



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

División Académica de Ciencias Básicas



“Nanopartículas de Au sintetizadas por el método de recarga en catalizadores soportados en óxidos mixtos”

Tesis para Obtener el Grado de:
Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales

Presenta:

L.Q. JORGE CORTEZ ELIZALDE

Director de Tesis:

Dr. Ignacio Cuauhtémoc López

Codirector de tesis:

Dr. José Gilberto Torres Torres

Cunduacán, Tabasco, Noviembre de 2016.

SINODALES

Integrado por los Profesores-Investigadores:

1. Dr. José Gilberto Torres Torres
2. Dr. Ignacio Cuauhtémoc López
3. Dra. Alejandra Elvira Espinosa de los Monteros Reyna
4. Dr. Durvel De La Cruz Romero
5. Dr. José Miguel Mora Fonz



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

Dirección



20 de septiembre de 2016

Lic. Jorge Cortez Elizalde
Pasante de la Maestría en Ciencias
con orientación en Materiales
P r e s e n t e.

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "Nanopartículas de Au sintetizadas por el método de la recarga en catalizadores en óxidos mixtos", en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL POR TESIS DE MAESTRÍA para obtener el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e.

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director



**DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS**

DIRECCIÓN.

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'JLSC/emt

CARTA DE AUTORIZACIÓN

Quien suscribe, autoriza mediante el presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada: **"Nanopartículas de Au sintetizadas por el método de recarga en catalizadores soportados en óxidos mixtos"**, de la cual soy titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en el municipio de Cunduacán Tabasco a los 04 días del mes de Octubre del año 2016.

Autorizó



Lic. en Química Jorge Cortez Elizalde



AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a los miembros del jurado evaluador por su disposición y voluntad para la pronta revisión de la tesis así como por sus valiosos comentarios que me permitieron mejorar el contenido del mismo.

A la **División Academia de Ciencias Básicas de DACB-UJAT**, por darme conocimientos para desarrollarme como Maestro en Ciencia de los Materiales y por ser la institución que me formo como Lic. Químico y por todas las facilidades prestadas para la realización de este trabajo.

Al **Dr. José Gilberto Torres Torres** y **Dr. Ignacio Cuauhtémoc López** mis Directores de Tesis y por su apoyo, análisis y sus conocimientos a este proyecto.

Al **Dr. José Lumbreras Pacheco** por aportar sus conocimientos en el análisis del trabajo.

Agradezco a mis colegas y compañeros del Laboratorio de Catálisis DACB-UJAT **M.C. Jorge Santiago Ferráez Hernández** por las disposiciones de material, manejo de equipo e instalaciones así como sus asesorías durante este trabajo, a **M.C. Juan Carlos Arévalo Pérez** y **M.C. Adib Abiu Silahua Pavón** por su valiosa asesoría en el laboratorio para la realización de este trabajo.

Al **consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por el apoyo económico proporcionado durante estos dos años de estudio en el posgrado.



DEDICATORIAS

Dedico este trabajo de tesis a las personas más importantes en mi vida:

A mi Mamá:

Blanca Emma Elizalde Velázquez. Por ser la mujer que me educó y fomento todo su empeño y esfuerzo para formarme como una persona con valores y aptitudes que gracias a su gran empeño puedo desarrollarme como un profesionista a mi madre le dedico todos mis logros ya que ella ha llenado mi alma de amor y paciencia la amo.

Expreso mi compartir con mis queridos hermanos:

Dania Cortez Elizalde, Didier Cortez Elizalde, Lorena Cortez Elizalde, Ángel Eduardo Meneses Elizalde, gracias a ellos por compartir los momentos triste y felices de mi vida a ellos les deseo éxito y suerte ya que son los mejores hermanos y a mi familia en general por su apoyo incondicional.

Expreso mi compartir a mi compañera de la vida:

A María del Carmen Domínguez Caporalí por compartir conmigo los momentos felices y difíciles a mi lado, tengo la seguridad que pase lo que pase todo estará bien en la vida, gracias por tu apoyo durante la escritura e impresión de esta tesis, eres el amor de mi vida.

Agradezco a todos los colegas y amigos del posgrado:

Landi Anahí Gallegos Jiménez, Nahúm Reyes Pérez, Wily Armando De la Cruz de la Cruz, David Álvarez Torres, Christian Uzcanga Domínguez, Saira Nallely Arias Ruíz, José del Carmen Hernández de la Cruz, Juosed de Jesús Bastida Domínguez, Balby Liliana Arias de los Santos, Carlos Fernando Murillo Córdova, Eduardo Torres Aguilar, Jesús Manuel Metelin González, Kevin Ramón Bravo Escolástico, Jorge Luis Torres López, Antonio Arias Jorge Eladio, Eduardo Hipólito Hernández, Abraham González González, les deseo mucho éxito.

"Finalmente agradezco al Señor mi Dios todo poderoso"



ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	- 7 -
ÍNDICE DE TABLAS	- 9 -
RESUMEN	- 10 -
INTRODUCCIÓN	- 14 -
Objetivo general	- 16 -
Objetivos específicos	- 16 -
CAPÍTULO I.	- 17 -
ANTECEDENTES	- 17 -
1. El oro en la catálisis y sus reacciones en la catálisis	- 17 -
1.1. Método Redox o Método de la recarga	- 19 -
1.2. Catalizadores de Ni y W empleados en Hidrodesulfuración.	- 22 -
1.2.1. Alúmina (Al_2O_3)	- 23 -
1.2.2. Óxido de Titanio (TiO_2).....	- 23 -
1.2.3. Óxido de cerio CeO_2	- 24 -
CAPÍTULO II.	- 25 -
DESARROLLO EXPERIMENTAL	- 25 -
2. Síntesis de materiales	- 25 -
2.1 Síntesis de los soporte óxidos mixtos por el método sol-gel	- 26 -
2.2. Impregnación de los catalizadores monometálicos y bimetálicos por el método vía húmeda y método de ultrasonido.	- 29 -
2.3. Impregnación del catalizador monometálicos con níquel (Ni)	- 29 -
2.3.1. Método de impregnación vía húmeda	- 29 -



2.3.2. Método de impregnación por ultrasonido	- 29 -
2.4. Impregnación de los catalizadores bimetálicos con Tungsteno (W)	- 31 -
2.4.1. Método de impregnación vía Húmeda.....	- 31 -
2.4.2. Método de impregnación por ultrasonido	- 31 -
2.5. Impregnación del Au por el Método de recarga en catalizadores bimetálicos NiW/Al ₂ O ₃ ·CeO ₂ -TiO ₂	- 34 -
2.6. Técnicas de caracterización de los catalizadores metálicos soportados.....	- 36 -
2.6.1. Difracción de rayos X	- 36 -
2.6.2. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis	- 36 -
2.6.3. Fisisorción de Nitrógeno áreas B.E.T	- 37 -
2.6.4. Microscopia electrónica de barrido (S.E.M.)	- 37 -
2.6.5. Desorción a Temperatura Programada de Hidrógeno (T.P.D-H ₂)	- 38 -
CAPÍTULO III.....	- 39 -
RESULTADOS Y DISCUSIONES	- 39 -
3.1. Difracción de Rayos X (DRX)	- 39 -
3.2. Áreas B.E.T. (Fisisorción de N ₂)	- 46 -
3.3. UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos DRS	- 54 -
3.4. Microscopia electrónica de Barrido (S.E.M.-E.D.S.)	- 58 -
3.4.1. Análisis cuantitativo y cualitativo de los catalizadores impregnados por vía húmeda.	- 58 -
3.4.2. Análisis cuantitativo y cualitativo de los catalizadores impregnados por ultrasonido.....	- 62 -
3.4.3. Análisis cuantitativo y cualitativo de los catalizadores de NiWAu/ACT1 impregnados por el método de la recarga.....	- 65 -



3.4.4. Análisis cuantitativo y cualitativo de los catalizadores de NiWAu/ACTU1 impregnados por el método de la recarga.....	- 68 -
3.5. Desorción a temperatura programada T.P.D. de H ₂	- 72 -
CONCLUSIONES.....	- 78 -
PERSPECTIVAS.....	- 79 -
REFERENCIAS.....	- 80 -
ANEXOS.....	- 88 -



ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 Sistema de los catalizadores.....	- 25 -
FIGURA 2 Tratamiento térmico de los soportes sintetizados por el método sol-gel.....	27 -
FIGURA 3 Esquema de la preparación de soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CeO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ por el método Sol-Gel.....	- 28 -
FIGURA 4 Procesos de impregnación del níquel por los métodos vía húmeda y método de ultrasonido.....	- 30 -
FIGURA 5 Sistema de tratamiento térmico de catalizadores mono, bi-metálicos.....	32 -
FIGURA 6 Rampa de temperatura de los catalizadores mono, bi-metálicos por los métodos de impregnación.....	- 32 -
FIGURA 7 Sistema de síntesis para la preparación de los catalizadores $\text{NiWAu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CeO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ por el método de la recarga.....	- 34 -
FIGURA 8 Patrones de DRX de los catalizadores monometálicos y bi-metálicos por el método de impregnación vía húmeda.....	- 39 -
FIGURA 9 Patrones de DRX de los catalizadores monometálicos y bi-metálicos por el método de ultrasonido.....	- 42 -
FIGURA 10 Patrones de DRX de los catalizadores NiWAu/ACT y NiWAu/ACTU por el método de la recarga.....	- 43 -
FIGURA 11 Isotermas de adsorción-desorción de los soportes calcinadas a 550°C	- 48 -
FIGURA 12 Diferentes tipos de poro en función de su conectividad.....	- 49 -
FIGURA 13 Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores mono, bi impregnados por vía húmeda y por el método de la recarga.....	- 50 -
FIGURA 14 Distribución de poros de los catalizadores los materiales impregnados por vía húmeda y por el método de la recarga.....	- 51 -
FIGURA 15 Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores mono, bi por el método de ultrasonido y trimetálicos por el método de la recarga.....	- 52 -
FIGURA 16 Distribución de poros de los catalizadores los materiales impregnados por ultrasonido y por el método de la recarga.....	- 53 -
FIGURA 17 UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos DRS de los soportes.....	- 54 -



FIGURA 18 UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos DRS de los catalizadores por el método de vía húmeda.	- 55 -
FIGURA 19 UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos DRS de los catalizadores sintetizados por el método ultrasonido.	- 57 -
FIGURA 20 Mapeo químico elemental del soporte ACT1 sintetizados por el método sol-gel calcinado a 550 ° C.	- 58 -
FIGURA 21 Mapeo químico obtenido por S.E.M del soporte ACT1 sintetizado por el método sol-gel calcinados a 550 °C.	- 59 -
FIGURA 22 Mapeo químico elemental del soporte NiW/ACT1 calcinado a 400 °C- 60 -	
FIGURA 23 Interacción elemental del catalizador NiW/ACT1 calcinados a 400°C.- 61 -	
FIGURA 24 Espectro de EDS del catalizador NiW/ACT1 calcinados a 400 °C.- 61 -	
FIGURA 25 Mapeo Químico elemental del catalizador NiW/ACTU1 sintetizado por el método de impregnación de ultrasonido y calcinado a 400°C.	- 62 -
FIGURA 26 Interacción elemental del catalizador NiW/ACTU1 calcinado a 400°C.	- 63 -
FIGURA 27 Espectro de EDS del catalizador NiW/ACTU1 calcinado a 400 °C.- 64 -	
FIGURA 28 Mapeo químico elemental del catalizador NiWAu/ACT1 impregnado por el método de la recarga.	- 65 -
FIGURA 29 Interacción elemental del catalizador NiWAu/ACT1 de oro al 2.5% de Au.	- 66 -
FIGURA 30 Espectro de EDS del catalizador NiWAu/ACT1 al 5% de Au.	- 67 -
FIGURA 31 Mapeo químico elemental del catalizador NiWAu/ACTU1 impregnado por el método de la recarga.	- 68 -
FIGURA 32 Interacción elemental del catalizador NiWAu/ACTU1.	- 69 -
FIGURA 33 Espectro de EDS del catalizador NiWAu/ACTU1.	- 70 -
FIGURA 34 Micrografía con el detector BES del catalizador NiWAu/ACT1.	- 71 -
FIGURA 35 Termogramas de los catalizadores trimetalicos NiWAu/ACT1.	- 72 -
FIGURA 36 Distribución de especies de los catalizadores NiWAu/ACT1.	- 74 -
FIGURA 37 Termogramas de los catalizadores trimetalicos NiWAu/ACT1.	- 75 -



FIGURA 38 Termogramas de los catalizadores trimetalicos NiWAu/ACTU1 - 77 -

FIGURA 39 Termogramas de los catalizadores trimetalicos NiWAu/ACTU2 - 77 -

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. Soportes sintetizados por el método sol-gel calcinado a 550 ° C..... - 27 -

TABLA 2. Catalizadores bimetalicos sintetizados por el método impregnación vía húmeda y ultra sonido. - 33 -

TABLA 3. Catalizadores soportados en óxidos mixtos - 35 -

TABLA 4. Ángulos de difracción de los catalizadores - 41 -

TABLA 5 Ángulos de difracción de los catalizadores. - 44 -

TABLA 6. Tamaño Promedio de Cristal..... - 45 -

TABLA 7. Propiedades estructurales y superficiales de los Catalizadores impregnados por el método de Vía Húmeda y Método de la recarga. - 46 -

TABLA 8. Propiedades estructurales y superficiales de los Catalizadores impregnados por el método de ultrasonido y Método de la recarga..... - 46 -

TABLA 9 Dispersión total $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$, tamaños del cristalito metálico de los catalizadores por el método vía húmeda determinados por T.P.D. de H_2 - 73 -

TABLA 10 Dispersión total $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$, tamaños del cristalito metálico de los catalizadores por el método de ultrasonido por T.P.D de H_2 - 76 -



RESUMEN

Se investigó el efecto del Au en catalizadores soportados en óxidos mixtos Alúmina (Al_2O_3), Cerio (CeO_2) y Titania (TiO_2) variando el contenido en porcentaje en peso (90% de Al_2O_3 , 1% de CeO_2 , 9% de TiO_2 , y 94% de Al_2O_3 , 1% de CeO_2 , 5% de TiO_2) para evaluar el comportamiento de sus propiedades texturales. Este soporte modificado de Al_2O_3 - CeO_2 - TiO_2 se sintetizó por el método sol-gel con el cual se han observado mejoras en las propiedades físicas del material. La interacción Titania-alúmina modifica las propiedades texturales del soporte mejorando el área específica y la dispersión de las fases activas y promotores metálicos en la superficie del catalizador, promoviendo una sinergia entre los metales.

Los catalizadores bimetálicos NiW se sintetizaron por dos métodos para evaluar el efecto de anclaje en el soporte. Se impregnó 5% de Níquel y 2.5% de tungsteno en los dos soportes con diferente concentración. Se utilizó el método de impregnación a la Humedad incipiente y el método de impregnación en ultrasonido para ambas fases activas. El oro se depositó por el método de la recarga o también conocido método redox para obtener nanopartículas de Au. Este método reordena el sistema metálico superficial y existe un reordenamiento de los metales presentes en el catalizador, este reordenamiento genera una mejor interacción entre los metales en la superficie disminuyendo problemas como la aglomeración y pérdida de sitios activos que pueden disminuir la actividad y, selectividad catalítica de una reacción química.

Esta investigación se expone una pequeña introducción que da un amplio panorama de los avances y aplicaciones que conllevan a la sustentabilidad y razón de este trabajo y los objetivos planteados del proyecto, continua por Capítulos en el capítulo I se abordan los principales Antecedentes que sirvieron como base para el diseño y desarrollo de la presente investigación, con un análisis de literatura científica correspondiente a los métodos y condiciones de síntesis para la obtención de nanopartículas metálicas, avances científicos en las reacciones en las que se utilizan estos nanomateriales y diversas aplicaciones.



El capítulo II incluye la descripción de los métodos de síntesis del soporte y de la impregnación de las fases activas y promotores metálicos, así como las técnicas de caracterización empleadas en el análisis de estos materiales. En el capítulo III se presentan los resultados y discusiones acerca de las propiedades químicas y físicas de estos materiales, las interacciones metal-metal, las propiedades texturales de los catalizadores y los efectos que se obtienen a partir de la síntesis, de los métodos de impregnación y técnicas de caracterización que se emplearon.

El objetivo de este trabajo, consistió en dispersar partículas en el soporte modificado $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ haciendo que sus interacciones sean estables para estudiar el efecto que tiene estas nanopartículas de Au, brindarle propiedades electrónicas y estabilidad química y térmica. Los catalizadores se caracterizaron por EDX, Microscopia electrónica de barrido (SEM). Se obtuvieron las áreas BET que determinaron el área superficial, tamaño de poro y diámetro de poro por las isothermas de adsorción-desorción de N_2 . Además se realizaron análisis de difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia de reflectancia difusa en el intervalo del Ultravioleta-Visible (Uv-vis DRS) y Desorción a Temperatura Programada de H_2 . Estas técnicas sugieren el depósito de oro sobre Ni, este efecto se puede observar en los difractogramas de DRX debido a la formación de cristales de NiO.



Abreviaturas

nm	Nanómetros
H ₂	Hidrógeno
Ni	Níquel
W	Tungsteno
Au	Oro
O ₂	Oxígeno molecular
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio
CeO ₂	Óxido de cerio
TiO ₂	Óxido de titanio
N ₂	Nitrógeno molecular
FCC	Cubica centrada en las caras
NiO	Oxido de Níquel
Ti[O(CH ₂) ₃ CH ₃] ₄	Tetrabutóxido de zirconio
C ₁₂ H ₂₇ AlO ₃	Trisecbutóxido de aluminio
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Nitrato de cerio hexahidratado
C ₄ H ₁₀ O	1-Butanol
NH ₄ OH	Hidróxido de Amonio
Ni(NO) ₃ ·6H ₂ O	Nitrato de níquel hexahidratado
(NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ ·xH ₂ O	Metatungstanato de amonio
HAuCl ₄ ·3H ₂ O	Ácido tetracloroaurico trihidratado
H ₂ O	Agua
NiWAu	Nébula (Másico)
Fisorción de N ₂ .	Fisorción de nitrógeno (Área superficial específica)
T.P.D.-H ₂	Desorción a Temperatura Programada de hidrógeno
D.R.X.	Difracción de Rayos X
S.E.M.	Microscopia Electrónica de Barrido



UV-Vis DRS	Espectrometría de Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa
ACT1	Soportes 90% Al ₂ O ₃ -1% CeO ₂ - 9%TiO ₂
ACT2	Soportes 94% Al ₂ O ₃ -1%CeO ₂ - 5%TiO ₂
DP	Deposito precipitación
CVD	Deposición Química de Vapor
%D	Porcentaje de dispersión metálica
TCM	Tamaño del cristal metálico
pH	Potencial de hidrógeno
CP	Co-precipitación
SG	Sol-Gel
CD	Deposito Coloidal
Å	Armstrong
°C/min	Grados centígrados /minuto
H _{ads}	Hidrógeno adsorbido
Mn ⁺	Catión metálico



INTRODUCCIÓN

El esfuerzo por diseñar y construir nanoestructuras y materiales nanoestructurados se está imponiendo como uno de los objetivos prioritarios de la Química en la actualidad ya que su importancia se aplica tanto en los retos científicos y como solución de problemas prácticos en la sociedad. Esto lleva al diseño de métodos de preparación de nanomateriales [1].

Los nanomateriales son una nueva clase de materiales (sean cerámicos, metales, semiconductores, polímeros, o bien, una combinación de estos), en donde por lo menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1 y 100 nm. Estos presentan una transición entre moléculas y átomos de un material con dimensiones de sólidos volumétricos (bulk). Mientras que un material en el orden micrométrico aun presenta similitudes a las de un sólido volumétrico (bulk), en los nanomateriales, debido a su tamaño reducido a unos cuantos nanómetros, se modifican sus propiedades que finalmente difieren del mismo material en condiciones de sólidos volumétricos, de las moléculas y átomos.

Uno de los objetivos centrales de la nanociencia y nanotecnología es construir pequeñas estructuras para el diseño de materiales avanzados, nanodispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos. Las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas de construcción para tales propósitos, debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas, muchas de las cuales pueden ser moduladas simplemente cambiando su tamaño, forma, o la funcionalización de la superficie de la nanopartículas, sin cambiar la composición del material. Hasta ahora se han realizado avances significativos utilizando estrategias de química húmeda, para sintetizar nanopartículas de alta calidad de una gran variedad de materiales inorgánicos, incluyendo el oro y la plata, la manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional de la morfología de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales durante el proceso de síntesis.



Otro aspecto fundamental de la síntesis de nanopartículas es su estabilización, de tal manera que pueda mantener su tamaño y su forma [2,3,4,5].

Teniendo en cuenta sus propiedades físicas y químicas únicas, las nanopartículas son con frecuencia descritas como átomos artificiales, los avances en los procesos de síntesis han permitido el control preciso sobre los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las nanopartículas lo que ha permitido adaptar las propiedades de estos átomos artificiales de acuerdo con su uso específico. La síntesis y el ensamblado modular de nanopartículas permiten explotar sus propiedades únicas, lo que puede llevar a nuevas aplicaciones en catálisis, electrónica, fotónica, magnetismo así como censado químico y biológico [6,7,8].

En este proyecto se propone la preparación de catalizadores trimetalicos NiWAu/Al₂O₃-CeO₂-TiO₂ y la síntesis de nanopartículas de oro por el método de la recarga. Debido que el oro tiene la propiedad de convertirse en un material altamente activo cuando se encuentra en escala nanométrico, se seleccionó en función de sus propiedades ácidas, texturales y estructurales ya que los defectos estructurales del soporte Al₂O₃-CeO₂-TiO₂ podrían funcionar como centros de anclaje de las partículas de oro, evitando la difusión que produce partículas más grandes. La adición de Titania a la alúmina brinda propiedades texturales al nuevo soporte mejorando la dispersión de los metales en la superficie del catalizador y promoviendo una sinergia entre los metales. La incorporación de cerio en el soporte permite las interacciones metal-soporte favoreciendo una alta actividad catalítica, y selectividad en diferentes reacciones.



Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de Au por el método de recarga en catalizadores soportados en óxidos mixtos NiWAu/Al₂O₃-CeO₂-TiO₂.

Objetivos específicos

- Sintetizar soportes de óxidos mixtos Al₂O₃-CeO₂-TiO₂, variando el contenido de los componentes en porcentaje en peso 90% de Al₂O₃, 9% de TiO₂, 1% de CeO₂ y 94% de Al₂O₃, 5% de TiO₂, 1% de CeO₂.
- Determinar el efecto de fases activas depositadas por los métodos de impregnación vía húmeda y por ultrasonido.
- Depositar el Au en catalizadores bimetálicos NiW/ Al₂O₃-CeO₂ – TiO₂ por el método de la recarga y determinar la formación de nanoestructuras de Au en el catalizador.
- Determinar el efecto de la adición de Au en catalizadores trimetalicos.
- Caracterizar los catalizadores con las técnicas de: Rayos X (DRX), Áreas B.ET. (Fisisorción de N₂), T.P.D. de H₂, Uv-vis, Microscopia de barrido (S.E.M.).



