 7.18. Actividades catalíticas en estado estable para catalizadores NiW-x en HDS de 3MT.

Durante la reacción de HDS, la molécula de 3MT presenta dos rutas de reacción. Una es la de hidrogenación (HID) y la otra la de desulfuración directa (DSD) [22]. En general, los catalizadores tienden por la desulfuración directa con más del 95% de productos durante la reacción, esto debido a que la promoción de níquel favorece la vía de DSD para HDS de 3MT (**Figura 7.19**).

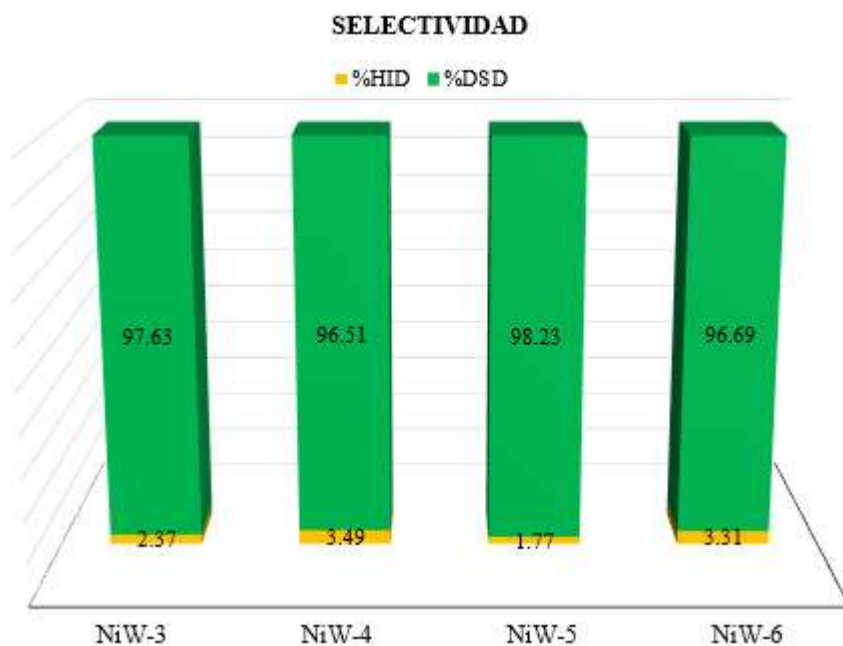


Figura 7.19. Selectividad de la reacción de HDS del 3MT.

En la ruta de DSD, la molécula 3MT se convierte en isopreno, esta puede ser posteriormente hidrogenada para transformarse en olefinas o luego hidrogenarse por segunda ocasión para obtener como producto 2-metil butano, que es una parafina (**Figura 5.5**). En la reacción los catalizadores presentan una mayor afinidad por el isopreno, en un menor porcentaje en la formación de olefinas y muy poco producto es obtenido en 2-metil butano. De acuerdo a la literatura es preferible que los productos que se obtengan durante la reacción, no se hidrogenen por segunda vez, ya que el octanaje disminuye notablemente en los combustibles. Así que si el octanaje es mayor, menos detonante será el combustible [62].

En cuanto al rendimiento de los productos de DSD (**Tabla 7.6**) presentaron un máximo de 0.81% en la segunda hidrogenación ya que los catalizadores de NiW tienen mayor afinidad por el

isopreno con porcentajes de 68 a 72%. El catalizador más activo NiW-5, exhibió un mayor porcentaje en la primera hidrogenación (30.91%) y en cuanto al % isopreno fue el de menor valor obtenido (68.28%) siendo una diferencia del 2% aproximadamente.

Tabla 7.6. Rendimiento de los productos de desulfuración directa de los catalizadores de NiW.