CAPÍTULO I.

ANTECEDENTES

1. El oro en la catálisis y sus reacciones en la catálisis

La gran contribución del oro en catálisis heterogénea está vinculada a la actividad que presentan pequeñas partículas de este metal, de tamaño nanométrico, soportadas en distintos materiales [9]. El gran interés e importante aumento en la investigación sobre la catálisis por oro fue ocasionado por los primeros reportes de Haruta [10,11,12,13], Tsubota [14] y Ruth [15], acerca de la actividad catalítica en la reacción de oxidación por nanopartículas de oro soportadas.

Este descubrimiento impulsó el empleo de catalizadores de oro en distintos procesos y como resultado, años más tarde, Hutchings empleó un catalizador de oro soportado, derivado de la impregnación de HAuCl_4 en carbón activo, resultaba ser el más activo y resistente a la desactivación en la reacción de hidroclicación de acetileno [16]. Masatake Haruta fue el primero en mostrar que el oro podía ser activo a temperatura ambiente o inferior, debido a que partículas de oro muy pequeñas (<5nm) soportadas en óxidos son muy activas, así mismo puso de manifiesto la importancia del soporte, y de la preparación del catalizador en la actividad catalítica del metal [17].

La importancia de los soportes en muchas investigaciones se ha centrado en la comparación entre soportes llamados "activos" (a menudo reducibles) e "inertes" (no reducible) en el sistema y sin embargo, hasta la fecha, no hay una conclusión inequívoca de si el soporte participa directamente en el proceso catalítico [18]. Muchos experimentos muestran que la modificación de la estructura de la superficie del soporte o la morfología puede resultar en la mejora de la actividad catalítica en caso de la oxidación de CO.

³ Se ha reportado que algunos catalizadores son muy sensibles al agua y se desactivan rápidamente en su presencia, este es un problema relacionado con la estabilidad de nanopartículas de Au soportadas donde la naturaleza físico-química



del soporte juega un papel muy importante. Aunque existen varios métodos de preparación de nanopartículas de Au sobre TiO_2 el objetivo del óxido metálico es estabilizar las nanopartículas de oro y hacer que la reacción tenga lugar en la superficie de oro. El método de deposición mediante impregnación produce catalizadores activos y estables [19].

La formación de nanopartículas de oro en disolución acuosa, empleando citrato sódico como agente reductor de la especie HAuCl_4 [20] dio lugar a la formación de nanopartículas de oro de unos 20 nm de diámetro. A partir de esto, se han empleado distintos agentes reductores y estabilizantes y se ha variado la relación entre ellos con el fin de obtener nanopartículas de determinado tamaño [21].

Los métodos de preparación de las nanoestructuras dependen de muchos factores tales como el valor de pH y la temperatura de calcinación que tienen significativas consecuencias en las propiedades catalíticas de las nanopartículas. Sin embargo el factor determinante para asegurar la actividad del oro depende del tamaño de las partículas.

Los primeros resultados derivados del empleo de catalizadores con oro no superaban los alcanzados mediante el empleo de otros Metales, poco tiempo después, una serie de estudios sugerían que la baja actividad catalítica del oro se debía al tamaño de sus partículas. Además la síntesis de catalizadores de oro por los métodos tradicionales impedía su dispersión en la superficie de los soportes y no había formación de nanopartículas, esto impulsó a emplear nuevos métodos de síntesis para nanopartículas en catalizadores de oro en distintos procesos [22].

Se han desarrollado diferentes métodos para la preparación de catalizadores de Au altamente activos. Además del método clásico de depósito por precipitación (DP) propuesto Haruta [23], se han investigado otros métodos: co-precipitación [24], co-dispersado (sputtering) [25], injertado (grafting) [26], deposición por vapor química (CVD) [27], Impregnación [28], Síntesis sol-gel (SG) [29], Deposición coloidal (CD) [30,31]. Método de intercambio iónico (IE) [32,33,34], Método Redox o Método de la



recarga [35], y adsorción de coloides de Au en óxidos metálicos [36]. Usualmente estos métodos de preparación pueden producir pequeñas partículas de oro (<10 nm) que están fuertemente unidas al soporte. Sin embargo, a pesar de los numerosos métodos desarrollados todavía el método DP resulta ser el método más eficiente para la preparación de catalizadores de oro altamente activos.

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones «de arriba hacia abajo» y las «de abajo hacia arriba» [37,38]. La primera consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. La segunda aproximación, «de abajo hacia arriba», consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas. Las nanopartículas pueden ser soportadas o no. El soporte da estabilidad a las nanopartículas, además de que les puede conferir propiedades específicas [39].

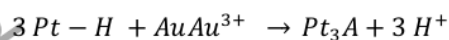
Existen diversos métodos para realizar la preparación de catalizadores de oro sobre óxidos metálicos; la mayoría de ellos requieren el control total de parámetros de síntesis debido a la fuerte influencia de las condiciones de preparación en las características finales de material y por tanto en sus propiedades catalíticas [31]. Entre los principales precursores utilizados para la síntesis de catalizadores de oro, se han estudiado diversas sales en las que se encuentran: HAuCl_4 , $\text{KAu}(\text{CN})_2$, AuCl_3 , $\text{Au}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3$ y NaAuCl_4 .

1.1. Método Redox o Método de la recarga

En esta técnica, la forma oxidada del metal a introducir (segundo metal) es reducida por un reductor selectivamente preadsorbido sobre el metal de base (Pt, Ru, Rh). El depósito del segundo metal está entonces limitado por la cantidad de reductor preadsorbido sobre el metal de base. El reductor comúnmente utilizado es el



Hidrógeno. Algunos autores llaman a este método "adsorción de iones metálicos por ionización de Hidrógeno adsorbido pero el grupo de investigadores de la Universidad de Poitiers dirigidos por el Profesor Barbier [⁴⁰] lo llamaron método de recarga. El siguiente ejemplo corresponde a catalizadores Pt/SiO₂ modificados con Au:

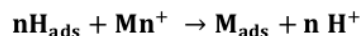


Desde un punto de vista electroquímico, las partículas de platino se comportan bajo atmósfera de Hidrógeno como micro electrodos de potencial idéntico al del H₂. Estudios cinéticos han permitido constatar que la velocidad del depósito por recarga es al menos 100 veces más elevada que la reacción de óxido-reducción directa. En el caso de que el segundo metal fuera introducido en grandes cantidades en comparación con la estequiometría de la reacción de recarga, la reacción con el H₂ preadsorbido se llevará a cabo prioritariamente, seguida de la oxido-reducción directa con el exceso del segundo metal (siempre y cuando los potenciales de Nernst lo permitan). Estudios llevados a cabo por el grupo de Poitiers, han experimentado la preparación de catalizadores de Pt/Al₂O₃ con el objetivo de inducir un crecimiento uniforme de partículas haciendo un aumento progresivo de la cantidad de metal. Es importante señalar que este método de recarga permite el control de la superficie de tal manera que se aseguran las interacciones metálicas Pt-Au, obteniendo así catalizadores altamente activos y selectivos para diferentes reacciones.

Este método de preparación fue seleccionado debido a que favorece el depósito del segundo metal sobre el primer metal pre-reducido con el fin de crear interacciones metal-metal, que además requiere una reacción selectiva que se produce sobre las partículas monometálicas inicialmente presentes sobre el soporte, dicha modificación puede resultar de las reacciones redox que ocurren en la fase líquida entre el pre-reducido químicamente "matriz de metal" o un reductor de forma selectiva preadsorbido en el primer metal, el estado de la superficie de catalizadores bimetalicos depende fuertemente de la preparación y los procedimientos de



activación y la forma oxidada del modificador introducido en solución [41]. El catalizador se modifica por reacciones superficiales entre el hidrógeno quimisorbido sobre el primer metal y el catión del segundo metal según el siguiente esquema:



Donde

8

H_{ads} : hidrógeno adsorbido sobre la superficie del metal.

Mn^{+} : catión del segundo metal en solución.

M_{ads} : Segundo metal adsorbido.

La preparación de catalizadores bimetalicos Pt-Re/ Al_2O_3 por el método redox o método de la recarga, permite depositar grandes cantidades de metal debido a que se deben mantener condiciones de presión parcial de hidrógeno [42]. En catalizadores bimetalicos de Rh-Cu el cobre se deposita selectivamente sobre átomos de Rh [43].

También se ha demostrado que una fuerte interacción entre las partículas de oro y los defectos superficiales del soporte son críticos para obtener altas actividades catalíticas en oxidación de CO. Los defectos estructurales del soporte podrían funcionar como centros de anclaje de las partículas de oro, evitando la difusión que produce partículas más grandes. Así el dopar óxido de titanio incorporando otro metal a su estructura como por ejemplo el itrio, pudiera incrementar el número de defectos estructurales, lo que estabilizaría las partículas de oro [44]. Los catalizadores Au/ Al_2O_3 se mejoran su actividad por la adición de óxidos de metales de transición y tierras raras como óxido de cerio [45].

Otras de las aplicaciones de catalizadores de oro son usados en la degradación por fotocátalisis en herbicidas diuron ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$) en Au/ Al_2O_3 - CeO_2 [46].



1.2. Catalizadores de Ni y W empleados en Hidrodesulfuración.

En la industria de refinación de petróleo, las restricciones ambientales han requerido que se disminuya el contenido de contaminantes en los combustibles, en el 2010 la Nom-086 estableció las regularizaciones que limitan el contenido de azufre de 15 a 10 ppm permitidas en las fracciones del petróleo [47]. El HDT es el hidrotratamiento catalítico utilizado como estrategia para satisfacer las demandas ambientales sobre el contenido de S y N en los combustibles. Los catalizadores estándar de hidrotratamiento (HT) son basados en Co, Ni y Mo en forma activada de sulfuros NiMoS, CoMoS ya que poseen gran resistencia al azufre y trabajan en estado sulfurado durante su operación. La gran tiorresistencia y el menor costo de catalizadores Co-Ni-Mo hacen que dominen el mercado de hidrotratamiento convencional y que en sus formas más activas aún permanezcan en algunas tecnologías de UHDS (catalizadores STARS y NEBULA) [48,49].

La Hidrodesulfuración (HDS) es un proceso que se lleva a cabo en la refinación del petróleo, destinado a reducir el porcentaje de azufre (que es una impureza contaminante) que se encuentra en las fracciones del petróleo. Los catalizadores que se utilizan en la HDS convencional es la fase mixta es el Cobalto-Molibdeno (CoMo) y para la HDS profunda son de Níquel-Molibdeno (Ni-Mo) aunque también se puede considerar el sistema Níquel-Tungsteno (Ni-W). En la HDS se eliminan principalmente moléculas difíciles de tratar como tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y los alquildibenzotiofenos a temperaturas y presiones típicas de HDS industrial. Estos compuestos son abundantes en los cortes intermedios, pero las últimas moléculas mencionadas después de un tratamiento de HDS convencional, siguen apareciendo en concentraciones mucho más bajas [50].[51].

Los soportes para el proceso de HDS deben tener propiedades adecuadas para la dispersión de las fases activas metálicas, los óxidos puros utilizados comúnmente por apreciables propiedades fisicoquímicas interesantes, son los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ entre otros, destacando entre ellas el área específica, volumen de poro y acidez superficial. [52].



1.2.1. Alúmina (Al_2O_3)

Actualmente, el soporte de alúmina se utiliza en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento por sus propiedades superficiales (área superficial, porosidad, volumen de poro), acidez (Bronsted y Lewis), el grado de acidez (sitios ácidos fuertes, intermedios y débiles). Sin embargo, las propiedades obtenidas por calcinación dependen fuertemente del hidróxido de partida y de las condiciones de calcinación para Al_2O_3 se tienen áreas superficiales entre 200-400 m^2/g .

Los sitios desocupados por un catión de Al^{3+} pueden ser ocupados por otros cationes como las fases activas de HDS (W, Mo, Co, Ni). Se ha encontrado que los metales de Co y Ni interaccionan fuertemente con la superficie de Al_2O_3 formando compuestos estables e inertes denominados aluminatos, estos metales mejorarían su efecto promotor por otros como W incrementado el nivel de sulfurabilidad y actividad [53].

Las características físico-químicas de Al_2O_3 la hacen un material para el HDT, por ello se busca mejoras como agregarle otros óxidos como titania durante la síntesis de esta. En estas mezclas de alúmina-titania se han encontrado mejoras en la reducibilidad, sulfurabilidad, actividad catalítica y selectividad [54, 55].

1.2.2. Óxido de Titanio (TiO_2).

El óxido de titanio comúnmente se ha utilizado como adsorbente y como pigmento, pero se ha encontrado que el TiO_2 puede ser usado como soporte. Por ser un óxido de metal de transición TiO_2 , presenta propiedades químicas tales como: elevada resistencia a los compuestos de óxidos de azufre, reducibilidad (óxido no estequiométrico) porque tiene la facilidad de intercambio de electrones (semiconductor de tipo n).

Las fases de óxido de titanio son la anatasa, broquita y rutilo. Rutilo es la fase más estable de TiO_2 , mientras que anatasa y broquita son meta estables. El rango de temperatura para las fases son: a temperaturas menores de 500 °C se obtiene anatasa y mayores de 500°C se obtiene rutilo preferentemente.



El TiO_2 al igual que Al_2O_3 se comportan como un anfótero (tienen sitios ácidos y básicos Lewis), y el grande sitios y fuerza son comparables con la Al_2O_3 . En hidrotratamiento el óxido de titanio ha presentado resultados interesantes. La presencia del catión Ti^{4+} en la superficie, coordinado tetraédricamente, ha dado como resultado que la superficie tenga mayor homogeneidad provocando que aniones de la fase activa (Mo o W) no formen agregados de MoO_3 y WO_3 difíciles de reducir, en adición, al compararlo con Al_2O_3 se ve mayor reducibilidad en TiO_2 .

1 Pero las desventajas de tener baja área superficial y estabilidad térmica a llevado a mezclarla con algún otro compuesto, con características que podrían mejorarla, como Al_2O_3 [56].

1.2.3. Óxido de cerio CeO_2

El más significativo de los óxidos de tierras raras en catálisis es, sin duda el CeO_2 , que tiene usos potenciales para la eliminación de los compuestos orgánicos de las aguas residuales como un aditivo en reacciones de tipo oxido-reducción. El éxito de los materiales de óxido de cerio se debe principalmente a la combinación única de una elevada capacidad de transporte de oxígeno junto con la capacidad de cambiar fácilmente entre estados de reducción y oxidación (es decir Ce^{3+} , Ce^{4+}).

Óxido de cerio dopado con otros óxidos metálicos, tierras raras o de transición, que en gran medida modifican la cinética del transporte de oxígeno y hacen más eficiente el proceso redox y permiten que se lleve a cabo a temperaturas mucho más bajas [57].



CAPÍTULO II.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2. Síntesis de materiales

En este capítulo se describe a detalle la síntesis de los soportes óxidos mixtos y catalizadores (mono, bi y trimetalicos) implementados en esta investigación, los catalizadores $\text{NiWAu/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ se sintetizaron en el laboratorio de catálisis de la D.A.C.B. de la UJAT, se utilizó el método sol-gel para la síntesis de los soportes variando el contenido en porcentaje en peso de la alúmina, para las fases activas y promotores metálicos se empleó método de impregnación vía húmeda y método de ultrasonidos para depositar con distintos porcentaje en peso al 5% de níquel y 2.5 % de tungsteno, para la impregnación del 2.5 % Au se empleó método de recarga.

En la FIGURA 1 se muestra el sistema de los catalizadores que se prepararon con sus respectivas concentraciones y métodos:

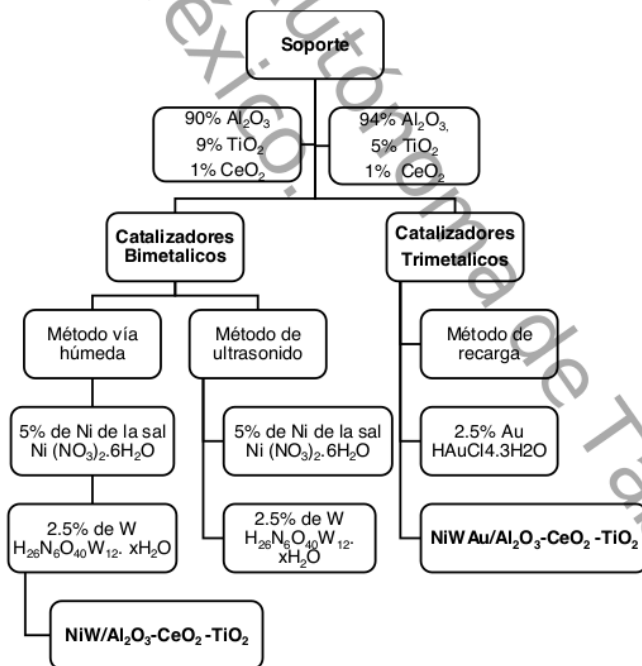


FIGURA 1 Sistema de los catalizadores.



2.1 Síntesis de los soporte óxidos mixtos por el método sol-gel

Se preparó 30 gramos de soporte con distintos porcentajes; 90% de Al_2O_3 , 9% de TiO_2 , 1% de CeO_2 y 94% de Al_2O_3 , 5% de TiO_2 , 1% de CeO_2 (los cálculos se presentan en los anexos), como precursores metálicos se utilizó Trisecbutoxido de aluminio $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$ (97% Aldrich), Tetrabutoxido de titanio $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ (97% Aldrich), Nitrato de cerio (III) hexahidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.999% Aldrich) la síntesis se llevó a cabo en un matraz de bola de 3 bocas una mezcla de agua, n-butanol (99.9 %, Baker) y los precursores metálicos, manteniéndolo en recirculación y con agitación constante hasta alcanzar una temperatura de 70 °C.

Se utilizó la siguientes relaciones con el fin de obtener materiales porosos: alcóxido/butanol: 1/8 en volumen y alcóxido/agua: 1/16 en volumen. Una vez alcanzada la temperatura de 70 °C, se adicionó Trisecbutoxido de aluminio y Tetrabutoxido de titanio por goteo, y se agregó 0.5 ml de Hidróxido de amonio NH_4OH durante 3 horas aproximadamente. Terminada la adición, se dejó en recirculación, y con agitación y a temperatura constante durante 24 horas para obtener el gel.

Posteriormente se obtuvo un gel que se sometió a un proceso de destilación a presión para evaporar el agua/alcohol de la síntesis hasta obtener un sólido en un equipo de rotavapor. Posteriormente, los materiales se secaron en una estufa a 120 °C durante 12 horas. Estos materiales se sometieron a un proceso térmico de calcinación como se muestra en la FIGURA 2 a 550 °C durante 12 horas a 2°C/min.

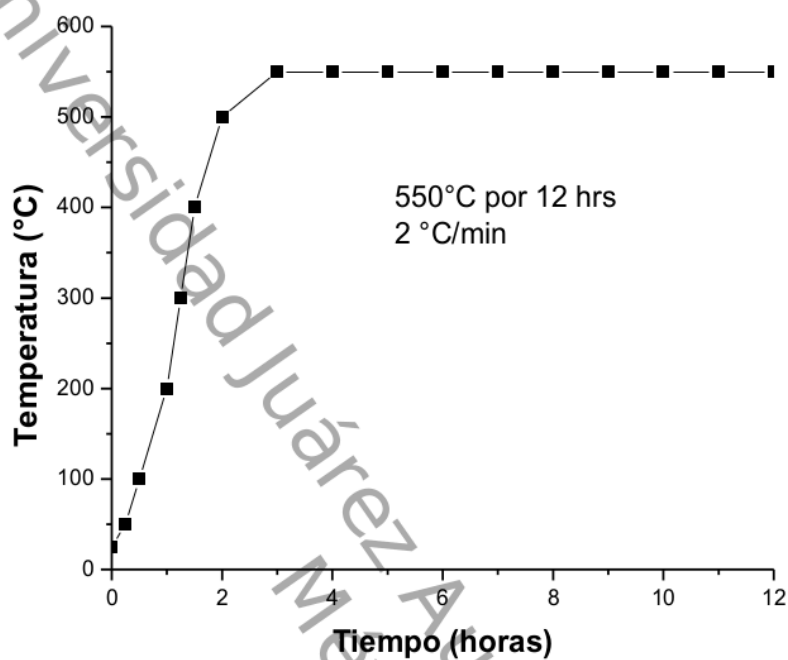


FIGURA 2 Tratamiento térmico de los soportes sintetizados por el método sol-gel.

Al término de la síntesis Sol-Gel se obtuvieron 2 soportes con las siguientes características, cada soporte se representa en la TABLA 1:

TABLA 1. Soportes sintetizados por el método sol-gel calcinado a 550 ° C.

Soporte óxidos mixtos	Porcentaje de contenido	Siglas para los Soportes
1	90% Al ₂ O ₃ -1% CeO ₂ -9%TiO ₂	ACT1
2	94% Al ₂ O ₃ -1%CeO ₂ -5%TiO ₂	ACT2



Se puede apreciar el resumen del proceso completo de síntesis de soportes por el método de sol-gel, la técnica sol-gel es un procedimiento que permite controlar la porosidad de un material y obtener sólidos con alto grado de pureza, homogéneos y con alta área superficial en la FIGURA 3 se muestra el esquema del método sol-gel:

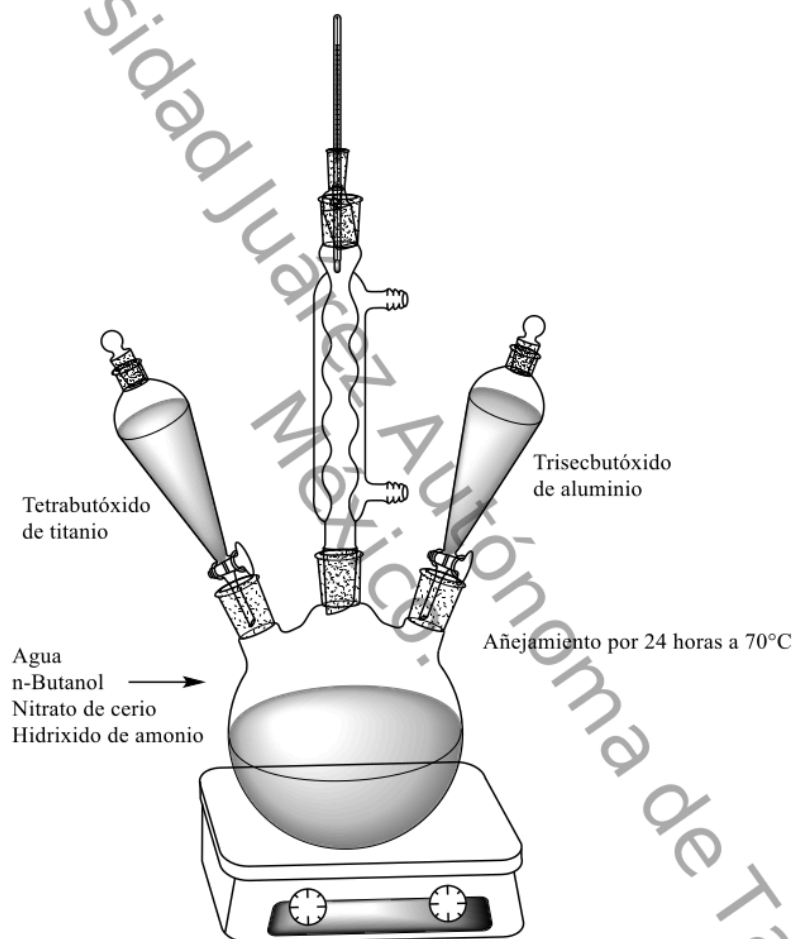


FIGURA 3 Esquema de la preparación de soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ por el método Sol-Gel.