Catalizadores	DSD Rendimiento del producto			Isopreno/1ra HID
	Isopreno %	1ra HID %	2da HID %	
NiW-3	71.43	27.92	0.65	2.56
NiW-4	71.95	27.53	0.52	2.61
NiW-5	68.28	30.91	0.81	2.21
NiW-6	70.85	28.72	0.43	2.46

De acuerdo al rendimiento obtenido, se observó que entre más activos sean los catalizadores estos presentaron un menor porcentaje de isopreno y mayor porcentaje de olefinas en comparación con los otros catalizadores. Además al revisar los productos entre el isopreno y la 1ra hidrogenación, se observó que el material NiW-4 fue el menos hidrogenante en esta etapa de DSD.

En la **Figura 7.20** se muestran los catalizadores de NiW evaluados en HDS. Estos presentaron una conversión en un intervalo de 22% a 42% aproximadamente a 280°C. Claramente podemos observar una mayor conversión con el catalizador NiW-5, durante todo el tiempo de reacción, por lo que este catalizador puede presentar mejores propiedades mecánicas y mejor actividad en tratamientos largos de HDS.

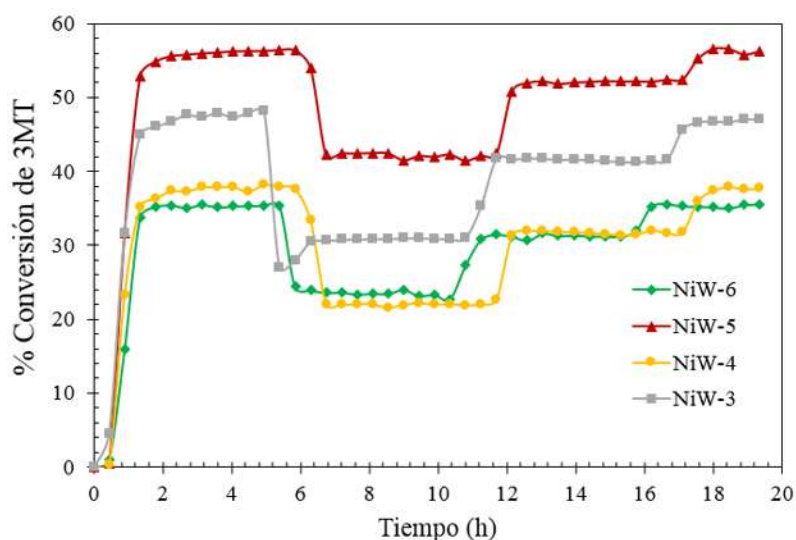


Figura 7.20. Conversión del 3MT de los catalizadores NiW activos.

VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se sintetizaron estructuras de WO_3 por síntesis hidrotermal. Los parámetros de síntesis (temperatura, tiempo, tipo y concentración de ácido) fueron modificados y se obtuvieron estructuras de WO_3 que presentaron diferentes morfologías y tamaños pero similitudes en sus propiedades fisicoquímicas, electrónicas y texturales.

Las propiedades texturales de las estructuras de WO_3 presentaron isothermas de tipo 4 e histéresis del tipo 3 con distintos tamaños de poro, generalmente meso y macro poros, debido a las rupturas o espacios que existen entre las estructuras de estos materiales. Además las estructuras de WO_3 exhibieron baja área superficial, que es característico de catalizadores autosoportados, por lo que en una primera instancia pudiera afectar en la actividad catalítica de HDS del 3MT.

Las estructuras de WO_3 presentaron fases cristalinas hexagonal y monoclinica. La fase hexagonal se le atribuye al tiempo (12 h) y ácido utilizado (HCl 2 M). Los difractogramas revelaron que los materiales de WO_3 son cristalinos y los picos mostraron las mismas posiciones en el ángulo. Estos materiales son semiconductores debido a la energía de borde obtenida a través de UV-Vis (2.7 eV a 3.2 eV) y por medio de la función de Kubelka-Munk se determinó la simetría de las especies, lo cual reveló la presencia de especies octaédricas y tetraédricas esto debido al pH que presentaron las soluciones durante la síntesis de WO_3 con HCl ($\text{pH} \approx 3$) y HNO_3 ($\text{pH} \approx 1$). Por lo que al tener una simetría octaédrica en las estructuras fue favorable, ya que permitió una mayor presencia de sulfuros. Por otro lado, también se comprobó la fase presente en las estructuras de WO_3 por espectroscopía Raman, debido a que las vibraciones de los enlaces W-O-W se encontraban en las posiciones características de WO_3 monoclinico. En cuanto a las morfologías de las estructuras de WO_3 , presentaron para la síntesis con HCl una morfología definida y con HNO_3 no. Finalmente por TEM se comprobó nuevamente la existencia de la fase cristalina monoclinica de WO_3 , al determinar las distancias interplanares y comparando con XRD.