2.2. Impregnación de los catalizadores monometálicos y bimetálicos por el método vía húmeda y método de ultrasonido.

Se sintetizaron los catalizadores monometálicos con diferentes métodos de impregnación (métodos vía húmeda y Ultrasonido), esto para ver el efecto de dispersión que proporcionan de los metales Níquel y Tungsteno impregnados en la superficie del soporte.

2.3. Impregnación del catalizador monometálicos con níquel (Ni):

A continuación la impregnación del Níquel al 5 % en peso para los respectivos soportes modificados ACT1 y ACT2 obteniendo los catalizadores monometálicos Ni/ACT por diferentes métodos (impregnación vía húmeda y ultrasonido).

2.3.1. Método de impregnación vía húmeda:

En el método de impregnación por vía húmeda se basa en el volumen del poro se satura con disolvente, usualmente agua, antes de la impregnación y el soluto (sal precursora) se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión [58]. La impregnación por el método de vía húmeda de Níquel al 5 % en 10g de soporte se realizó a partir de una disolución de 100ml de agua bidestilada con la sal precursora de Ni $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma- Aldrich) posteriormente se adicionó en un matraz balón en donde se agregaron 10g de soporte, se mantuvo en agitación en el equipo de rotavapor por 4 horas. Se separó a vacío por rotavapor a una temperatura de 60 °C, para eliminar la humedad del material se deja en la estufa 12 horas a 120 °C. Se sometió a un proceso de calcinación a 2°C/min en flujo de O_2 a 400 °C, posteriormente se reducirá en flujo de H_2 a 400 °C por 4 horas.

2.3.2. Método de impregnación por ultrasonido:

El método de impregnación de ultrasonido es ampliamente utilizado en preparación de metales activados por la reducción del metal sales, generación de metales activados por sonicación, modificación de superficie morfología y tamaño de partícula por colisiones de partículas de alta velocidad, formación de materiales.



nanoestructurados amorfo, incluyendo alta superficie transición metales, aleaciones, carburos, óxidos y coloides, preparación de los coloides^[59].

Para la impregnación por el método de ultrasonido se llevó acabo con 2.5% de Ni en 5g de soporte, se utilizó una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma- Aldrich) en 50ml de agua bidestilada que se adicionó en un matraz balón y se mantuvo bajo vibración en el ultrasonido ultrasonic (8890 Cole-Parmer) permaneciendo a estas condiciones por un periodo de 2 horas, finalmente se eliminó el exceso de disolución por filtrado en un embudo Buchner al alto vacío y para terminar de eliminar la humedad se dejó en la estufa a 120°C durante toda la noche.

Se sometió a un proceso de calcinación a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ en flujo de O_2 a 400°C , se continuó a la reducción en flujo de H_2 a 400°C por 4 horas. En la FIGURA 4 se muestra un diagrama de la impregnación del níquel con los dos métodos de síntesis.

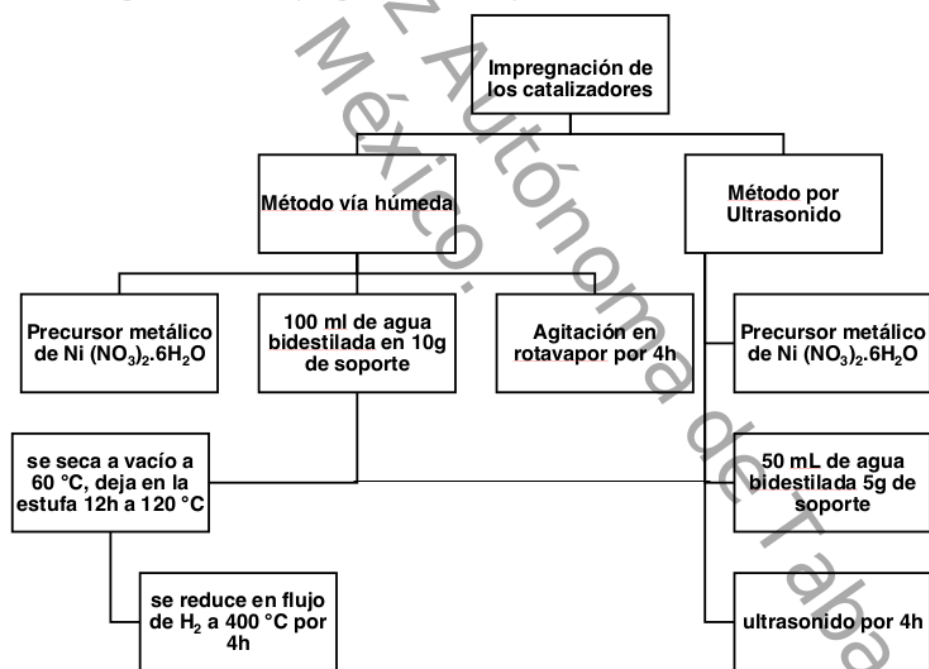


FIGURA 4 Procesos de impregnación del níquel por los métodos vía húmeda y método de ultrasonido.



2.4. Impregnación de los catalizadores bimetálicos con Tungsteno (W):

Se sintetizaron los catalizadores bimetálicos con diferentes tipos de métodos de impregnación (métodos vía húmeda y Ultrasonido), esto para ver el efecto de dispersión que proporcionan, A continuación la impregnación del Tungsteno al 2.5 % en peso para los respectivos catalizadores Ni/ACT1 y Ni/ACT2 obteniendo los catalizadores bimetálicos NiW/ACT1 y NiW/ACT2 por diferentes métodos de impregnación.

2.4.1. Método de impregnación vía Húmeda:

Para la impregnación de W al 2.5 % en 5g de soporte a partir de la sal precursora metatungstato de amonio hidratado de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (85%, Aldrich Chemistry), se preparó una disolución de esta sal metálica al 2.5% en 50 ml de agua bidestilada que posteriormente se adicionó en un matraz balón se mantuvo en agitación en rotavapor por 4 horas, se secó a vacío a 60 °C, para eliminar la humedad del material se dejó en la estufa 12 horas a 120 °C.

Se sometió a un proceso de calcinación a 2°C/min en flujo de O_2 a 400 °C, continuamente se redujo en flujo de H_2 a 400 °C por 4 horas.

2.4.2. Método de impregnación por ultrasonido:

Para la impregnación por el método de ultrasonido se impregnó 2.5% de W en 5g de soporte posteriormente se preparó una solución de metatungstanato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (85%, Aldrich Chemistry) en 50ml de agua bidestilada que se adicionó en un matraz balón y se mantuvo bajo vibración en el ultrasonido ultrasonic (8890 Cole-Parmer) permaneciendo a estas condiciones por un periodo de 2 horas y finalmente se eliminó el exceso de solución por filtrado en un embudo Buchner al alto vacío y para terminar de eliminar la humedad se dejó en la estufa a 120°C durante toda la noche.

Se sometió a un proceso de calcinación como se observa en la FIGURA 5 el catalizador se calcina en un reactor de vidrio y en la FIGURA 6 se puede observar la rampa de temperatura a la cual se sometió el catalizador a 2°C/min se oxidó en flujo de O_2 a 400 °C, posteriormente se redujo en flujo de H_2 a 400 °C por 4 horas.

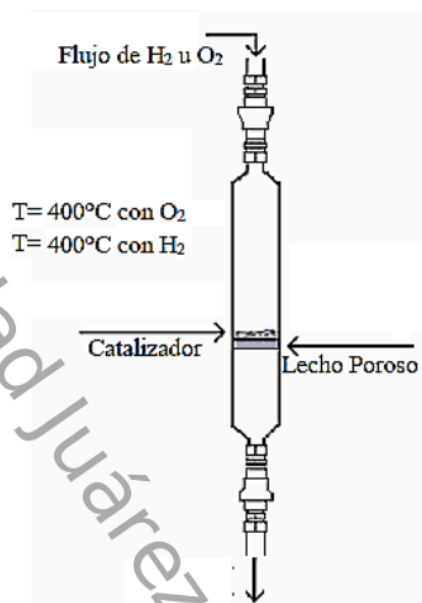


FIGURA 5 Sistema de tratamiento térmico de catalizadores mono, bimetálicos.

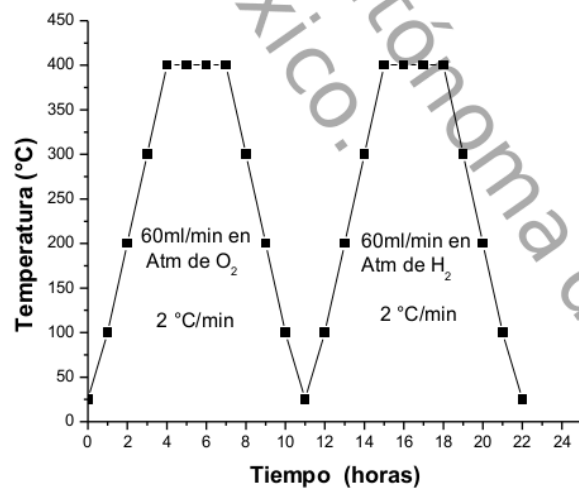


FIGURA 6 Rampa de temperatura de los catalizadores mono, bimetálicos por los métodos de impregnación.



Al terminar la síntesis de los catalizadores bimetalicos se obtuvieron los siguientes materiales con sus concentración en peso de 5% de níquel y 2.5 % de tungsteno, según la TABLA 2.

TABLA 2. Catalizadores bimetalicos sintetizados por el método impregnación vía húmeda y ultra sonido.

Método	Porcentaje en peso		Catalizador	Clave de los catalizadores bimetalicos
	Níquel (Ni)	Tungsteno (W)		
impregnación vía húmeda	5%	2.5%	NiW/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ -TiO ₂ 90% 1% 9%	NiW/ACT1
impregnación vía húmeda	5%	2.5%	NiW/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ -TiO ₂ 94% 1% 5%	NiW/ACT2
impregnación de ultrasonido	5%	2.5%	NiW/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ -TiO ₂ 90% 1% 9%	NiW/ACTU1
impregnación de ultrasonido	5%	2.5%	NiW/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ -TiO ₂ 94% 1% 5%	NiW/ACTU2



2.5. Impregnación del Au por el Método de recarga en catalizadores bimetalicos $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$

En la FIGURA 7 se muestra el diagrama del sistema utilizado para síntesis de los catalizadores trimetalicos, utilizando como precursor ácido tetracloroáurico hidratado $[\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$.

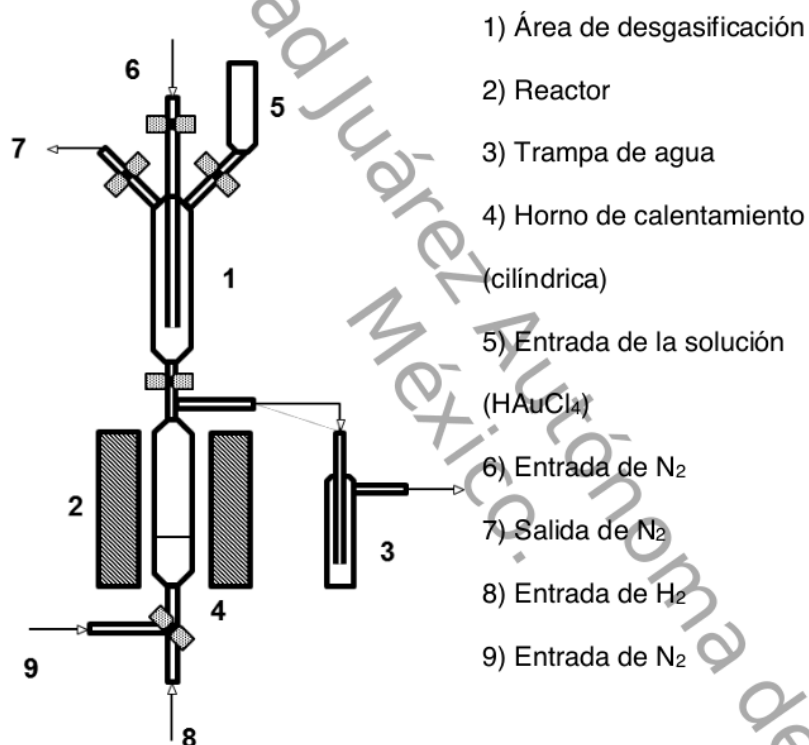


FIGURA 7 Sistema de síntesis para la preparación de los catalizadores $\text{NiWAu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ por el método de la recarga.

2

La técnica consistió en depositar una cantidad de 2 gramos del catalizador, enseguida se purgó el reactor con nitrógeno durante 10 min a temperatura ambiente, después el catalizador se redujo con hidrógeno durante una hora a una temperatura de 400 °C, después de la reducción se dejó enfriar la muestra con



hidrógeno hasta alcanzar la temperatura ambiente, se continuo a purgar el reactor con N_2 por 30 min. Se adicionaron 5ml de la solución de HCl al 0.2M posteriormente se purgo con N_2 por 10 min, Se introdujo una solución de oro $HAuCl_4 \cdot H_2O$ al 2.5 % en el área de desgasificación y se le hizo burbujear N_2 cuidadosamente para eliminar las trazas de oxígeno, se adicionó la solución de oro al reactor donde se encontraba el catalizador y se burbujeo N_2 por una hora para que la reacción se llevara a cabo.

Posteriormente se hace una limpieza con 5 ml agua destilada, el catalizador bimetalico preparado se secó con H_2 a temperatura ambiente, después se llevó a cabo una rampa de calentamiento de $2^\circ C/min$ durante 12 horas a una temperatura de $120^\circ C$, finalmente se activó el catalizador por reducción de hidrógeno a una temperatura de $400^\circ C$ por 4 horas utilizando la misma rampa de calentamiento [60].

Al terminar la síntesis de los catalizadores trimetalicos a partir del método de la recarga se obtuvieron los materiales planteados para esta investigación con una concentración en peso de 2.5% de oro soportados en los óxidos anteriormente mencionados, según la TABLA 3.

TABLA 3 Catalizadores soportados en óxidos mixtos.

Método	Porcentaje en peso de Au	Catalizador (Clave)
Recarga	2.5%	NiWAu/ACT1
Recarga	2.5%	NiWAu/ACT2
Recarga	2.5%	NiWAu/ACTU1
Recarga	2.5%	NiWAu/ACTU2



2.6. Técnicas de caracterización de los catalizadores metálicos soportados

Las técnicas de caracterización para este estudio fueron elegidas de tal manera que se pueda explicar el comportamiento de la composición del catalizador, como las interacciones metal-metal en la superficie del material, las propiedades estructurales de los soportes, determinar el tamaño y comportamiento de las nanopartículas de oro.

Estas técnicas se realizaron en el laboratorio de investigación de catálisis heterogénea de la UJAT-DACB.

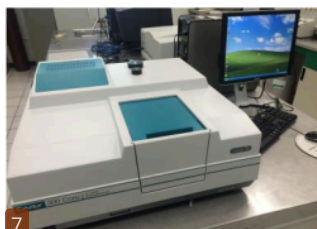
2.6.1. Difracción de rayos X:



Esta técnica nos permite determinar la cristalinidad del sólido o las posibles fases cristalinas que lo componen.

La identificación de fases cristalinas, la determinación de transiciones de fase, tamaños promedios de cristal y fenómenos de cristalización se realizaron por difracción de rayos X para polvos. El equipo utilizado fue un difractómetro marca Bruker Axs modelo D8 Advance. Se empleó un ánodo de Cu, siendo la radiación correspondiente a la transición $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de $1.5418 \text{ \AA}$ de 20° a 80° en la escala 2θ , en un paso de 0.02° y con un tiempo de paso de 1 segundo.

2.6.2. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis



Esta técnica permite determinar la presencia de plasmones de resonancia superficial ocasionados por nanopartículas metálicas depositadas sobre el material.

Los espectros de reflectancia difusa de los soportes se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 300, provisto con una esfera de integración, útil en el análisis de polvos. Se analizó la región de $190\text{-}800 \text{ nm}$ utilizando BaSO_4 como estándar blanco de reflectancia para la obtención de la línea base.



2.6.3. Fisisorción de Nitrógeno áreas B.E.T:



Esta técnica permite determinar las propiedades físicas del material como el área específica del soporte así como el tamaño y volumen de poros.

6

La caracterización de las propiedades texturales de los soportes se llevó a cabo por adsorción física de N_2 (Praxair 5.0 U.A.P.) a $-198\text{ }^{\circ}\text{C}$ mediante un

equipo marca Micromeritics Modelo TriStar II. Se efectuaron determinaciones de área específica (Sg) empleando el método B.E.T. (Brunauer, Emmet, &Teller,), volumen de poros (Vp) y distribución de diámetro de poros (DTP) por el método BJH.

2.6.4. Microscopia electrónica de barrido (S.E.M.)



Los análisis de morfología de partículas correspondientes a los materiales sintetizados se efectuaron a través de un microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, S.E.M.) marca JEOL, modelo JSM-6010LA.



2.6.5. Desorción a Temperatura Programada de Hidrógeno (T.P.D-H₂)



Esta técnica rápida que mide el porcentaje de dispersión, área superficial metálica y tamaño promedio de cristalito. El T.P.D. tiene la ventaja adicional de dar información acerca de la termodinámica del proceso del sistema catalítico. Las medidas de T.P.D. de Hidrógeno se efectúan usualmente a presión atmosférica en un sistema de flujo dentro del rango de temperaturas en que se desaparece la quimisorción activada y la temperatura final de hidrogenación del catalizador a evaluar. El aparato empleado es un equipo marca Bel Japan, modelo Belcat.



CAPÍTULO III.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Esta sección es de suma importancia debido que a través de tablas y gráficos se analiza el comportamiento de los catalizadores en este proyecto, como las interacciones de los metales presentes en la superficie de los catalizadores preparados y las propiedades que brindan los soportes de los óxidos mixtos. Por otro lado, se comparan dos métodos de síntesis para discutir cuál de estos brinda un beneficio al material y un método para obtener nanopartículas de oro que tiene pocas desventajas comparándolo con otros métodos de síntesis de nanopartículas.

3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Se aplicó esta técnica de caracterización para obtener los difractogramas de los materiales investigados, la elucidación de los difractogramas obtenidos aportan información de las estructuras, fases cristalinas de los soportes y de los catalizadores (mono, bi y trimetalicos).

La FIGURA 8, muestra los patrones de DRX de los soportes y catalizadores, el difractograma corresponde a materiales amorfos. Las reflexiones observadas en 2θ 25.56°, 37.89°, 45.83°, 66.59° corresponden a la fase cristalina gamma alúmina [61]. Las reflexiones de la fase anatasa del TiO_2 aparecen en 2θ = 25.56°, 38.18°, 46.70° 67.70°. No se observan los picos correspondientes al óxido de cerio debido a su bajo contenido.

El pico 37.38° se atribuye a la formación de cristalitos muy pequeños de NiO. La alúmina tiene una estructura tipo espinela en la cual un catión de metal divalente como Ni^{2+} puede ocupar los sitios tetraédricos y octaédricos en su estructura produciendo estructuras microcristalinas [62].

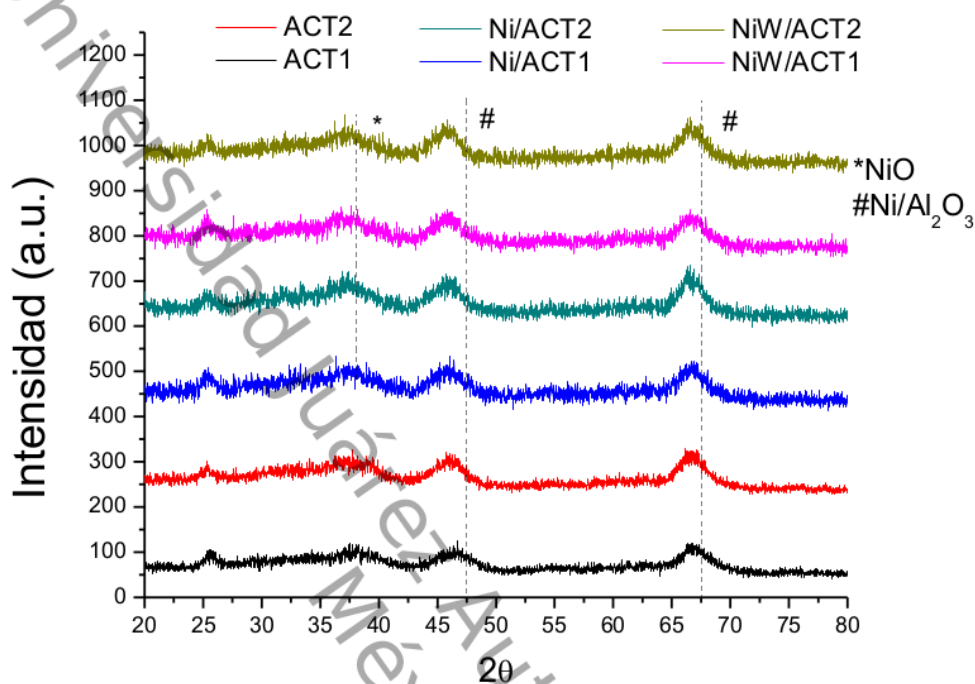


FIGURA 8 Patrones de DRX de los catalizadores monometálicos y bimetálicos por el método de impregnación vía húmeda.

La intensidad de los picos en 46.82° y 66.7° se incrementa debido a la formación de aluminatos de níquel $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. Los iones de Ni^{2+} pueden ocupar cualquiera de los sitios vacantes tetraédricos u octaédricos de Al_2O_3 y la ocupación relativa depende de tratamiento térmico y de la carga de níquel. Mediante elucidaciones de reflectancia difusa de sólidos (DRS) de UV- vis también se puede identificar la formación de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ identificando la formación de la estructura de espinela superficial de estos aluminatos [63].