Los catalizadores obtenidos al realizar la impregnación de los materiales de WO_3 con una relación de fase activa promotor $\text{Ni}/\text{Ni}+\text{W}=0.41$, presentaron características fisicoquímicas y

electrónicas interesantes que de acuerdo a la actividad catalítica, ayudaron a correlacionar los resultados obtenidos con las técnicas de caracterización.

El estudio de estos materiales por UV-Vis permitió entender la distribución de las especies de Ni y W, estos de acuerdo a los espectros obtenidos presentaron simetrías de ambas especies (octaédrica y tetraédrica). La incorporación de Ni en las estructuras de W modificó su interacción entre los átomos, favoreciendo así la reacción de HDS por presentar especies octaédricas tanto de W como de Ni en los catalizadores de NiWO_x. La energía de borde de los catalizadores en estado óxido no presentó cambios significativos en comparación con los materiales de WO₃ observados con anterioridad, por lo que su propiedad electrónica como semiconductor se conservó teniendo energías de borde de 2.8 y 2.9 eV, ya que solo el Ni se encuentra presente en la superficie de las estructuras de WO₃. Por otro lado los espectros Raman revelaron que los catalizadores de NiW presentaron vibraciones de enlace W-O monoclinico de acuerdo a las bandas de desplazamiento Raman. Las bandas de Ni en los espectros Raman no se observan claramente, esto se le atribuye a que las partículas de Ni pudieran presentar una buena dispersión en la superficie de las estructuras de W. Esto se corroboró en las micrografías obtenidas por TEM, en donde se observaron las partículas de Ni que se encontraron decorando las nanobarras de W y por EDS al realizar el análisis cuantitativo se determinó que si existe la presencia de Ni en los materiales de W.

En el caso de la activación de los catalizadores, al utilizar H₂S/H₂ a una temperatura de 400°C no se logró la sulfuración de los materiales, esto se le atribuye a los fuertes enlaces que existen entre W-O para llevar a cabo la activación. Debido a esto se realizó un tratamiento más severo para la activación de los catalizadores de NiW, en el que se utilizó H₂S puro a una temperatura de 500°C por un mayor tiempo de exposición. Al realizar la activación a esas condiciones se observó por TEM que existe la presencia de sulfuros en las orillas de los materiales, el apilamiento de las laminillas es pequeño en los catalizadores, además de que las longitudes de los sulfuros fue alrededor de 3 y 4 nm, por lo que se obtuvo buena dispersión de la fase activa y el promotor. Además los catalizadores tuvieron preferencia por la ruta de DSD, esto se comprobó por el isopreno que se obtuvo en mayor porcentaje. Los productos al hidrogenarse por segunda vez generaron 2-metil butano en poca cantidad, por lo que la desulfuración no afecta el octanaje de los productos obtenidos entre los materiales evaluados.

El catalizador más activo fue el NiW-5, esto debido a que el material de WO_3 (PW-5M3) fue de los materiales que presentó mayor área superficial ($15\text{m}^2/\text{g}$), además de exhibir una buena dispersión del promotor en los materiales de WO_3 y mejorar la fase activa debido a menor cristalinidad y mayor cantidad de vacancias de azufre. Las micrografías de TEM revelaron la existencia de apilamientos pequeños y longitudes cortas de las láminas de sulfuros en este material por lo que favorece la actividad catalítica. Además, el catalizador presentó un porcentaje de níquel menor (6.54%) en comparación a los otros, por lo que un porcentaje mayor de Ni pudiera inhibir la actividad catalítica en HDS, ya que los catalizadores que presentan mayor porcentaje de Ni (NiW-4 y NiW-6) son menos activos.

8.1 Perspectivas y trabajo futuro

Profundizar en el estudio de los catalizadores en su estado óxido y fase activa, caracterizándolos por otras técnicas como Fisisorción de N_2 y Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para profundizar en las propiedades catalíticas relacionadas con los sitios activos de los materiales y con esto investigar la dependencia de las propiedades catalíticas con relación a las fases formadas.

En trabajo futuro también se puede modificar la solución a impregnar en los materiales de WO_3 y observar los cambios que puedan presentar los catalizadores de NiW.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Pradyot Patnaik, Ph.D. “Handbook of Inorganic Chemicals” McGraw-Hill, 2003.
- 2 Lenntech Corp Holding página web. B.V. Rotterdamseweg 402 M 2629 HH Delft, Holanda.
- 3 F.A. Cotton, G. Wilkinson “Química inorgánica avanzada” Limusa, 1969.
- 4 J.N. Díaz de León Hernández. Tesis Doctor en Ciencias. Efecto del soporte Ga-Al₂O₃ en catalizadores WS₂ y NiWs para hidrosulfuración. Distrito Federal: UAM-I, 2010.
- 5 Chong Wang, Ruize Sun, Xin Li, Yanfeng Sun, Peng Sun, Fengmin Liu, Geyu Lu. Hierarchical flower-like WO₃ nanostructures and their gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*; 204 (2014) 224-230.
- 6 Mousa Farhadian, Parvaneh Sangpour, Ghader Hosseinzadeh. Morphology dependent photocatalytic activity of WO₃ nanostructures. *Journal of Energy Chemistry* 24 (2015) 171-177.
- 7 R. Huirache Acuña, F. Paraguay Delgado, M.A. Albiter, J. Lara Romero, R. Martínez Sánchez. Synthesis and characterization of WO₃ nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method. *Materials characterization*; 60 (2009) 932-937.
- 8 A. Olivas, A. Camacho y M.J. Yacaman, S. Fuentes. Nickel-tungsten bimetallic sulfide nanostructures of fullerene type. *Journal Materials Research* Vol. 19 No. 7, Jul 2004.
- 9 J.N. Díaz de León. T.A. Zepeda, G. Alonso-Núñez, D.H. Galván, B. Pawelec, S. Fuentes. Insight of 1D γ-Al₂O₃ nanorods decoration by NiWS nanoslabs in ultra-deep hydrosulfurization catalyst. *Journal of Catalysis* 321 (2015) 51-61.
- 10 R. Huirache Acuña, F. Paraguay Delgado, M.A. Albiter, L. Alvarez Contreras, E. M. Rivera Muñoz, G. Alonso Núñez. Synthesis and characterization of WO₃ and WS₂ hexagonal phase nanostructures and catalytic test in sulfur remotion. *Journal Material Science* (2009). Vol. 44, 4360-4369.
- 11 Anuario estadístico PEMEX, 2016.
- 12 NOM-016-CRE-2016.
- 13 A. C. Marques, L. Santos, M. N. Costa, J. M. Dantas, P. Duarte, A. Goncalves, R. Martins, C. A. Salgueiro, E. Fortunato. Office paper platform for Bioelectrochromic detection of electrochemically active bacteria using tungsten trioxide nanoprobe. *Scientific reports* (2015), 1-7.