Se ha encontrado que la presencia de Ni, con una concentración de W menor, limita la formación de WO_3 [64], han señalado la existencia de especies diferentes de óxido de Ni. Los óxidos de Ni presentes son los de Ni (WO) y Ni (W-O-Al) y hay una fuerte interacción con la alúmina formando $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esta última forma se encuentra ya sea en la superficie como aluminatos de níquel $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o en las capas como Ni-Al, También reportaron que la temperatura de calcinación tiene una influencia sobre la naturaleza de formación de óxidos después de calcinar a $400\text{ }^\circ\text{C}$ [65].

En la TABLA 4 Ángulos de difracción y los planos cristalográficos de los soportes y catalizadores

TABLA 4. Ángulos de difracción de los catalizadores.

Ángulos de difracción		
Al_2O_3	NiO	Ni/ Al_2O_3
45.82 (400)	37.38 (111)	36.54 (311)
66.40 (440)	46.81 (200)	45.62 (400)
	65.66 (220)	66.7 (440)

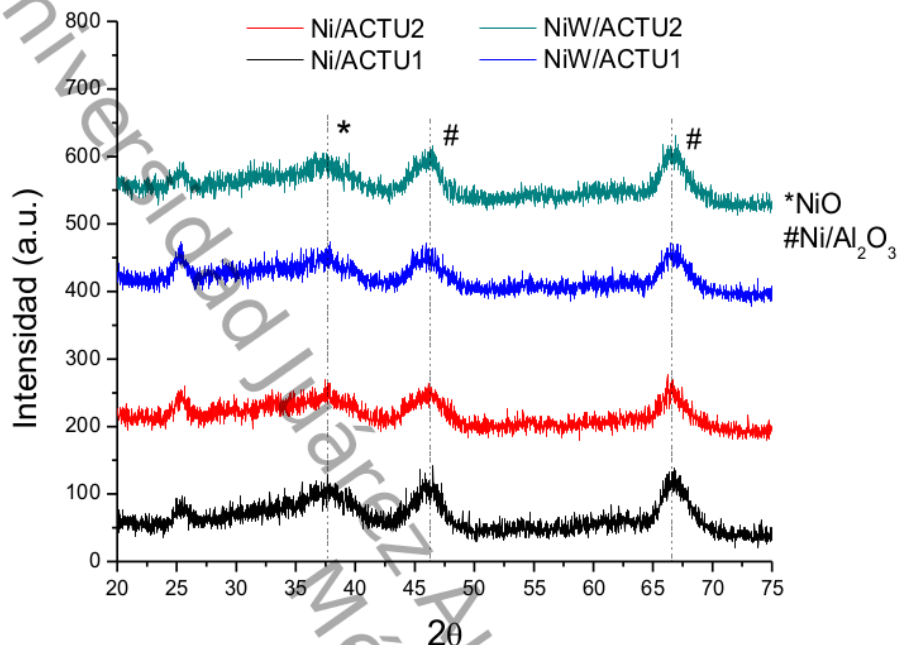


FIGURA 9 Patrones de DRX de los catalizadores monometálicos y bimetalicos por el método de ultrasonido.

La FIGURA 9 muestra los patrones de DRX de los catalizadores monometálicos y bimetalicos. El difractograma corresponde a materiales amorfos NiW/ACTU. Obtenidos por ultrasonido. Los patrones de difracción corresponden a la gamma alúmina, la fase anatasa del TiO₂. El pico en 37.65° indica la formación de cristallitos muy pequeños de NiO. El incremento de la intensidad de los picos en 46.44° y 66.75° se debe a la formación de aluminatos de níquel Ni/Al₂O₃, esto se confirma por Uv- Vis de reflectancia difusa de solidos (DRS) que muestra la formación de Ni/Al₂O₃ con una estructura tipo espinela. Las mediciones de Uv-Vis de DRS sugieren que el contenido de níquel no se impregno completamente.

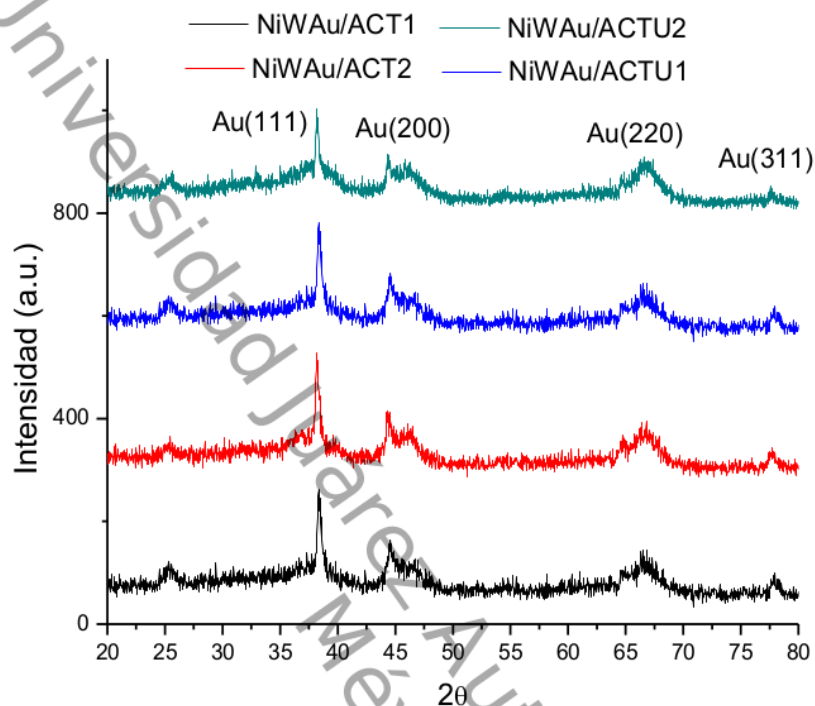


FIGURA 10 Patrones de DRX de los catalizadores NiWAu/ACT y NiWAu/ACTU por el método de la recarga.

La FIGURA 10 se muestran los patrones de difracción de Au, los picos 38.30° , 44.48° , 64.82° , 77.77° corresponden a los planos cristalográficos del oro en (111, 200, 220 y 311) estos planos cristalográficos están contenidos en la TABLA 5 [66]. Representando a una estructura cubica centrada en las caras FCC de las nanopartículas de oro en la superficie del soporte [67], el oro se deposita en una forma metálica debido a la reducción por el hidrógeno adsorbido en níquel. Ocurre un proceso de óxido-reducción que da origen a interacciones metal-metal.



TABLA 5 Ángulos de difracción de los catalizadores.

Ángulos de difracción
Au
38.30 (111)
44.48 (200)
64.82 (220)
77.77 (311)

El espectro de XRD además de proporcionarnos las fases cristalinas de los materiales nanoestructurados, también nos permite calcular el tamaño promedio del cristal usando la ecuación de Scherrer.

$$D_p = \frac{(K = 0.9)(\lambda = 1.54056 \text{ \AA})}{(\beta = FWHM)\cos(\theta = \text{ángulo de Difracción})}$$

β es la anchura del pico a mitad de la altura expresada en radianes $\beta = \sqrt{\beta^2 - \beta_{\text{equipo}}^2}$, K es la constante de Scherrer o factor de forma, λ es la longitud de onda de la radiación empleada para obtener el difractograma. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 6.



TABLA 6. Tamaño Promedio de Cristal.

Catalizadores	Tamaño Promedio de Cristal (nm)
NiWAu/ACT1	4.22
NiWAu/ACT2	4.01
NiWAu/ACTU1	3.82
NiWAu/ACTU2	5.37

En la TABLA 6 se muestra el tamaño promedio de los cristales de los catalizadores trimetálicos calculado mediante la ecuación de Scherrer. Se obtuvieron cristales de oro entre 4.01 y 5.37 nm, las nanopartículas de oro se depositan en el níquel debido al método utilizado de la recarga dando un efecto de retro-dispersión de los metales presentes en la superficie del soporte. En determinados procesos se requiere de nanopartículas de oro altamente activas con tamaños menores a 5 nm ^[23,30].



3.2. Áreas B.E.T. (Fisisorción de N₂)

En las TABLAS se muestran las propiedades texturales (área específica, diámetro de poro, volumen de poro) de los materiales y los efectos de los metales presentes por cada método de impregnación en los catalizadores.

TABLA 7. Propiedades estructurales y superficiales de los Catalizadores impregnados por el método de Vía Húmeda y Método de la recarga.

Catalizador	Área B.E.T. (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)
ACT1	381.86	12.8	1.80
ACT2	366.76	14.2	1.81
Ni/ACT1	232.71	5.46	0.44
Ni/ACT2	225.43	6.28	0.48
NiW/ACT1	217.17	5.44	0.41
NiW/ACT2	178.62	6.43	0.37
NiWAu/ACT1	219.89	5.45	0.41
NiWAu/ACT1	214.85	6.45	0.47

TABLA 8. Propiedades estructurales y superficiales de los Catalizadores impregnados por el método de ultrasonido y Método de la recarga.

Catalizador	Área B.E.T. (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)
ACT1	381.86	12.8	1.80
ACT2	366.76	14.2	1.81
Ni/ACTU1	262.63	8.24	0.77
Ni/ACTU2	277.30	7.32	0.72
NiW/ACTU1	214.43	6.87	0.52
NiW/ACTU2	232.88	7.90	0.78
NiWAu/ACTU1	289.69	6.63	0.71
NiWAu/ACTU2	280.15	7.80	0.75



En las TABLAS 7 y 8 se muestran las propiedades de los materiales como área superficial, diámetro de poro en (nm), volumen de poro (nm) ordenados desde el soporte hasta el catalizador trimetalico para mostrar los efectos producidos por la incorporación de los metales (Ni, W, Au) presentes en la superficie del catalizador. Los valores de las áreas superficiales de los soportes son de 381.86 y 366.76 m²/g, el tamaño de diámetro de poro entre 12.8 y 14.2 nm. Estos son característicos de un material mesoporoso. De acuerdo a la IUPAC el tamaño de los poros en los sólidos se divide en tres tipos: macroporoso (>50nm), mesoporoso (de 2-50nm) y microporoso (<2nm).

La adición al soporte de níquel al 5%, ocasiona la disminución del área específica entre 232.71 y 225.43 m²/g y los diámetros de poro disminuyen a de 14 a 5 nm. Este comportamiento se debe a que el níquel se deposita en la superficie del soporte generando cristales de NiO y aluminatos de níquel Ni-O-Al. Este efecto de disminución del área específica es similar a aquel observado con la incorporación del W, el cual ocupa sitios activos de átomos de níquel produciendo una sinterización sobre el Ni en la superficie y disminuyendo el área de 217 a 178 m²/g. Esto coincide con los resultados de T.P.D.-H₂ donde se observa que el tamaño del cristalito metálico aumenta y la superficie metálica expuesta disminuye debido al aglomeramiento de partículas.

En la TABLA 7 existe un efecto peculiar cuando el oro se impregna por el método de la recarga, el área específica aumenta en los catalizadores trimetalicos de 214 a 289 m²/g debido a que este método de la recarga o también llamado método redox origina que estos metales se re-dispersen teniendo más interacción entre los metales presentes en la superficie con el soporte y generando más sitios activos. Estos efectos de disminución y aumento de área específica también se observan en la TABLA 8 debido al método de síntesis de los catalizadores.



La adsorción física es una de las técnicas más importantes para determinar la estructura interna de los poros de un sólido (tamaño, forma y distribución de poros), también sirve para determinar la contribución que aporta el valor del área superficial total. Las formas de las isothermas dependen de la estructura porosa del sólido, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.

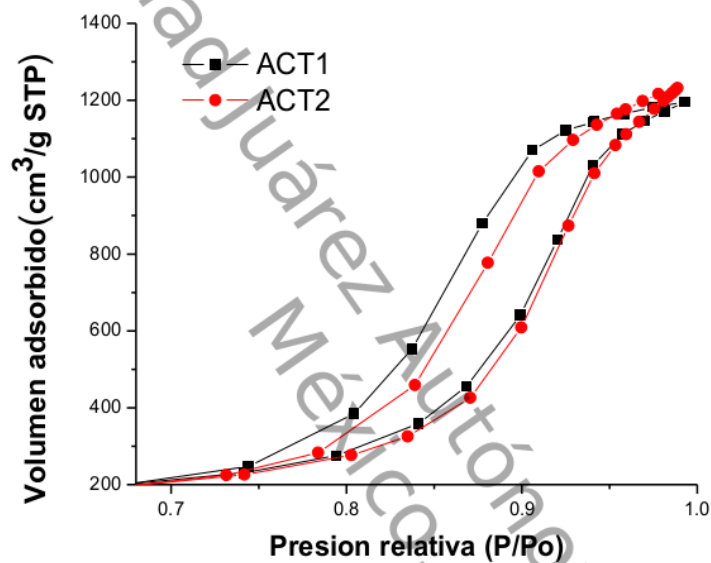


FIGURA 11 Isothermas de adsorción-desorción de los soportes calcinadas a 550°C.



En la FIGURA 11 se muestra la isoterma de adsorción del soporte que refleja una isoterma de tipo IV de acuerdo con la IUPAC que es característica de un material mesoporoso que va de 2 a 50 nm. También se muestra un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo en multicapas, se visualiza una histéresis tipo H1 característica de la geometría de los capilares de forma tubular abiertos en extremos y de capilares en forma de bote de tinta como se muestra en la FIGURA 12.



FIGURA 12 Diferentes tipos de poro en función de su conectividad.

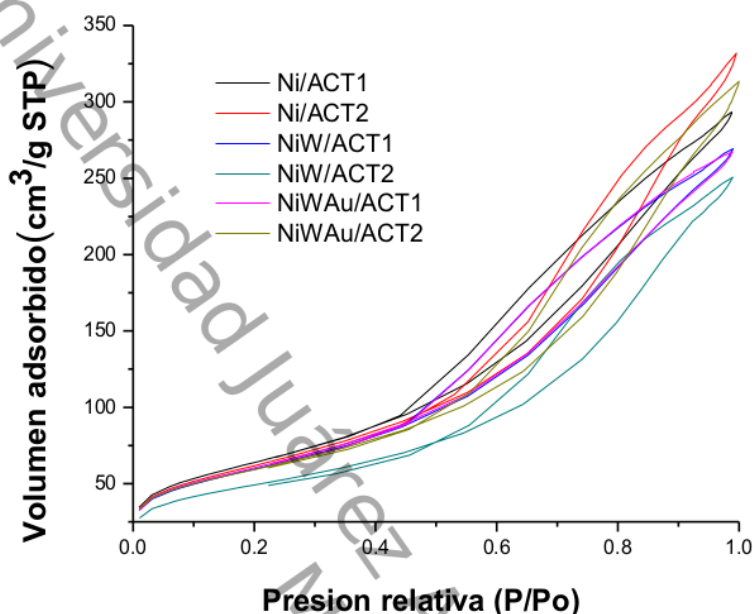


FIGURA 13 Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores mono, bi impregnados por vía húmeda y por el método de la recarga.

En la FIGURA 13 se pueden observar las Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores mono, bi-impregnados por vía húmeda y por el método de la recarga que presentan un rasgo distintivo de la isoterma tipo IV, su lazo de histéresis característico de los sólidos mesoporosos. Estas isotermas presentan un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo en multicapas, bajas presiones son cóncavas respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumentan linealmente y finalmente se vuelven convexas. Pueden ser interpretadas como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso es un fenómeno que aparece en el intervalo de las multicapas de las isotermas de adsorción y se asocia con la condensación capilar en la estructura de mesoporo, según la geometría del poro puede ocurrir que la condensación capilar se produzca



a una presión diferente a la que se produce la evaporación del poro, ocasionándose un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción.

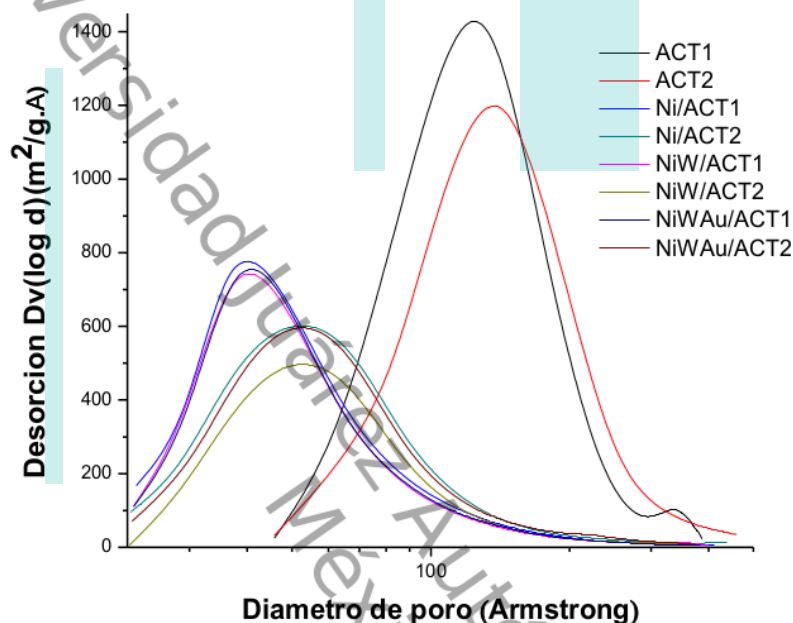


FIGURA 14 Distribución de poros de los catalizadores los materiales impregnados por vía húmeda y por el método de la recarga.

Existen otros factores menos frecuentes que también pueden provocar la histéresis, como: la aparición de estados metaestables en la fase líquida, cambio en el ángulo de contacto de las interfaces sólido-líquido-vapor, efecto de la tensión del líquido (tensile strength effect), rugosidad, deformación del sólido, etc.

Los lazos de histéresis para estos materiales son del tipo H1 los cuales son característicos de sólidos conformados con tamaño y forma uniformes. Esta se asocia habitualmente con materiales con poros capilares de forma tubular abiertos en extremos y de capilares en forma de bote de tinta.



En la FIGURA 14 se observa una gráfica de tipo monomodal en el soporte para ACT2. La distribución de tamaño de poros dominantes en el soporte con un diámetro promedio de poro de 12.8 nm con el tratamiento de calcinación de 550°C mostrando una gráfica Bimodal en el soporte ACT1 que describe 2 tipos de tamaños de poro de 34.8 nm pero dominan los tamaños de poro 14.2 nm, para los catalizadores mono, bi, y trimetalicos se generan una gráfica Monomodal y se mantiene intervalo de 5 a 6 nm en los diámetros de poro dominantes en el catalizador.

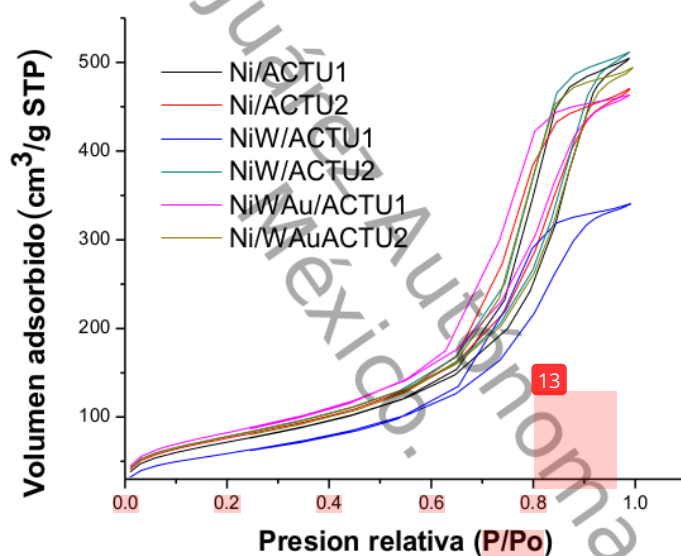


FIGURA 15 Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores mono, bi por el método de ultrasonido y trimetalicos por el método de la recarga.



En la FIGURA 15 se muestran las Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores método de ultrasonido y trimetalicos por el método de la recarga presentando una isoterma tipo IV que es representativa de los materiales mesoporosos teniendo un ciclo de histéresis de tipo H1, la de tipo para materiales H1 corresponde a materiales con poros tubulares o empaquetamientos de esferas uniformes, dispuestos de forma regular y que, por tanto, muestran una distribución de tamaños de mesoporos así como también de esferas uniformes y de cuello de botella.

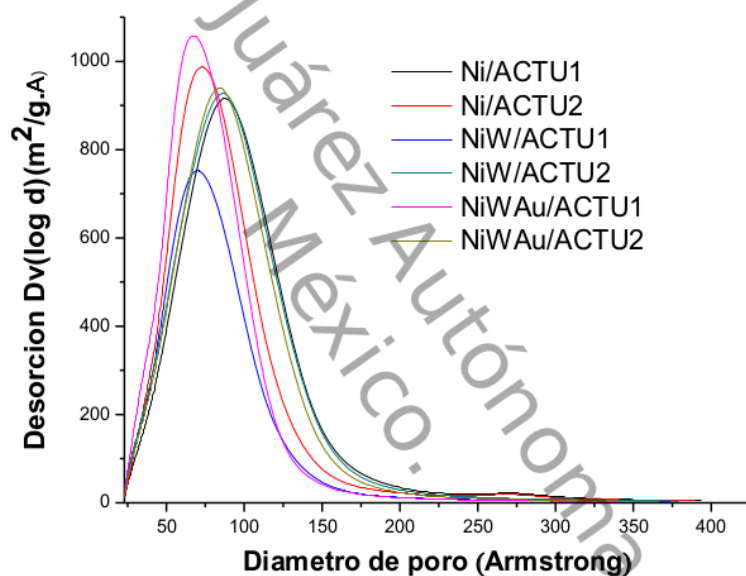


FIGURA 16 Distribución de poros de los catalizadores los materiales impregnados por ultrasonido y por el método de la recarga.

En la FIGURA 16 se observa una gráfica de tipo Mono modal para la distribución de tamaño de poros dominantes en los catalizadores mono, bi, trimetalicos con un diámetro promedio de poro que van de 6 a 8 nm, dominantes en los catalizadores trimetalicos



3.3. UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos DRS

A continuación se muestran los resultados UV-Vis de DRS de la región de 200 nm a 800 nm para determinar los plasmones característicos de resonancia superficial de los metales presente en el catalizador.

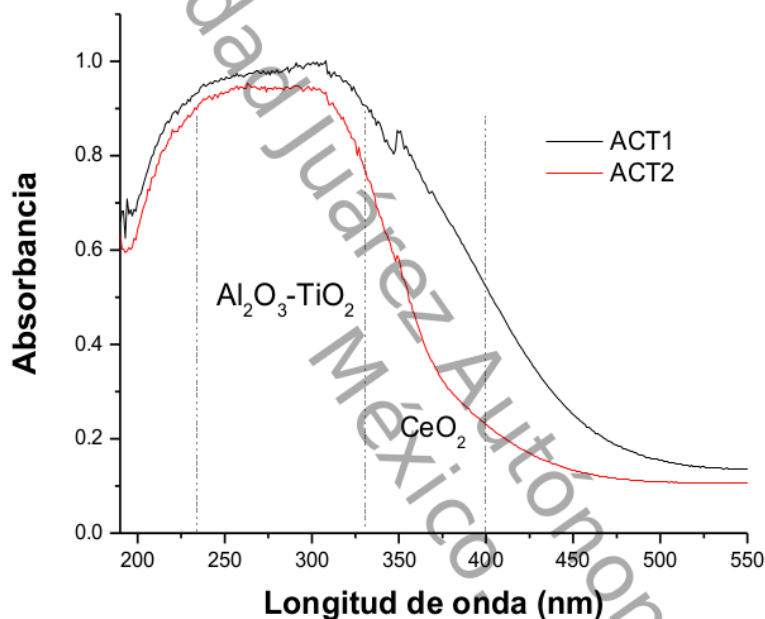


FIGURA 17 UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos DRS de los soportes.

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis se conoce por ser una prueba muy sensible para la identificación de iones metálicos. En la FIGURA 17 se observa que la alúmina presenta bandas entre 200-400 nm. El TiO_2 presenta bandas entre 210-430 nm. En el sistema modificado se relaciona una sinergia entre estos mostrando bandas de absorción entre 225-325 nm con máximos en 250 nm y 315 nm, esto concuerda con la literatura [68]. En el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se puede ver claramente el efecto del TiO_2 sobre Al_2O_3 . Las bandas de TiO_2 están relacionadas con la transferencia de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, esto corresponde a la excitación de electrones



desde la banda de valencia a la de conducción. De esta manera en el sistema de Al_2O_3 se ve modificada su energía de brecha por el efecto semiconductor de TiO_2 [68].

La presencia del CeO_2 cristalino absorbe fuertemente en la región UV cercana a 400 nm [69]. Solo se observó la presencia de bandas de absorción en longitudes de onda inferiores a 350 nm y esto indica la existencia de cristalitos finos, no detectable por XRD [70].

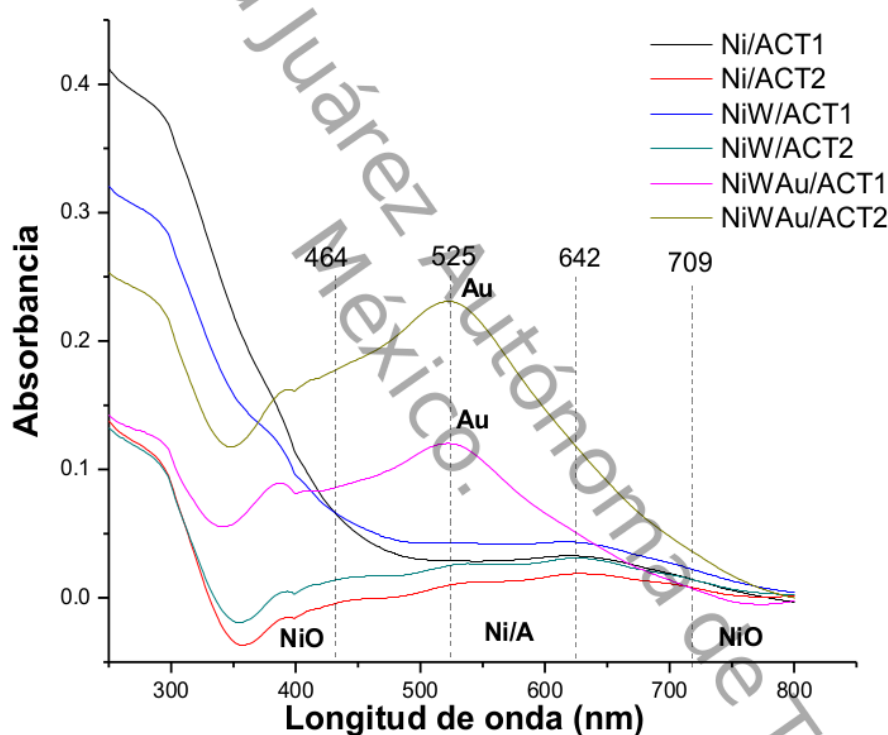


FIGURA 18 UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos DRS de los catalizadores por el método de vía húmeda.

En la FIGURA 18 se muestran los espectros de Uv-Vis –DRS de los catalizadores Ni y NiW impregnados en los soportes modificados de Al_2O_3 - CeO_2 - TiO_2 calcinados a 400 °C, los espectros de los catalizadores están sobrepuestos ya que presentan bandas similares.



Las bandas a 526 y 634 nm están asignadas a Ni^{2+} en los sitios tetraédricos [71]. Los estudios de DRS sugieren la formación de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ superficial a través de las bandas en 598 y 636 nm. Los picos a 462 y 710 nm son característicos de la formación de cristalitos de NiO . La banda a 710 nm se asocia a la simetría de Ni^{2+} octaédrica y esta se presenta con poca intensidad [72], estas interacciones de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la formación de cristales NiO también se aprecian en DRX.

La banda de absorción de 300 a 350 nm corresponde a especies de W^{6+} e interacciones de Ni-W -soporte. Por un lado, el Ni y W pueden formar cúmulos de óxido de NiWO_4 en sus fases alfa y beta. En la fase alfa, el W está en coordinación tetraédrica y en la fase beta está en coordinación octaédrica [73]. Estos resultados sugieren que los catalizadores exhiben las mejores especies precursoras de Ni , ya que las especies de Ni^{2+} octaédricas se reducen y por lo tanto son susceptibles de desarrollar los sitios activos [74].

Aunque la posición de la banda de Au en estado metálico es generalmente aceptada entre 500-600 nm (banda del plasmón), la posición de bandas de las especies de Au se encuentra indefinida, sin embargo se ha reportado que debido a su afinidad electrónica se explica el estado de oxidación que los cationes de Au^+ exhiben una banda de absorción alrededor de los 240 nm, mientras que pequeños cúmulos o clúster tales como él $(\text{Au})_n^{\delta+}$ exhibe una banda alrededor de los 390 nm [75]. Se muestra una banda en 525 nm que es típica del plasmón de Au debido a pequeñas partículas de Au metálico en los catalizadores trimetalicos lo que confirma la presencia de Au^0 el tipo de banda de absorción es debido a la carga parcialmente de nanopartículas de oro, Un pico más agudo en RDX / UV-Vis implica mayor tamaño de partículas de Au [76].

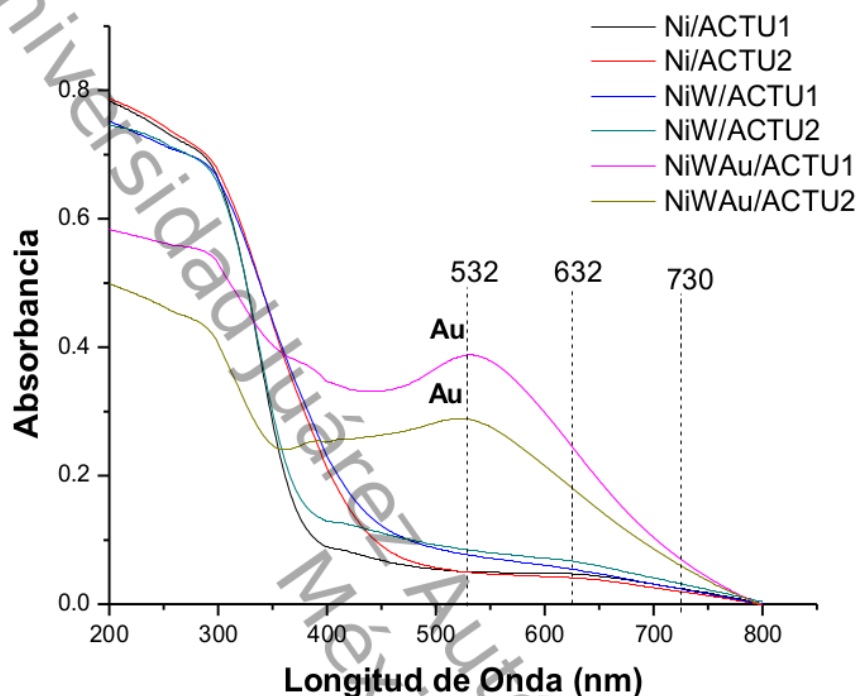


FIGURA 19 UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos DRS de los catalizadores sintetizados por el método ultrasonido.

En la FIGURA 19 se observa la banda de absorción entre 300-350 nm que corresponde a especies de W^{6+} . En estos espectros los catalizadores impregnados por el método de ultrasonido muestran una absorción entre 580-732 nm formando pocos cristales de NiO. En los catalizadores sintetizados por el método de vía húmeda no se observa la banda a 650 nm que representa la interacción de Ni/Al_2O_3 esto podría deberse a la pérdida de Ni en el proceso de impregnación donde se buscaba un catalizador con 5% y solo alcanzo una concentración de 1.79% de Ni. Este fenómeno disminuyó el número de especies de aluminato de Ni. En la FIGURA 18 también se muestran los catalizadores con 2.5% de Au sintetizados por el método de recarga. El pico en 525 nm se debe al plasmón característico del oro.



3.4. Microscopia electrónica de Barrido (S.E.M.-E.D.S.)

3.4.1. Análisis cuantitativo y cualitativo de los catalizadores impregnados por vía húmeda.

Las micrograffas de la FIGURA 20 tomadas por el detector de electrones retro dispersados B.E.S. (Backscattered electrons) muestran la distribución de los diferentes elementos presentes en el catalizador NiW/ACT1. El color rojo representa el aluminio (Al) en el material, el color verde al titanio (Ti) y el azul al cerio (Ce). En estas se observa la distribución de los elementos que forman la red cristalina del soporte ACT1, la uniformidad del sistema del óxido mixto se alcanzó con el método Sol-Gel.

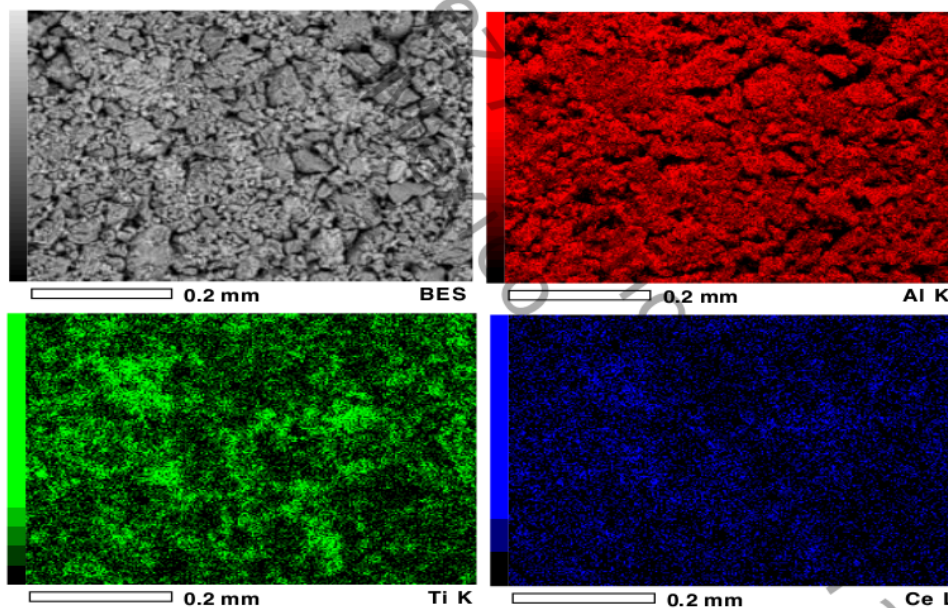


FIGURA 20 Mapeo químico elemental del soporte ACT1 sintetizados por el método sol-gel calcinado a 550 ° C.

En el mapeo químico de la FIGURA 21 se muestra la interacción de los metales Al, Ti y Ce después de la formación del soporte de óxido mixto ACT. Las manchas claras representan la interacción de los metales al formar la red cristalina y se



aprecian interacciones de los metales fuera de la red, probablemente debido a la formación de especies aisladas de NiO.

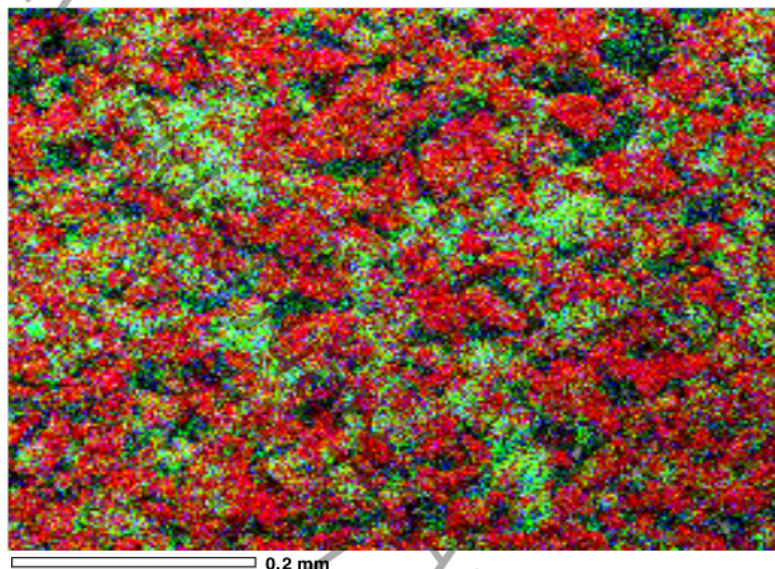


FIGURA 21 Mapeo químico obtenido por S.E.M del soporte ACT1 sintetizado por el método sol-gel calcinados a 550 °C.

En la FIGURA 22 se muestra la dispersión de los metales en la superficie del catalizador, se muestra de color rojo el níquel (Ni) que tiene una buena dispersión en el catalizador, de color verde el tungsteno (W) que muestra una dispersión adecuada de la fase activa sin embargo se ven tonalidades más altas esto se debe al poco aglomeramiento de partículas de W. Esto también explica la disminución de superficie metálica expuesta en TPD- H₂ cuando se impregna el tungsteno en el material.

En la FIGURA 23 se muestra la interacción de las fases activas. La micrografía sugiere la formación de cristales de NiO en la superficie del material, también la formación de aluminatos de níquel con el soporte (Ni/Al₂O₃). La incorporación del tungsteno por el método de impregnación vía húmeda en la superficie del soporte origina la disminución de la superficie metálica expuesta en el catalizador.



El espectro de E.D.S. de la FIGURA 24 muestra un análisis cualitativo de los metales presentes en la muestra NiW/ACT1. Los espectros de energía de rayos X emitidos cuando un haz de electrones de 20 KeV incide sobre el catalizador, en este espectro, se identifican los picos de aluminio cerio y titanio del soporte. Obtenemos información acerca de los elementos la superficie como Ni y W del catalizador por medio de los análisis cuantitativo en la muestra NiW/ACT1. La carga teórica de los metales depositada en el sistema es níquel 5% en peso y tungsteno 2.5% en peso esto es corroborado por E.D.S.

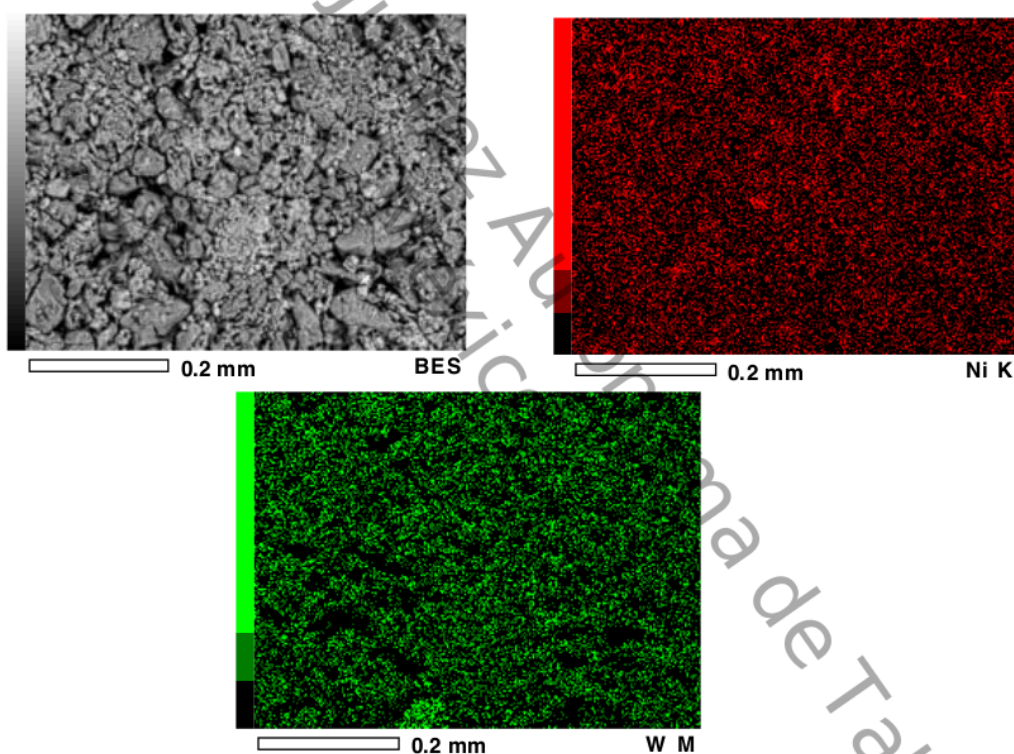


FIGURA 22 Mapeo químico elemental del soporte NiW/ACT1 calcinado a 400 °C,

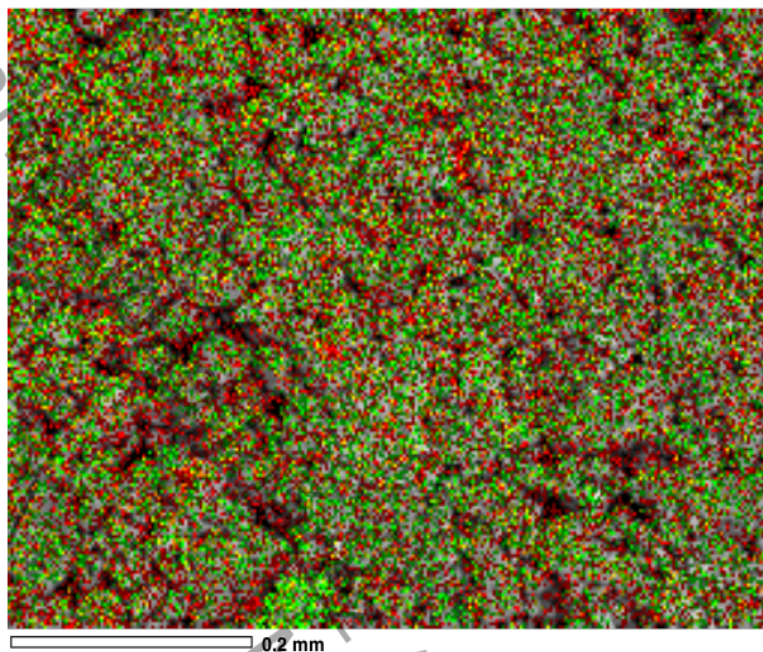


FIGURA 23 Interacción elemental del catalizador NiW/ACT1 calcinados a 400°C.

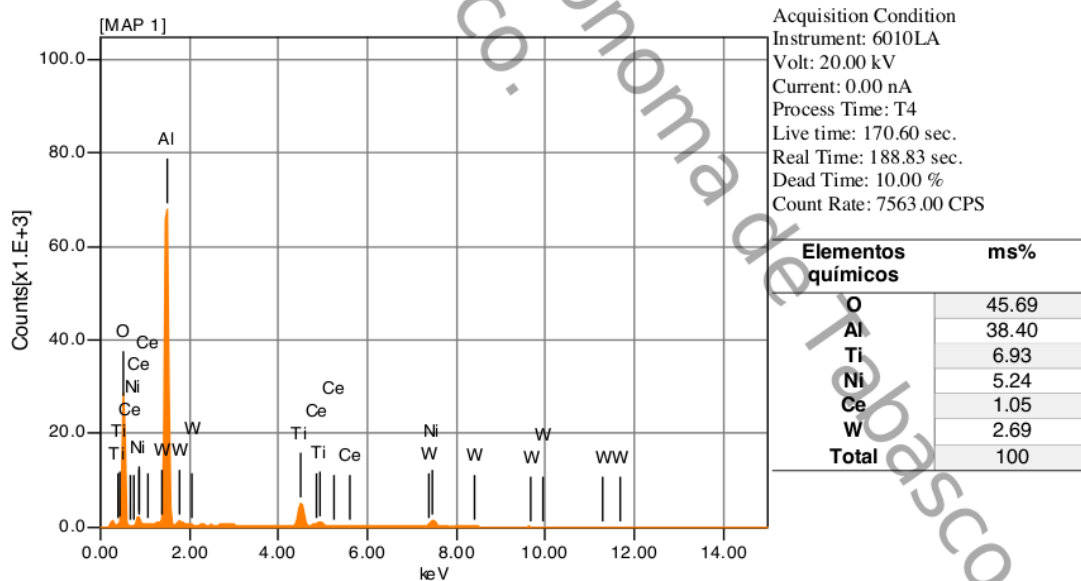


FIGURA 24 Espectro de EDS del catalizador NiW/ACT1 calcinados a 400 °C.



3.4.2. Análisis cuantitativo y cualitativo de los catalizadores impregnados por ultrasonido

En la FIGURA 25 se muestra la distribución de los diferentes elementos presentes en el catalizador NiW/ACTU1. La imagen gris es una micrografía morfológica del material tomada por el detector de electrones retro dispersados BES. El mapeo químico elemental del catalizador es representado por el color rojo corresponden al níquel (Ni) en el material, el color verde al tungsteno (W). Las micrografías muestran alta dispersión de las fases activas sobre la superficie del soporte.