-
- 14** H. Kalhori, M. Ranjbar, H. Salamati, J.M.D. Coey. Flower-like nanostructures of WO₃: Fabrication and characterization of their in-liquid gasochromic effect. *Sensors and Actuators B: Chemical* 225 (2016) 535-543.
- 15** Guangxiang Cao, Xinyu Song, Haiyun Yu, Chunhua Fan, Zhilei Yin, Sixiu Sun. Hydrothermal synthesis of sodium tungstate nanorods and nanobundles in the presence of sodium sulfate. *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 232-236.
- 16** David G. Barton, Max Shtein, Ryan D. Wilson, Stuart L. Soled, Enrique Iglesia. Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures. *Journal Physical Chemistry B* 1999, 103, 630-640.
- 17** Alessandra L. Da Róz, Marystela Ferreira, Fábio de Lima Leite, Osvaldo N. Oliveira Jr. *Nanostructures*. Elsevier 2017.
- 18** Won-Hee Ryu, Hope Wilson, Sungwoo Sohn, Jinyang Li, Xiao Tong, Evyatar Shaulsky, Jan Schroers, Menachem Elimelech, André D. Taylor. Heterogeneous WS_x/WO₃ Thorn-Bush Nanofiber Electrodes for Sodium-Ion Batteries. *ACS Nano* 2016, 10, 3257-3266.
- 19** Mousa Farhadian, Parvaneh Sangpour, Ghader Hosseinzadeh. Morphology dependent photocatalytic activity of WO₃ nanostructures. *Journal of Energy Chemistry* 24 (2015) 171-177.
- 20** Feng Zheng, Mei Zhang, Min Guo. Controllable preparation of WO₃ nanorod arrays by hydrothermal method. *Thin Solid Films* 534 (2013) 45-53.
- 21** Pham Van Tong, Nguyen Duc Hoa, Vu Van Quang, Nguyen Van Duy, Nguyen Van Hieu. Diameter controlled synthesis of tungsten oxide nanorod bundles for highly sensitive NO₂ gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 183 (2013) 372-380.
- 22** J.N. Díaz de León, L.A. Zavala Sánchez, V.A. Suárez Toriello, G. Alonso-Núñez, T.A. Zepeda, R.I. Yocupicio, J.A. de los Reyes, S. Fuentes. Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental* 213 (2017) 167-176.
- 23** James G. Speight. *Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies* 1st Edition, 2013. Chapter 4. Hydrotreating and Desulfurization.
- 24** J. P. Wauquier. *El refinado del petróleo, petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. Instituto Superior de Energía. 2004
- 25** H. Schulz, W. Böhringer, F., Ousmanov, P. Waller. Refractory sulfur compounds in gas oils. *Fuel processing Technology* 61 (1999) 5-41.

-
- 26** Henrik Topsøe, Bjerne S. Clausen and Franklin E. Massoth. Hydrotreating Catalysis. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1996.
- 27** G. Alonso, R.R. Chianelli. WS₂ catalysts from tetraalkyl thiotungstate precursors and their concurrent in situ activation during HDS of DBT. *Journal of catalysis* 221 (2004) 657-661.
- 28** R. Huirache-Acuña, G. Alonso-Núñez, F. Paraguay-Delgado, J. Lara-Romero, G. Berhault, E.M. Rivera-Muñoz. Unsupported trimetallic CoMoW sulfide HDS catalysts prepared by in situ decomposition of sulfur-containing precursors. *Catalysis Today* 250 (2015) 28-37.
- 29** V. Mielle, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat. Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study. *Applied Catalysis A: General* 187 (1999) 179-186.
- 30** Yiyang Wang, Changlong Yin, Xuepin Zhao, Chenguang Liu. Synthesis of bifunctional highly-loaded NiMoW catalysts and their catalytic performance of 4,6-DMDBT HDS. *Catalysis communications* 88 (2017) 13-17.
- 31** Bárbara Pawelec, Rufino M. Navarro, José Miguel Campos-Martin, José L. G. Fierro. Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. *Catalysis science and technology*, 2011, 1, 23-42.
- 32** Chunshan Song. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* 86 (2003) 211-263.
- 33** I. Chorkendorff J.W. Niemantsverdriet. Concepts of Modern Catalysis and kinetics. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003.
- 34** H. Scott Fogler. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Cuarta edición, 2008, PEARSON Prentice Hall.
- 35** F. Paraguay Delgado, M.A. Albiter, R. Huirache Acuña, Y. Verde, G. Alonso Núñez. Optimization of the Synthesis of α -MoO₃ nanoribbons and Hydrodesulfurization (HDS) catalyst test. *Journal of nanoscience and nanotechnology* Vol.7, 3677-3683, 2007.
- 36** Huan Liu, Chenguang Liu, Changlong Yin, Bin Liu, Xuehui Li, Yanpeng Li, Yongming Chai, Yunqi Liu. Low temperature catalytic hydrogenation naphthalene to decalin over highly-loaded NiMo, NiW and NiMoW catalysts. *Catalysis Today* 276 (2016) 46-54.
- 37** F. L. Plantenga, R. Cerfontain, S. Eijsbouts, F. van Houtert, G. H. Anderson, S. Miseo, S. Soled, K. Riley, K. Fujita, Y. Inoue. NEBULA: A hydroprocessing catalyst with breakthrough activity. *Science and technology in catalysis* 2002.