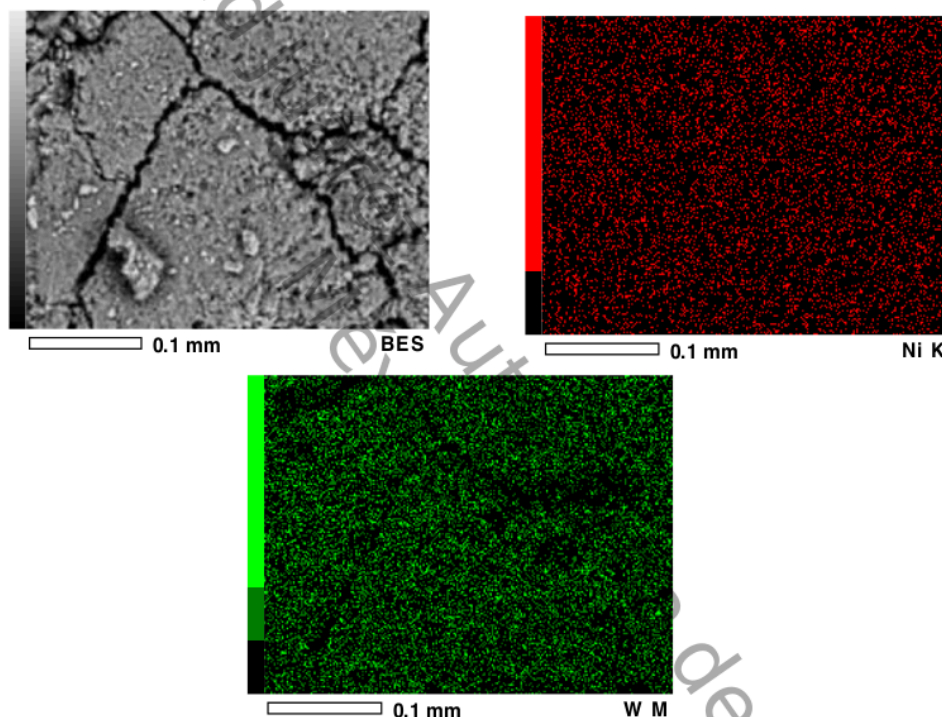


FIGURA 25 Mapeo Químico elemental del catalizador NiW/ACTU1 sintetizado por el método de impregnación de ultrasonido y calcinado a 400°C.



La micrografía de la FIGURA 26 muestra la interacción de las fases activas y como se encuentran distribuidas en la superficie del soporte después de su impregnación en un reactor de ultrasonido. Por este método se obtiene menor cantidad de Ni proveniente de NiO y de aluminatos Ni-O-Al.

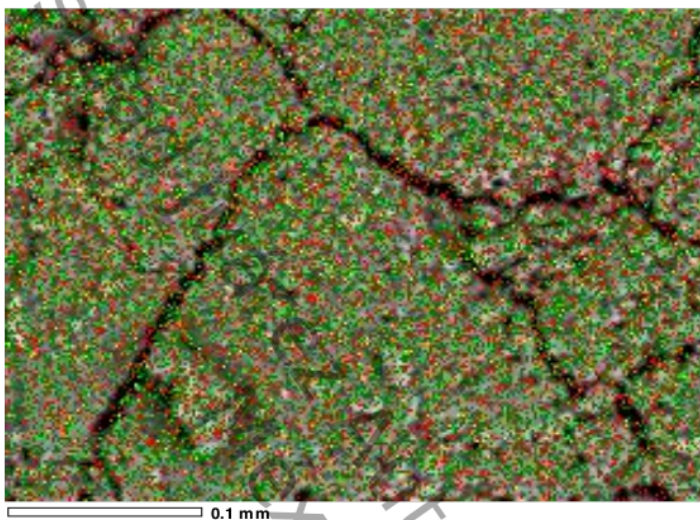


Figura 26 Interacción elemental del catalizador NiW/ACTU1 calcinado a 400°C.

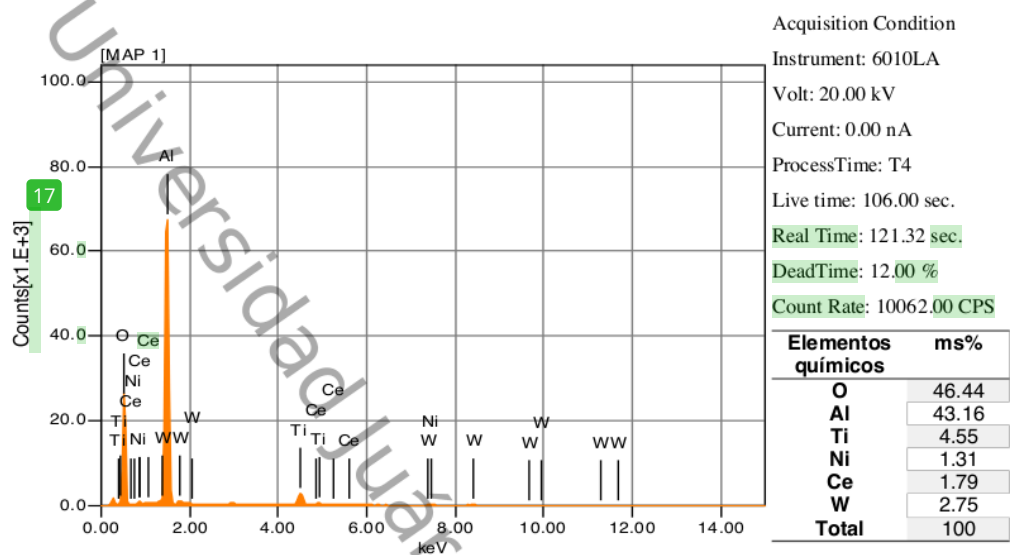


FIGURA 27 . Espectro de EDS del catalizador NiW/ACTU1 calcinado a 400 °C.

En la FIGURA 27 se muestra un análisis cualitativo de los metales presentes en la muestra NiW/ACTU1. Las figuras anteriores muestran los espectros de energía de rayos X emitidos cuando un haz de electrones de 20 KeV incide sobre el catalizador. En este espectro se identifican los picos de los metales presentes en el soporte y además los elementos pertenecientes a la superficie del soporte níquel y tungsteno.

En la muestra NiW/ACTU1 la carga teórica de los metales depositada en el sistema es níquel al 5% en peso y tungsteno al 2.5% en peso. Sin embargo, los resultados de EDS indican que la concentración de níquel disminuye, esto debido a que en el proceso de impregnación por el método de ultrasonido se pierde durante el secado parte de precursor metálico de níquel



3.4.3. Análisis cuantitativo y cualitativo de los catalizadores de NiWAu/ACT1 impregnados por el método de la recarga.

En la FIGURA 28 se muestra la distribución de los diferentes elementos presentes en el catalizador NiWAu/ACT1, el color rojo representa el Níquel (Ni), el azul representa al Oro (Au), el tungsteno no se detectó en el análisis, esto se deba a la retrodispersión del oro, se observa que el precursor de Ni tiene una mejor dispersión en el material comparado con la FIGURA 22 donde se observa la dispersión de Au sobre el Ni obteniendo mayor concentración en algunas regiones de la superficie.

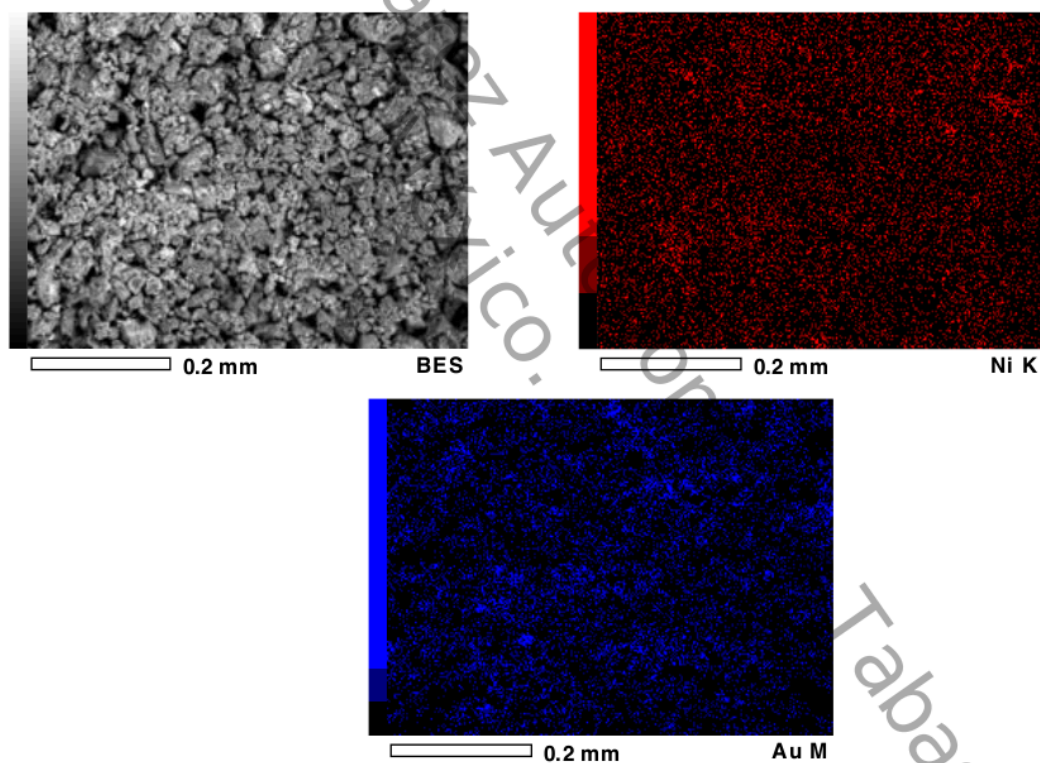


FIGURA 28 Mapeo químico elemental del catalizador NiWAu/ACT1 impregnado por el método de la recarga.



En este mapeo elemental de la FIGURA 29 de Ni y Au se muestra la interacción entre estos metales, que coinciden con los resultados de DRX de la FIGURA 10, que el oro se está depositando sobre el Ni o alrededor de este metal, ya que el método de recarga redispersa los metales presentes en la superficie del catalizador debido a este fenómeno se mejora el %D metálica obtenidas en T.P.D-H₂ para tener mejor contacto con la molécula de dibenzotiofeno (DBT) a hidrodesulfurar.

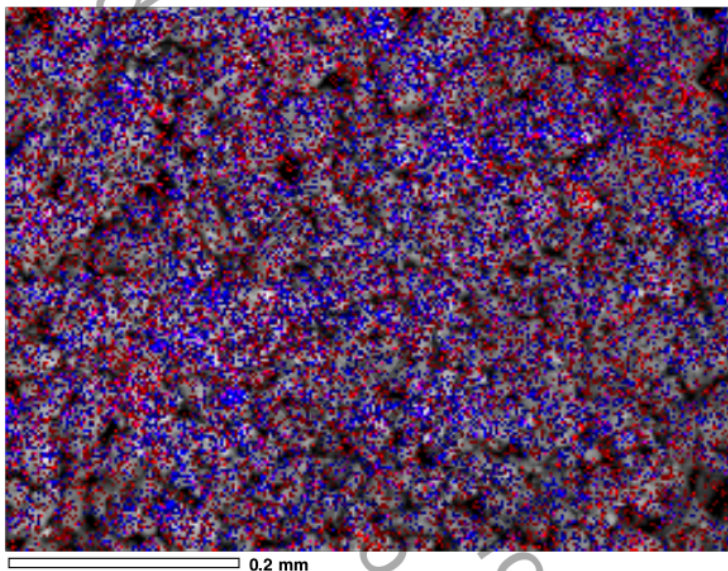


FIGURA 29 Interacción elemental del catalizador NiWAu/ACT1 de oro al 2.5% de Au.

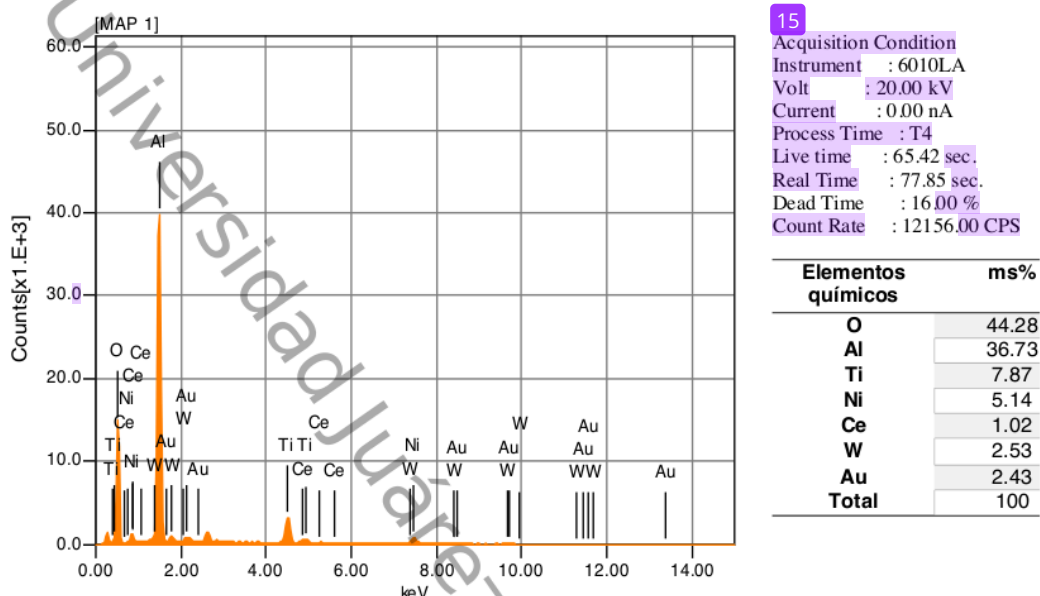


FIGURA 30 Espectro de EDS del catalizador NiWAu/ACT1 al 5% de Au.

El espectro de la FIGURA 30 se muestra un análisis cualitativo de los metales presentes en la muestra NiWAu/ACTU1. Las FIGURAS anteriores, muestran los espectros de energía de rayos X emitidos cuando un haz de electrones de 20 KeV incide sobre el catalizador, en este espectro, se identifican los picos de los metales presentes en el soporte y además de los elementos ubicados en la superficie del soporte como níquel, tungsteno y oro.

Los resultados muestran la concentración teórica de los precursores metálicos presentes en la superficie del catalizador de Ni, W y Au coincide con los resultados obtenidos por EDS.



3.4.4. Análisis cuantitativo y cualitativo de los catalizadores de NiWAu/ACTU1 impregnados por el método de la recarga.

En la FIGURA 31 se observa la distribución de los diferentes elementos presentes en el catalizador NiWAu/ACTU1, se muestra una micrografía morfológica del material con el detector BES, representando la dispersión con el rojo al Níquel (Ni), el azul representa al Oro (Au) y el tungsteno no se detectó en el análisis, se observa una mejor dispersión de Ni y el Au en el catalizador.

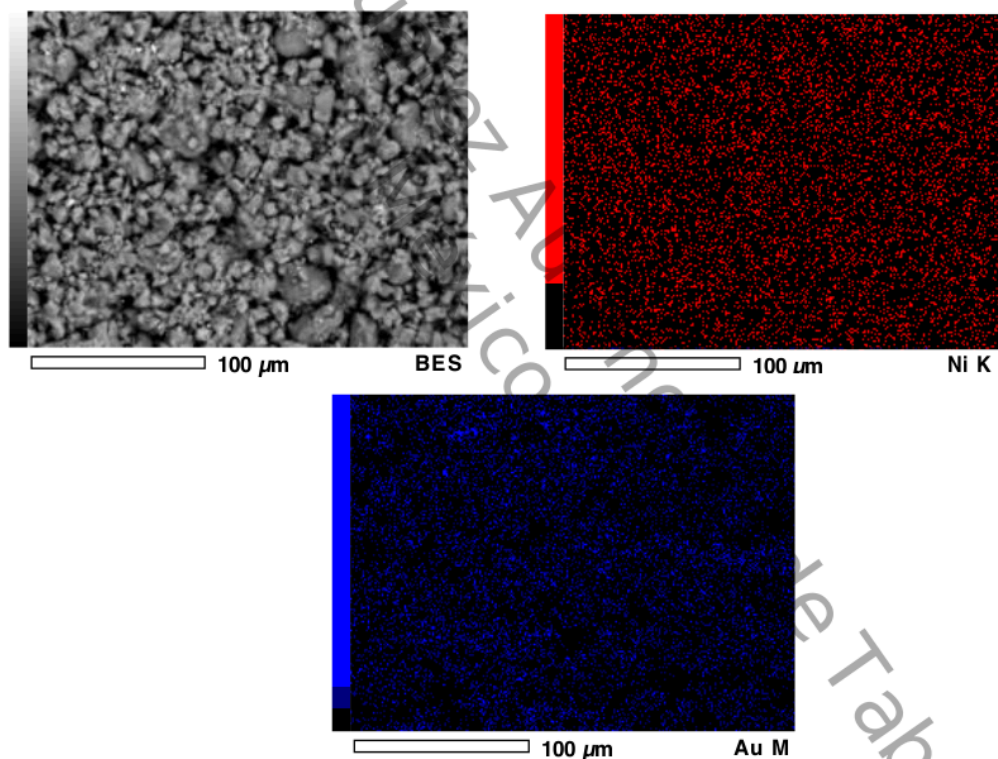


FIGURA 31 Mapeo químico elemental del catalizador NiWAu/ACTU1 impregnado por el método de la recarga.



La micrografía de la FIGURA 32 se observa una alta dispersión del oro y níquel. Ambos metales se distribuyen sobre la superficie del soporte debido al efecto de retro dispersión que brinda el método de la recarga sobre los precursores metálicos. Estos resultados confirman lo obtenido por T.P.D.-H₂ aumentando así la superficie metálica expuesta del catalizador.

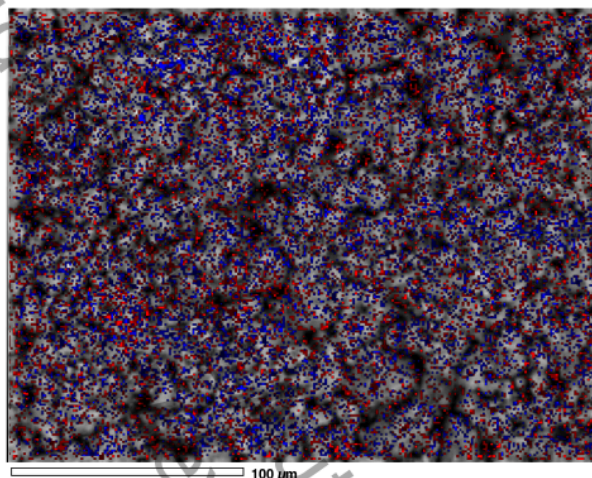


FIGURA 32 Interacción elemental del catalizador NiWAu/ACTU1.

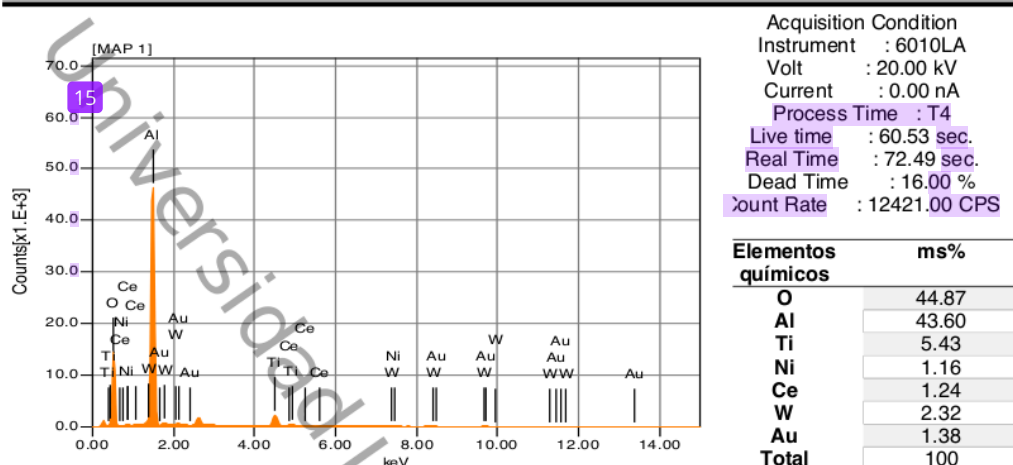


FIGURA 33 Espectro de EDS del catalizador NiWAu/ACTU1.

Los resultados de la FIGURA 33 muestran la concentración teórica de los precursores metálicos presentes en la superficie del catalizador de Ni y W coincide con los resultados obtenidos por EDS. En el caso del contenido Au se impregnó 1.38% esto debido a la cantidad baja del níquel impregnada, ya que se observa interacción de los sitios del Ni con el oro en la superficie, esta interacción de Ni-Au se pueden observar en los difractogramas de DRX que el oro se deposita alrededor o sobre el níquel.

La micrografía de la FIGURA 34 tenemos una imagen morfológica con el detector BES de SEM del catalizador NiWAu/ACTU1, se observan tamaños de cristales en la superficie del catalizador, estos indican la formación de cristales de NiO como se cómo se describen en las FIGURA 8 de DRX y la FIGURA 18 de Uv-Vis de DRS. El Ni puede depositar en los sitios tetraédricos y octaédricos de la alúmina en su estructura produciendo la formación microcristalinas y aluminatos de níquel. Las especies de W estuvieron fuertemente ancladas sobre el soporte, existe más interacción con los sitios ácidos de la alúmina manteniendo su concentración de 2.5% de W esto se puede observar en el análisis cualitativo elemental. Las especies de WO_x fueron reducibles (W⁶⁺) como se muestran en las bandas de absorción 300



3.5. Desorción a temperatura programada T.P.D. de H_2

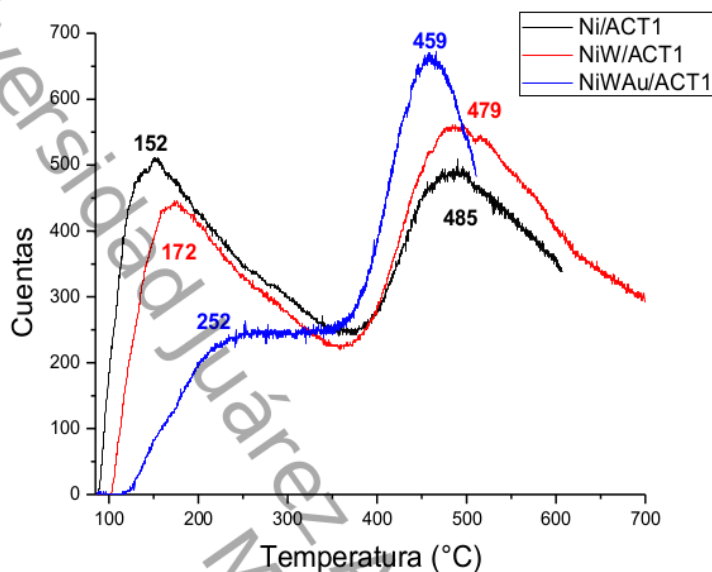


FIGURA 35 Termogramas de los catalizadores trimetalicos NiWAu/ACT1.

Los termogramas de T.P.D. - H_2 se obtuvieron empleando 200 mg de catalizador y, siguiendo la desorción de hidrógeno de los catalizadores sintetizados por los métodos de impregnación vía húmeda, ultrasonido y método de la recarga.

La accesibilidad de los catalizadores de níquel, tungsteno y oro se determinó a partir del área de los termogramas del T.P.D. de H_2 , asumiendo una estequiometría $H/Ni=1$, $H/W=1$ y $H/Au=1$. Estos termogramas de T.P.D. muestran los picos originados por la desorción de hidrógeno. El área bajo la curva de la FIGURA 35 representa los moles desorbidos de Hidrógeno del material y por consiguiente cada pico representa una temperatura de desorción. A partir de estos datos se determinó la accesibilidad metálica y el tamaño de cristal presentes en el catalizador, los valores se muestran en la TABLA 9.



TABLA 9 Dispersión total $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$, tamaños del cristalito metálico de los catalizadores por el método vía húmeda determinados por T.P.D. de H_2

Muestra	Área BET (m^2/g)	Tamaño Promedio de Cristal (nm) Au	CTH: ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)	CH: T.P.D.- H_2 (H/M=1 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)	% D (H/M)	TCM (nm)
Ni/ACT1	232.71	-	0.8519	0.595	69.84	1.47
Ni/ACT2	225.43	-	0.8519	0.633	74.30	1.38
NiW/ACT1	217.17	-	2.474	0.647	26.14	3.32
NiW/ACT2	178.62	-	2.474	0.55	22.22	3.91
NiWAu/ACT1	219.89	4.22	0.9909	0.459	46.31	1.83
NiWAu/ACT2	214.85	4.01	0.9909	0.494	49.85	1.70

TCM: Tamaño Promedio de Cristalito Metálico **CTH:** Consumo teórico de hidrógeno.

CH: Consumo de hidrógeno obtenido del TPD

%D: Porcentaje de dispersión metálica

En la FIGURA 35 podemos observar el efecto de desorción de H_2 para cada uno de los metales presentes en el catalizador NiWAu/ACT1. Para el termograma que está representada con la línea negra podemos observar los pocos representativos del níquel, que existe una desorción máxima de 550 y a una temperatura de 152 °C, conforme avanza el análisis de T.P.D.- H_2 observamos que a mayor temperatura la desorción disminuye generando un 69.84 % de accesibilidad metálica y un tamaño de cristal 1.47 nm. El termograma que representa la línea roja representa NiW/ACT1 una desorción máxima 440 y a una temperatura de 172 °C la cantidad de hidrógeno de desorción aumenta con la temperatura y la accesibilidad metálica disminuye esto se debe a la interacción de Ni-W, en la tabla 9 tenemos los datos necesarios y podemos relacionar esta disminución de %D con las áreas BET obtenidas también se observa una disminución de área específica considerando que el W se deposita en los sitios del soporte aumentando así el tamaño de partícula del cristal.



El termograma de color azul representa al oro en el catalizador trimetalicos NiWAu/ACT1, aquí podemos observar que hay una disminución del pico de la interacción de los metales aproximadamente en 200 y a una temperatura de 252°C, continuando con el aumento de temperatura aumenta la desorción de hidrogeno esto lo podemos atribuir al Au en el catalizador, la accesibilidad metálica %D aumenta y el tamaño de partícula disminuye podemos relacionar los datos de áreas BET y podemos considerar el aumento de área debido al método de impregnación por el método de la recarga por medio de una retro dispersión metálica en la superficie del soporte.

El tamaño de cristal obtenida en DRX corresponde a un cristal másico que tiene contenido cristales de NiO, interacción con el Ni-W y sobre el precursor de Ni se deposita el oro de 4.22 y 4.01 nm, el tamaño del cristal metálico obtenido en T.P.D.-H₂ es menor debido a que el pico de desorción de hidrogeno corresponde al Au por que como se muestra en DRX el oro está depositada en la parte superior del Ni obteniendo TCM 1.83 y 1.70 nm, a continuación en FIGURA 36 se representa las interacciones de los metales presentes en la superficie del catalizador y también en la impregnación del Au sobre los cristales de NiO que se forman.

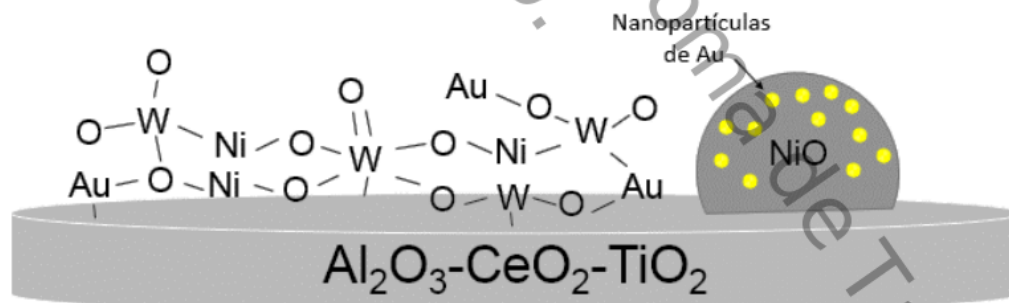


FIGURA 36 Distribución de especies de los catalizadores NiWAu/ACT1.



En los termogramas de la FIGURA 37 se muestran efectos similares a aquellos de los termogramas de la FIGURA 35 debido a que es un soporte distinto con los mismos metales impregnados. El catalizador NiW/Au/ACT2 presenta alta accesibilidad metálica y TCM. Debido a la secuencia de impregnación de los metales la accesibilidad metálica disminuye.

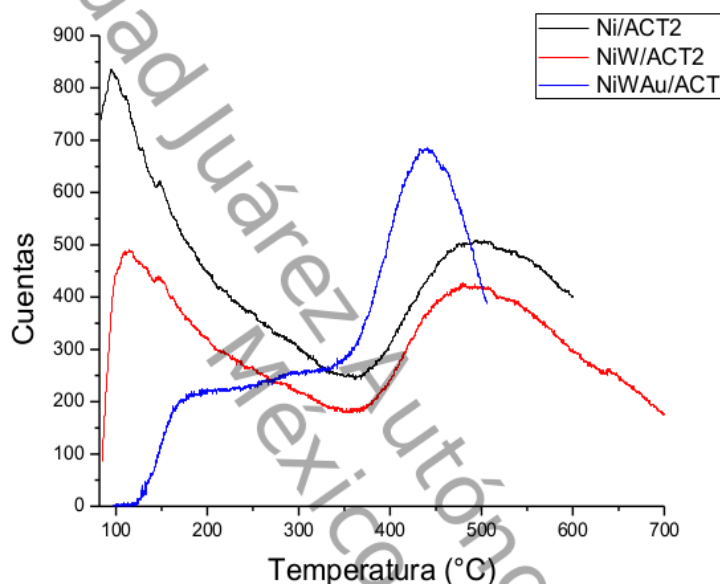


FIGURA 37 Termogramas de los catalizadores trimetalicos NiW/Au/ACT1.

En la TABLA 10 se muestran los resultados obtenidos por T.P.D.-H₂. Los valores para el catalizador de Ni muestran que al impregnar W el porcentaje de dispersión disminuye, esto debido a que la interacción Ni-W disminuye la desorción de hidrogeno para los catalizadores preparados por el método de ultrasonido y aumenta con la impregnación del oro, esto se debe al método de depósito del Au que brinda ese efecto mencionado de retrodispersión.



Tabla 10 Dispersión total $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$, tamaños del cristalito metálico de los catalizadores por el método de ultrasonido por T.P.D. de H_2

Muestra	Área BET (m^2/g)	Tamaño Promedio de Cristal (nm) de Au	CTH: ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)	CH: T.P.D.- H_2 ($\text{M}/\text{H}_2=1$ $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)	% D (H/M)	TCM (nm)
Ni/ACTU1	262.63	-	0.8519	0.466	54.69	1.88
Ni/ACTU2	277.30	-	0.8519	0.472	55.40	1.86
NiW/ACTU1	214.43	-	2.474	0.398	16.08	5.40
NiW/ACTU2	232.88	-	2.474	0.512	20.68	4.20
NiWAu/ACTU1	289.69	3.82	0.9909	0.327	32.99	2.57
NiWAu/ACTU2	280.15	5.37	0.9909	0.409	41.27	2.05

TCM: Tamaño Promedio de Cristalito Metálico.

CTH: Consumo teórico de hidrógeno.

CH: Consumo de hidrógeno obtenido del T.P.D.

%D: Porcentaje de dispersión metálica.

Las FIGURAS 38 y 39 muestran los termogramas de los catalizadores mono, bi, obtenidos por el método de ultrasonido y el catalizador trimetalicos obtenido por el método de la recarga, muestran patrones similares de aumento de dispersión metálica causado por el método de la recarga obteniendo tamaños de partículas menores a 5 nm calculados por la desorción de hidrogeno del método de T.P.D.- H_2 .

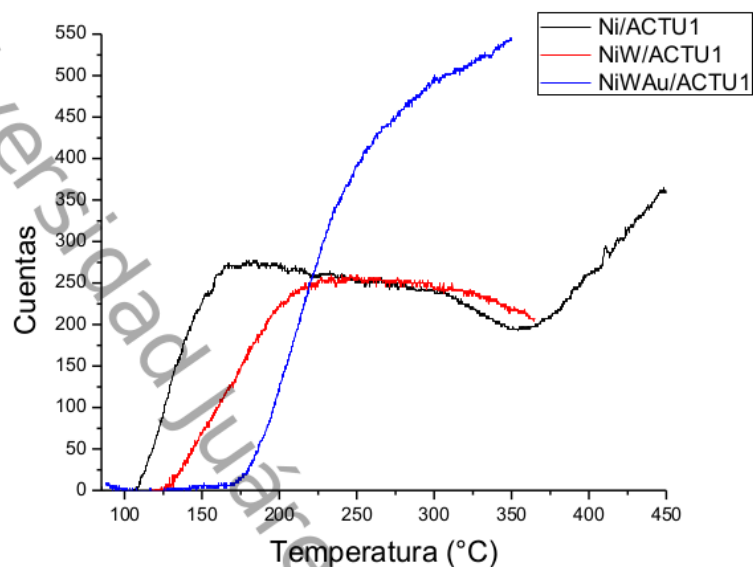


FIGURA 38 Termogramas de los catalizadores trimetalicos NiWAu/ACTU1

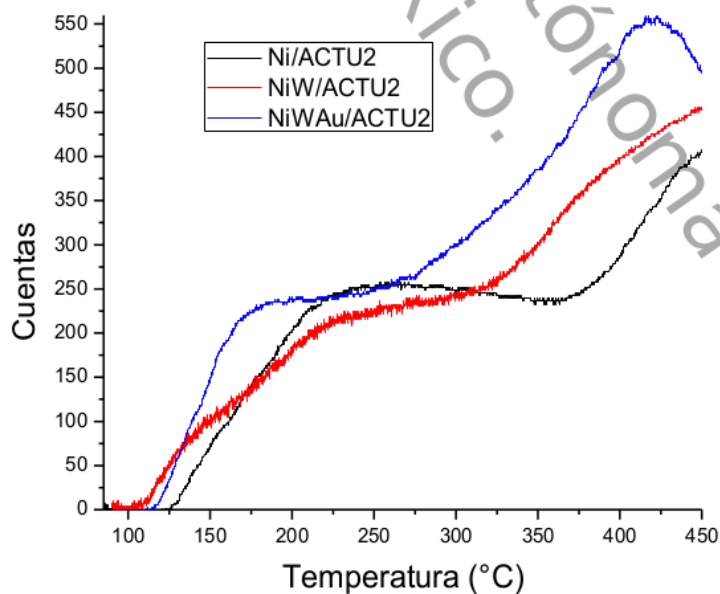


FIGURA 39 Termogramas de los catalizadores trimetalicos NiWAu/ACTU2



CONCLUSIONES

Correlacionando los resultados de caracterización de los catalizadores podemos ver los efectos que brindan los métodos de impregnación (métodos vía húmeda, ultrasonido) de los metales Ni, W.

Los resultados muestran que los catalizadores con alto contenido de Al_2O_3 en el soporte, presentaron iones de Ni^{2+} en coordinación octaédrica distorsionada (Uv-vis), lo cual indica una mayor interacción con las especies de W^{6+} y por lo tanto una mayor dispersión de especies WO_x debido a interacciones metal-soporte en Ni/ACT.

El contenido de Au en el catalizador depende de la concentración previamente depositada de Níquel. El depósito de Au está entonces limitado por la cantidad del reductor preabsorbido.

Los resultados de Fisisorción de nitrógeno muestran que se obtienen altas áreas específicas y que el área se incrementa después de la adición de Au, este comportamiento se debe a que el método de la recarga re-dispersa los metales presentes en el catalizador, permitiendo la migración de átomos de Ni y W aumentando la dispersión y accesibilidad metálicas. Esto coincide con la accesibilidad metálica obtenida por T.P.D.- H_2 que muestra valores alrededor de 1.70 nm que corresponden a nanopartículas de oro y nanopartículas metálicas obtenidas por el método de la recarga.

Los resultados obtenidos con el método de la recarga muestran nanoestructuras o nanopartículas de oro <5nm en los catalizadores NiWAu/ACT soportados en óxidos mixtos, debido a que este método proporciona un efecto de retrodispersión de los metales en la superficie del catalizador. El oro se deposita en su forma metálica debido a la reducción producida por el hidrógeno adsorbido en el Ni (asumiendo que un átomo de hidrógeno se adsorbe por un átomo de Ni accesible), este resultado sugiere que otro reductor de hidrógeno quimisorbido es capaz de inducir deposición de oro metálico en el Ni.



PERSPECTIVAS

Estos catalizadores de NiWAu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ se pueden utilizar para evaluarlos el proceso de la hidrodesulfuración (HDS) de tiofénicos y dibenzotiofénicos (DBT) esta es la molécula organoazufrada representativa de las presentes en fracciones intermedias del petróleo, la evaluación se realizaría en un reactor por lotes a condiciones de presión y temperatura similares a las empleadas en unidades industriales de hidrotratamiento de fracciones medias derivadas del petróleo, existen catalizadores basados en metales nobles (Ag, Au, Pt) tienen propiedades que favorecen la eliminación de azufre por HDS permitiendo la obtención de combustibles más limpios y de mejor calidad.

Un buen catalizador de HDS debe ser muy activo, maximizando la conversión catalítica; selectivo, capaz de definir la dirección en que se desarrollara la reacción de los productos deseados y estables, mostrando un tiempo de vida y producción adecuados, teniendo en cuenta este catalizador NiWAu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ las propiedades del soporte se espera que sea estable y permita el regenerado del catalizador esto debido sus propiedades ácidas, texturales y estructurales, la sinergia de los metales presentes Ni, W y nanopartículas Au proporcionan una acidez alta en estos catalizadores debido a la transferencia de electrones en la superficie ofrecerá una gran capacidad hidrogénante (desaromatización), y actividad en la eliminación de heteroátomos (HDS) que se resume a tener una alta actividad y selectividad.

Este material podría ser muy selectivo a una de las dos rutas que establece este proceso de HDS, una es la desulfuración directa (DDS) en el cual permite la eliminación de azufre directamente que se librea como H_2S y posteriormente hidrogena los grupos aromáticos, la otra es la hidrogenación directa (HYD) en la cual se hidrogenan los grupos aromáticos o sea desaromatización y luego se libera el azufre como H_2S , el producto deseado después del proceso de HDS debe estar libre de azufre.



REFERENCIAS

- ¹ Guozhong, C. (2004). Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Singapore: Imperial College Press, 433 p. ISBN 1-86094-415-9.
- ² Daniel, M.C., Astruc, D. (2004). "Gold nanopartilces: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology". Chemical Reviews, (104), 293-346.
- ³ Lu, A. H., Salabas, E. L., y Schüth, F. (2007). "Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and applications". Angewandte Chemie International Edition 46 (8), 1222-1244.
- ⁴ Medintz, I. L., Uyeda, H. T., Goldman, E. R., y Mattoussi, H. (2005). "Quantum dot bio conjugates for imaging, labelling and sensing". Nature Materials, 4, 435-446.
- ⁵ Pérez J., Pastoriza S.I., Marzán L., y Mulvaney, P. (2005). "Gold nanorods: Syntesis, characterization and applications". Coordination Chemistry Reviews, (249), 1870-1901.
- ⁶ Alivisatos, A. P. (1996). "Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots". Science, (271), 933-937.
- ⁷ Banin U., Cao Y. W., Katz, D., y Millo O. (1999). "Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots". Nature, (400), 542-544.
- ⁸ Collier, C. P., Saykally, R. J., Shiang, J. J., Henrichs, S. E., y Heath, J. P. (1997). "Reversible tuning of silver quantum dot monolayers through the metal-insulator transition". Science, (277), 1978-1981.
- ⁹ Gorin D. J., Toste D., (2007). "Relativistic effects in homogeneous gold catalysis". Nature (446), 395-403.
- ¹⁰ Haruta M, Kobayash T. i, Lijima S. and Delannay F. (1988). "Ultrafine gold particles immobilized with oxides of Fe, Co or Ni for the catalytic oxidation of carbon monoxide at -70°C" in M.J. Phillips and M. Teman (eds),. Proc. 9thInt. Congress. Catalysis, Calgary, cannab, pp. 1206-1213.
- ¹¹ Haruta M. (1997). "Gold as a low-temperature oxidation catalyst: factors controlling activity and selectivity". Studies Surface science catalysis. 110:123.



- ¹² Haruta M. (2002). "Cataly of gold nanoparticles deposited don metal oxides." *Cattech*. 6(3):102-115.
- ¹³ Haruta, M. (2004). "Gold as a novel catalyst in the 21st century: preparation, working mechanism and application". *Gold bulletin*. 37:27-36.
- ¹⁴ Tsubota, S., cunnungham, D.A.H., Bando, Y., Haruta, M. (1995). "Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensivity in low-temperature oxidation of CO". *Studies Surface science catalysis* 91:227
- ¹⁵ Ruth K.M., Hayes, Burch R. Tsubota S. and Haruta M. (2000). "The effects of SO₂ on the oxidation of CO and propane on supported Pt and Au catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*. 24:L133-L138.
- ¹⁶ Hutchings G.J. (1985). "Vapor phase hydrochlorianation of acetylene: correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts". *Journal of Catalysis* (96) 292-295.
- ¹⁷ Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. (1987). "Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far below 0 °C". *Chemistry Letters*. 16, 405.
- ¹⁸ Grunwaldt, J., Maciejewski, M., Becker, O. S., Fabrizioli, P., & Baiker, A. (1999). Comparative Study of Au/TiO₂ and Au/ZrO₂ Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *Journal of Catalysis*, 186, 458–469.
- ¹⁹ Peza, L.C., Nava R., Arenas J. (2008). IV Congreso Internacional de Ingeniería. "Synthesis and structural characteristics of Au/ (TiO₂) SBA-15 catalysts". Facultad de ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago Querétaro. Memorias del IV congreso internacional de ingeniería pág. 1-7
- ²⁰ Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. (1951). "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold". *Discussions. Faraday Society*, (11) 55-75.
- ²¹ Daniel M.C., Astruc D. (2004). "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology". *Chemical Reviews* 104(1):293-346.



- ²² Bond G. C., Sermon P. A., Webb G., Buchanan D. A., Wells P. B. (1973) "Hydrogenation over supported gold catalysts". Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 444b-445.
- ²³ Haruta, M., S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, J. Genet, B. Delmon. (1993) "low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂ α- Fe₂O₃, Co₃O₄". Journal of Catalysis. (144):175-192.
- ²⁴ Haruta M., N yamada, T. Konayashi, S. Iijima. (1989). Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidación of hydrogen and of carbón monoxide, Journal of Catalysis. 115:301-309.
- ²⁵ Kobayashi, T., M. Haruta, S. Tsutoba, H. Sano and B. Delmon. (1990). "Thin films of supported gold catalysts for CO detection". Sensors and Actuators B: Chemical (1):222-225.
- ²⁶ Yuan, Y.A., P. Kozlova, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai, Y. Iwasaw. (1997). "Supported Au Catalysts prepared from Au phosphine complexes and As-precipitated metal hydroxides: Characterization and low temperature CO oxidation". Journal of Catalysis 170:191-199.
- ²⁷ Okumura, M., S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta. (1998). Chemical vapor deposition of gold on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ for the oxidation of CO and of H₂ Catalysis Letters. 51-53.
- ²⁸ Bowker, M., Nuhe, A., Soares, J. (2007). "High activity supported gold catalysts by incipient wetness impregnation". Catalysis Today. 122:245-247.
- ²⁹ Regalbuto, J. (2007). Catalyst Preparation. Science and Engineering. New York: CRC Press.
- ³⁰ George, P. P., Gedanken, A. Perkash, N., Zhong, Z.Y. (2008). "Selective oxidation of CO in the presence of air over gold-based catalyst Au/TiO₂/C (sonochemistry) and Au/TiO₂/C (microwave)". Ultrasonics sonochemistry, 15(4):539-547.
- ³¹ Takatani, H.K., Nakanishi, H., Kobayashi, M., Hori, Y., Oshima, F., (2003). "Characterization of noble metal alloy nanoparticles prepared by ultrasound irradiation". Reviews on Advance Materials Science. 5(3): 232-238.



- ³² Zanella, R., L. Delannoy, C. Louis. (2005). "Mechanism of deposition of gold precursor on TiO_2 during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and Urea". *Applied Catalysis A: Gen.* 291(1-2):62-72.
- ³³ Zhu, L., Letaief, S., Liu, Y., Gervais, F., Detellier, C. (2009). "Clay mineral-supported gold nanoparticles". *Applied Clay Science.* 43(3-4):439-446.
- ³⁵ Barbier, J., Marécot, P., Del Angel, G., Bosch, P., Boitiaux, J.P., Didillon, B., Dominguez, J.M., Schiffel, I., Espmosa, G. (1994) "Preparation of platinum-gold bimetallic catalysts by redox reactions". *Applied Catalysis A, General*, 116 (1-2), pp. 179-186.
- ³⁶ Grunwaldt J.D., C. Kiener, C. Wogerbauer & A. Baiker, (1999). "Preparation of supported gold catalysts for low-temperature CO oxidation via size-controlled gold colloids". *Journal of Catalysis* (181), pp. 223–232.
- ³⁷ Rao, C. N. R., Müller, A., y Cheetham, A. K. (2004). *The Chemistry of Nanomaterials* (vols. 1 y 2). Weinheim: Wiley-VCH.
- ³⁹ Schmid, G. (2004). *Nanoparticles. From theory to application*. Weinheim: Wiley-VCH.
- ⁴⁰ Lafaye, G. (2002). "Preparation of bimetallic catalysts by surface redox reactions for the selective hydrogenation of citral". Tesis de Doctorado, Universidad de Poitiers, Francia.
- ⁴¹ Montassier C., Ménéz J.C., Moukolo J., Naja J., Hoang L.C., Barbier J. (1991). "Polyol conversions into furanic derivatives on bimetallic catalysts: Cu-Ru, Cu-Pt and Ru-Cu". *Journal of Molecular Catalysis*, 70-65.
- ⁴² Pieck C.L., Marecot P., Barbier J., (1996). "Preparation of Pt-Re/ Al_2O_3 catalysts by Surface redox reactions I. Influence of operating variables on Re deposit in the presence of hydrochloric acid", *Applied Catalysis A: General* (134) 319-329.
- ⁴³ Dumas, J. M., Geron, C., Hadrane, H., Marecot, P., & Barbier, J. (1992). "Modification of Rh/ Al_2O_3 catalysts by copper deposition and sulfur adsorption". *Journal of Molecular Catalysis* .77 (1), 87-98.