-
- 38** R.R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat. Periodic trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle. *Applied Catalysis A: General* 227 (2002) 83-96.
- 39** J. Arturo Mendoza-Nieto, Ivan Puente-Lee, Cecilia Salcedo-Luna, Tatiana Klimova. Effect of titania grafting on behavior of NiMo hydrodesulfurization catalysts supported on different types of silica. *Fuel* 100 (2012) 100-109.
- 40** D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix, M. Vrinat. Acid-base properties of NiW/Al₂O₃ sulfided catalysts: relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 211 (2004) 179-189.
- 41** R. Huirache-Acuña, M.A. Albiter, J. Espino, C. Ornelas, G. Alonso-Núñez, F. Paraguay-Delgado, J.L. Rico, R. Martínez-Sánchez. Synthesis of Ni-Mo-W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors. *Applied Catalysis A: General* 304 (2006) 124-130.
- 42** R. Huirache-Acuña, M.G. Sánchez-Bautista, J. Lemus-Ruiz, C. Ornelas, F. Paraguay-Delgado, E.M. Rivera-Muñoz. Synthesis and characterization of partially sulfided CoMoW oxides nanostructures and their application in the HDS of DBT. *Vol. 9, No. 2* (2010) 209-218.
- 43** Toshiaki Kabe, Weihua Qian, Asumi Funato, Yuzo Okoshi, Atsushi Ishihara. Hydrodesulfurization and hydrogenation on alumina-supported tungsten and nickel-promoted tungsten catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1, 921-927.
- 44** M. J. Vissenberg, Y. Van der Meer, E. J. M. Hensen, V. H. J. de Beer, A. M. van der Kraan, R. A. van Santen, J. A. R. van Veen. The effect of support interaction on the sulfidability of Al₂O₃- and TiO₂- Supported CoW and NiW Hydrodesulfurization catalysts. *Journal of catalysis* 198, 151-163 (2001).
- 45** P. Atanasova, T. Tabakova, Ch. Vladov, T. Halachev, A. Lopez Agudo. Effect of phosphorus concentration and method of preparation on the structure of the oxide form of phosphorus-nickel-tungsten/alumina hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General* 161 (1997) 105-119.
- 46** A. Olivas, M. Avals, S. Fuentes. Evolution of crystalline phases in nickel-tungsten sulfide catalysts. *Material Letters* 43 (2000) 1-5.
- 47** Rong Cai Xie, Jian Ku Shang. Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide. *Journal Material Science* (2007) 42:6583-6589.

-
- 48** Yangchun, Wen Zeng, Mengxue Xu, Xianghe Peng. Hydrothermal synthesis of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with different nanostructures from 0D to 3D and their gas sensing properties. *Physica E* 79(2016) 127-132.
- 49** Yoko Nishi, Michio Inagaki. Gas Adsorption/Desorption Isotherm for Pore Structure Characterization. Chapter 11. *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization*. Elsevier 2016.
- 50** K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. International Union of Pure and Applied Chemistry, 1985.
- 51** Skoog, Douglas A., Holler, F. James y Crouch, Stanley R. *Principios de análisis instrumental*. México, Ed. Mc Graw Hill, 2000.
- 52** Elton N. Kaufmann. *Characterization of materials*, Volume 2. Ed. Board, 2003.
- 53** David G. Barton, Max Shtein, Ryan D. Wilson, Stuart L. Soled, Enrique Iglesia. Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures. *Journal Physical Chemistry B* 1999, 103, 630-640.
- 54** Boško Grbić, Nenad Radić, Stevan Stojadinović, Rastko Vasilović, Zorana Dohčević-Mitrović, Zoran Šaponjić, Plamen Stefanov. TiO_2/WO_3 photocatalytic composite coatings prepared by spray pyrolysis. *Surf. Coat. Technol.* 258(2014)763–771.
- 55** A. Takase, K. Miyakawa. Raman study on sol–gel derived tungsten oxides from tungsten ethoxide. *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) L1508–L1511.
- 56** Won Jae Lee, Pravin S. Shinde, Geun Ho Go, Chil Hoon Doh. Enhanced photoelectrochemical performance of WO_3/Ti photoanode due to in situ formation of a thin interfacial composite layer. *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 267–271.
- 57** Raul F. Garcia-Sanchez, Tariq Ahmido, Daniel Casimir, Shankar Baliga, Prabhakar Misra. Thermal effects associated with the Raman spectroscopy of WO_3 gas sensor materials. *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 13825–13831.
- 58** Addax Gutierrez-Alejandre, Jorge Ramirez, Guido Busca. The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy. *Catalysis Letters* 56 (1998) 29-33.

-
- 59** B. Scheffer, J.J. Heijeinga, J. A. Moulijn. An electron spectroscopy and X-ray diffraction study of NiO/Al₂O₃ and NiO-WO₃/Al₂O₃. *Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91, 4752-4759.
- 60** Shirley S. Chan, Israel E. Wachs. In Situ Laser Raman Spectroscopy of Nickel Oxide Supported on γ -Al₂O₃. *Journal of catalysis* 103, 224-227 (1987).
- 61** Driss Ouafi, Francoise Mauge, Jean-Claude Lavalley, Edmond Payen, Slavik Kasztelan, Mohamed Houari, Jean Grimblot, Jean-Pierre Bonelle. Nature and structure of tungsten surface species present on NiO-WO₃/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 4 (1988) 23-37.
- 62** Pontificia Universidad Católica de Chile. (s.f.). Índice de Octano. Obtenido de <http://quimica.uc.cl/images/paginas/indicedeoctano.pdf>.

ANEXO A

Cálculos para la impregnación de la solución de NiCl_2 en los materiales de WO_3

Los catalizadores de NiW se prepararon mediante el método de impregnación; se calculó para 0.8 g de WO_3 .

Datos del reactivo y compuesto empleado:

Material	Fórmula	Peso molecular (g/mol)
Trióxido de Tungsteno (Sintetizado)	WO_3	231.4
Cloruro de níquel (II)	NiCl_2	129.59

$$\text{Moles de } \text{WO}_3 = (231.4 \text{ g/mol})(0.8 \text{ g}) = 0.0035 \text{ mol}$$

De la relación

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{W}} = 0.41$$

Despejamos el Ni y nos queda:

$$\text{Ni} = 0.41(\text{Ni} + \text{W})$$

$$\text{Ni} - 0.41(\text{Ni}) = 0.41(\text{W})$$

$$\text{Ni}(0.59) = 0.41(\text{W})$$

$$\text{Ni} = \frac{0.41}{0.59} \text{W}$$

Sustituyendo los moles de WO_3 que se calcularon nos queda que:

$$\text{Ni} = 0.6949(3.5 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{g NiCl}_2 = (129.59 \text{ g/mol})(2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 0.311 \text{ g}$$

Posteriormente a esto se realiza una relación de acuerdo a la solubilidad del NiCl_2 y saber cuál es la cantidad mínima de agua necesaria para preparar la solución con los gramos de NiCl_2 calculados.

$$mL\ H_2O = \frac{(0.311\ g\ NiCl_2)(100\ mL\ H_2O)}{67.5\ g\ NiCl_2} = 0.46\ mL$$

Por lo tanto la cantidad mínima para preparar de la solución es 0.46 mL, por lo que se decidió utilizar el doble de agua (0.8 mL) para tener una mejor disolución entre el agua y el cloruro de níquel (II).