- ⁴⁴ Choudhary T.V., Goodman D.W. (2005). "Catalytically active gold: The role of cluster morphology". *Applied Catalysis A: General* 291 32–36.
- ⁴⁵ Andreea C.G., Nina B., Bernard E. N. (2005). "The effect of different types of additives on the catalytic activity of Au/Al₂O₃ in propene total oxidation: transition metal oxides and ceria". *Journal of Catalysis* (229) 154–162.
- ⁴⁶ Galindo F., Gómez R. (2011). "Degradation of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂-CeO₂ sol-gel photocatalysts: Effect of the annealing temperature on the photoactivity". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (217) 383–388.
- ⁴⁷ "Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental" Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, 30 de enero de 2010.
- ⁴⁸ Fiermans L., De Gryse R., De Doncker G., Jacobs P.A., Martens J.A. (2000). "Pd Segregation to the Surface of Bimetallic Pt-Pd Particles Supported on H-β Zeolite Evidenced with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Argon Cation Bombardment". *Journal of Catalysis* (193) 108.
- ⁴⁹ Fujikawa T., Idei K., Ohki K., Mizuguchi H., Usui K., (2001). "Kinetic behavior of hydrogenation of aromatics in diesel fuel over silica-alumina-supported bimetallic Pt-Pd catalyst". *Applied Catalysis A General* 205(1):71-77.
- ⁵⁰ Topsøe H., Clausen B.S. and Massot F.E., (1996). "Hydrotreating Catalysis Hydrotreating Catalysis Science and Technology". Springer-Verlag 11.
- ⁵¹ Mangnus P. J., Bos A., Moulijn J. A. (1994). "Temperature-Programmed Reduction of Oxidic and Sulfidic Alumina-Supported NiO, WO₃, and NiO-WO₃ Catalysts". *Journal of Catalysis* 437-448.
- ⁵² Maity S.K., Rana M.S., Bej S.K., Ancheyta-Juárez J., Murali Dhar G., Prasada Rao T.S.R.(2001). "Studies on physico-chemical characterization and catalysis on high surface area titania supported molybdenum hydrotreating catalysts". *Applied Catalysis A: General*, (205) 215-225.



⁵³ Altamirano S. E. (2005). "Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno sobre catalizadores NIMO, COMO y NIW en estado sulfuro soportados en alúmina: efecto del galio como aditivo (tesis doctorado)". UAMI, ciencias básicas e ingeniería y doctorado en ingeniería química.

⁵⁴ Tavizon P. J.A. (2011). "Evaluación catalítica y caracterización de sistemas de NIW/ Al_2O_3 - TiO_2 para hidrosulfuración profunda (Tesis de Maestría)" UAMI, ciencias básicas e ingeniería y maestría en ingeniería química.

⁵⁵ Díaz L. J.N (2007). "Eefecto del soporte Ga- Al_2O_3 en catalizadores WS_2 y NIWS para Hidrodesulfuración (Tesis maestría)" UAMI, ciencias básicas e ingeniería y doctorado en ingeniería química.

⁵⁶ Matsuda S., Kato A. (1983), "Titanium oxide based catalysts - a review" Applied Catalysis. (8) 149-165.

⁵⁷ Rossignol, S. Jr., Duprez J. B., D., Kappenstein C., & Mikulova, J. (2007). Characterizations of platinum catalysts supported on Ce, Zr Applied Catalysis B: Environmental, (124), 185–190.

⁵⁸ Caballero S. L. M. (2002). "Introducción a la Catálisis Heterogénea". Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería Bogotá. Página 172-173, ISBN 958-701-207-0.

⁵⁹ Suslick, S. K.; Didenko, Y.; Fang, M. M.; Hyeon, T.; Kolbeck, J. K.; McNamara, (1999). W. B. III; Mdleleni, M. M.; Wong, M. Cavitación acústica y sus consecuencias químicas, en: Philosophical Transactions of the Royal Society A, (357), 335-353

⁶⁰ C.L. Pieck, P. Marecot, J.Barbier, Applied Catalysis A: General 134 (1996)319-329.

⁶¹ Huang, S.; Zhang, C.; He H. (2008). "Complete oxidation of o-xylene over Pd/ Al_2O_3 catalyst at low temperature". Catalysis Today (139), 15-23.

⁶² Christine L., Michel C. (1996) "Discussion on the Coordination of Ni^{2+} Ions to Lattice Oxygens in Calcined Faujasite-Type Zeolites Followed by Diffuse Reflectance Spectroscopy". The Journal of Physical Chemistry, 100 (8), pp 3137–3143.



- ⁶³ Jacono M. L., Schiavello M. and Cimino A. (1971), "Structural, Magnetic, and Optical Properties of Nickel Oxide Supported on and Alumina". The Journal of Physical Chemistry. (76) 1044-1050.
- ⁶⁴ Ouafi D., Mauge F., Payen E., Grimblot. (1998). "Nature and structure of tungsten surface species present on NiO-WO₃/Al₂O₃ hydrotreating catalyst". Catalysis Today (4) 23-37.
- ⁶⁵ Mangnus P. J., Bos A., Moulijn J. A. (1994). "A temperatura programada Reducción de NiO soportados en alúmina de tipo óxido y sulfídico, WO₃ y NiO-WO₃". Journal of Catalysis. (146) 437-448.
- ⁶⁶ Lorenc E., Ferreira D.C., Resende R.R, Krambrock K. (2015), "Amphiphilic gold nanoparticles supported on carbon nanotubes: Catalysts for the oxidation of lipophilic compounds by wet peroxide in biphasic systems". Applied Catalysis A: General (505) 566–574.
- ⁶⁷ Tong Y., Li Z., Lu X., Yang L., Sun W., Nie G., Wang Z., Wang C. (2013). "Electrochemical determination of dopamine based on electrospun CeO₂/Au composite nanofibers". Electrochimica Acta (95) 12-17.
- ⁶⁸ Addax G.A., Jorge R., Guido B., (1998). "The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy". Catalysis Letters (56) 29–33.
- ⁶⁹ Rao G.R., Sahu H.R. (2001). "XRD and UV–Vis diffuse reflectance analysis of CeO₂–ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method". Journal of Chemical Sciences - Indian Academy of Sciences, (113):651–8.
- ⁷⁰ Bensalem A, Muller JC, Bozon-Verduraz F (1992). "From bulk CeO₂ to supported cerium oxygen clusters a diffuse reflectance approach". Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction; (88):153–4.
- ⁷¹ Heracleous E., Lee A.F., Wilson K., Lemonidou A.A. (2005), Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies., Journal of Catalysis. (231) 159–171.



⁷² Schoonheydt, R. A. (1984). "In Characterization of Heterogeneous Catalysts, Delannay", F., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, Chapter 4

⁷³ Lozano H. G., Lozada A. E.M, Guevara L. A. (2001). "Efecto de la composición del soporte sobre las estructuras superficiales de óxidos de níquel y molibdeno soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", Revista Mexicana de Ingeniería Química (5) 311-320.

⁷⁴ Atanasova P., Halachev T. (1994). "Phosphorus induced formation of a NiWO_4 phase in the oxide form of P-Ni-W/ Al_2O_3 catalysts". Applied Catalysis A: General, (108) 123-139.

⁷⁵ Margatfalvi J.L., Fasi A., Hegedus M., Lonyi F., Gobolo S., Bogdanchikova N. (2002). "Au/MgO catalysts modified with ascorbic acid for low temperature CO oxidation". Catalysis Today, (72). Issue 1-2:157-169.

⁷⁶ Andreea C.G., Nina B., Bernard E. N. (2005). "The effect of different types of additives on the catalytic activity of Au/ Al_2O_3 in propene total oxidation: transition metal oxides and ceria". Journal of Catalysis 154–162.



ANEXO A

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los cálculos realizados a continuación se emplearon en la síntesis de sol- gel para la preparación de los soportes.

Cálculos para el soporte ACT1 90% Al₂O₃- 9% TiO₂- 1%CeO₂

Trisecbutóxido de Aluminio									
PM alcóxido	PM Al ₂ O ₃	% pureza	densidad	g de Al ₂ O ₃	g de Trisecbut óxido	g de pureza	mol de alcoxi	% de Al ₂ O ₃	
246.33	101.932	97	0.960	27	130.496998	134.532988	0.54614942	90	
0.49153448									
Agua 1:16									
PM	mol de agua		ml	agua		agua en l		Mezcla	
18	7.91471751		142.464915	142.464915		0.14246492		0.49466984	
n-butanol 1:8									
mol de n- butanol			g de n-butanol		PM n-butanol		densidad		
3.95735875			293.319431		74.12		0.812		
datos para la conversión a ml tomando en cuenta la pureza									
TiO ₂									
PM Ti	Pm bióxido TiO ₂	g de Ti	densidad	pureza del Ti	g de Ti	g de Butóxido	g de pureza	mol de alcóxido	% de TiO ₂
79.9	340.36	2.7	1	97	2.7	11.5015269	11.8572442	0.03483736	9
0.00313536									
Nitrato de Cerio Ce(NO ₃) ₃ * 6 H ₂ O									
PM Ce		PM Nitrato de Ce		g de Ce		Pureza Ce		gr Nitrato de Ce	
140.12		434.22		0.3		98		0.92967456	
								Nitrato de Ce Pureza 0.94864751	
Tabla de gr y ml a usar en cada solución									
gr. de soporte	%TiO ₂	CeO ₂	%Al ₂ O ₃	Total % TiO ₂	n-butanol (ml)	agua (ml)	TriSecAl (ml)	Butóxido (ml)	
30	9	1	90	100	361.230826	142.464915	140.14	11.8572442	



Cálculos para el soporte ACT2 94% Al_2O_3 - 5% TiO_2 - 1% CeO_2

Trisecbutóxido de Aluminio

PM alcóxido	PM Al_2O_3	% pureza	densidad	g de Al_2O_3	g de Trisecbutóxido	g de pureza	mol de alcóxido	% de Al_2O_3
246.33	101.932	97	0.960	28.2	136.296865	140.512232	0.57042273	94
0.53619737								

Agua 1:16

PM	mol de agua	ml	agua	agua en l	Mezcla
18	8.59464116	154.703541	154.703541	0.15470354	0.53716507

n-butanol 1:8

mol de n- butanol	g de n-butanol	PM n-butanol	densidad
4.29732058	318.517401	74.12	0.812
datos para la conversión a ml tomando en cuenta la pureza			

TiO_2

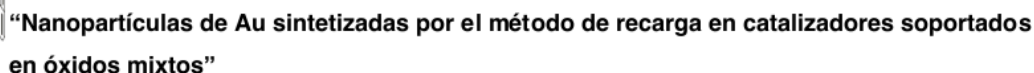
PM Ti	Pm bióxido TiO_2	g de Ti	densidad	pureza del Ti	g de Ti	g de Butóxido	g de pureza	mol de alcóxido	% de TiO_2
79.9	340.36	1.5	1	97	1.5	6.38973717	6.58735791	0.01935409	5
0.0009677									

Nitrato de Cerio $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

PM Ce	PM Nitrato de Ce	g de Ce	Pureza Ce	gr Nitrato de Ce	Nitrato de Ce Pureza
140.12	434.22	0.3	98	0.92967456	0.94864751

Tabla de g y ml a usar en cada solución

gr. de soporte	% TiO_2	CeO_2	% Al_2O_3	Total % TiO_2	n-butanol (ml)	agua (ml)	TriSecAl (ml)	Butóxido (ml)
30	5	1	94	100	392.262809	154.703541	146.37	6.58735791



Los cálculos realizados a continuación se emplearon en la impregnación por el método vía húmeda y el método de ultrasonido, para la preparación de los catalizadores mono y bimetálicos NiW/ACT.

Cálculos para la impregnación de Ni

Preparar 5% de Níquel en 10g de Catalizador

Nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

P.M. de Ni (NO₃)₂.		P.M.	
6H₂O	290.79 g/mol	Ni	58.69 g/mol
Densidad	2.05 g/ml		
% Níquel (Ni)	20.1829	0.2018	
		g de la sal Ni (NO ₃) ₂ .	2.477
Para preparar 10 g de catalizador		6H ₂ O	gramos
	10 g de		
Soporte	soporte		

Cálculos para la impregnación de W

Preparar 2.5% de Tungsteno en 5 g de Catalizador

Metatungstato de amonio hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$

	2974.2		
P.M. de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$	g/mol	P.M. W	2206.2 g/mol
% Tungsteno	74.17%	0.7417	
Para preparar 5 g de catalizador		g de la sal $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.1685
	5 g de		
Soporte	soporte		



Los cálculos realizados a continuación se emplearon para la síntesis del oro (Au) por el método redox o método de la recarga, para la preparación de los catalizadores trimetalicos NiWAu/ACT.

Cálculos para la impregnación de Au

Preparar 2.5% de Oro en 2.5 g de catalizador

[HAuCl₄ .3H₂O]: 393.8323 g/mol

Au: 196.97 g/mol

$$(2.5\%) \frac{2g}{97.5\%} = 0.051282g \text{ Au}$$

$$(0.051282 \text{ g de Au}) \frac{\frac{393.8323g}{mol} [\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]}{196.97 \frac{g}{mol} \text{ de Au}} = 0.10253g \text{ de } [\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$$



ANEXO B

Adsorción de nitrógeno por el método B.E.T.

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

La adsorción se produce cuando un gas se encuentra en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals (tipo London o dipolo-dipolo), con energías de 1 a 5 kJmol⁻¹, produciéndose un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las de fase gaseosa, que depende de la presión del gas y la temperatura. El nitrógeno es uno de los gases más utilizados además de cubrir todo el intervalo de porosidad e interactuar débilmente con la mayoría de las superficies estudiadas. Las isotermas, ayudan a conocer el volumen adsorbido a una determinada presión, así como a calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

Para determinar isotermas de adsorción a 77 K se utilizan generalmente métodos volumétricos. Para ello, se introduce una cierta cantidad conocida de N₂ en un recipiente que contiene al adsorbente (una vez desgasificado de los gases que pueda tener adsorbidos). El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio, construyéndose la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto.

Las isotermas de adsorción agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC. Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuesto originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E.

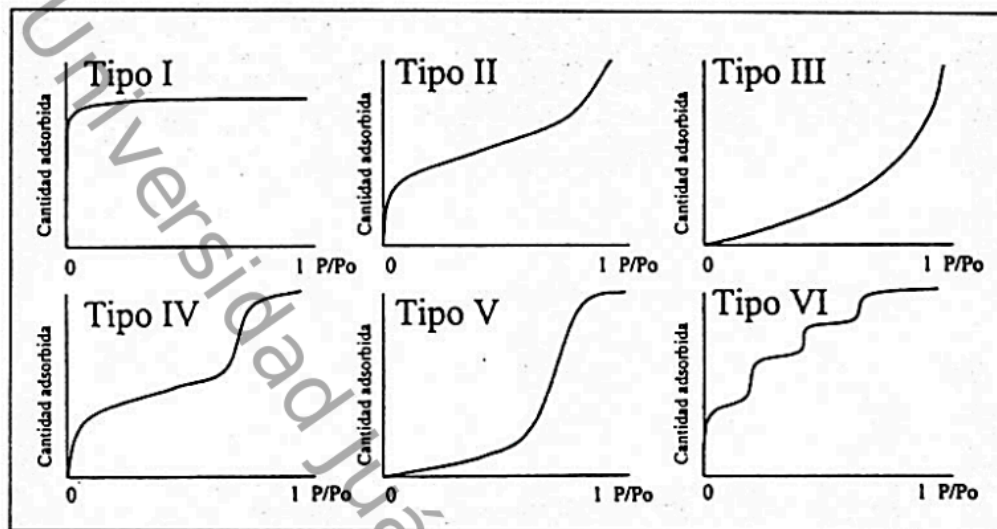


Figura. Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.

Según la geometría del poro puede ocurrir que la condensación capilar se produzca a una presión diferente a la que se produce la evaporación del poro, ocasionándose un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción.

La mayoría de las isothermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC.

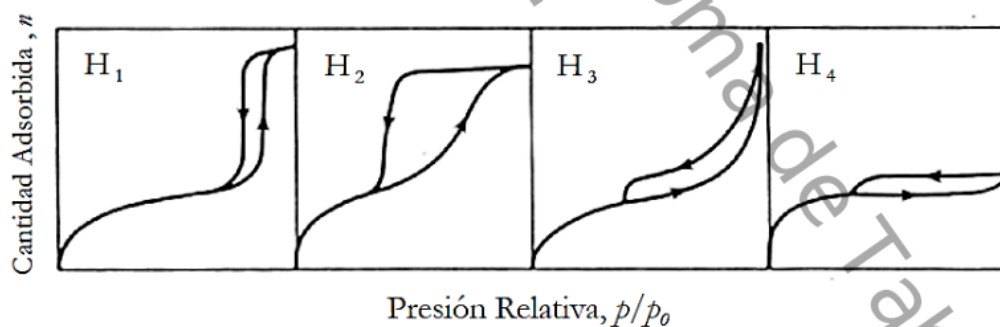


Figura. Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC



Para determinar el área superficial y la distribución de poros, el vacío mínimo es de 10^{-4} Torr. La clasificación de los poros según su medida, tomando como referencia la boca de poro es:

- microporo: inferiores a 20 Å
- mesoporo: de 20 a 500 Å
- macroporo: mayores de 500 Å

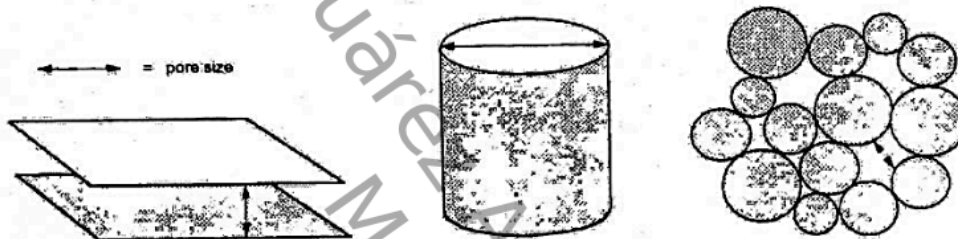


Fig. 1. Common models of pores.

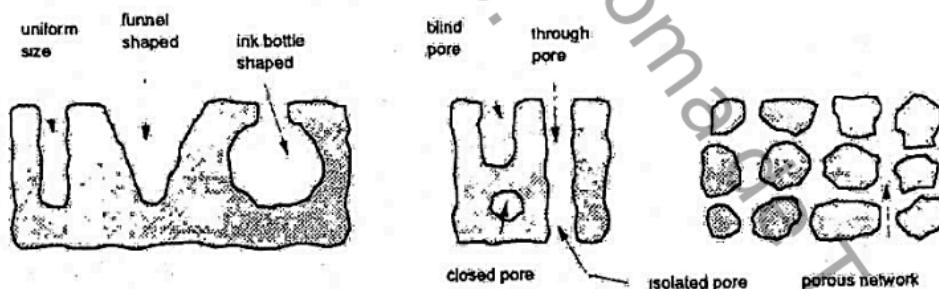


Fig. 2. Types of pores.

Figura. Modelos y tipos de poros



Cálculos para el tamaño de cristal para los difractogramas DRX

La difracción de rayos es una técnica esencial y rutinaria para la caracterización de sólidos y en particular a cristalinidad de la muestra se puede estudiar gracias a las posiciones, intensidades (estructura cristalina) para la identificación de fases cristalinas que lo compone la determinación de transiciones de fase y formas de los picos (estado físico del material), debido a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad, (al aumentar el tamaño de cristal). En principio, los cristales de un sólido, con un conjunto de planos atómicos en cierta orientación, tienen la propiedad de difractar los rayos X en un ángulo determinado, de acuerdo a la distancia entre los planos mediante difracción de rayos X se analizaron muestras representativas de polvos preparados en la presente investigación.

Se obtuvieron mediante la ecuación de Scherrer ayuda a calcular el tamaño del cristal utilizando únicamente parámetros obtenidos del difractograma como son la posición del pico y por una calculadora de tamaño de cristal DRX se muestra el link: <http://mahendrakoppolu.blogspot.mx/2013/07/online-crystallite-size-calculator.html>

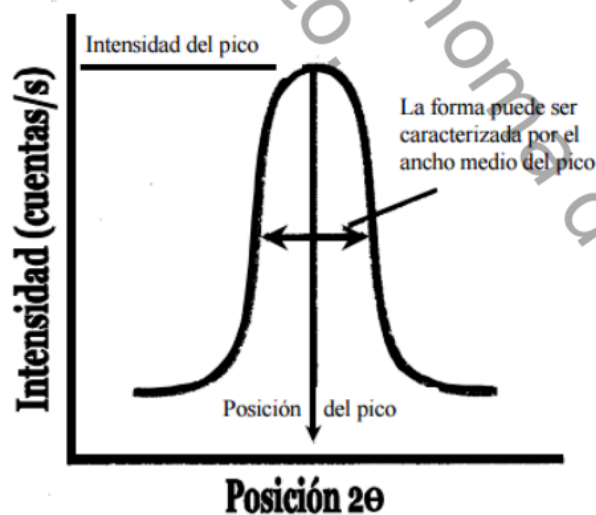


Figura. Se muestra un Ejemplo para calcular el tamaño de cristal con Tres características de un pico de difracción: posición, intensidad y forma.



Donde:

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

d = dimensión de los cristales que componen al polvo

θ = ángulo de difracción

λ = longitud de onda de difracción

β = ancho medio del pico de difracción en una escala de 2θ en radianes

k = constante aproximadamente igual a la unidad, la cual relaciona la forma cristalina con los parámetro β y d.

Dp Calculator : Using Scherrer formula

Wavelength:	1.54056	Ang
Peak Width:	1.93	degrees
Peak Position:	14.44	degrees
Calculate		
Crystallite size:	4.34	nm
Lattice Strain:	0.0665	



Cálculos para %D y TCM a partir de Desorción a Temperatura Programada de Hidrógeno T.P.D. de H₂.

El cálculo de dispersión y TCM que se muestran en los resultados son obtenidos de las siguientes ecuaciones tomadas de la tesis de maestría "Síntesis y caracterización de catalizadores Pt-Pb soportados en γ -Al₂O₃: efecto del método de preparación y de la adición de Ce y La al soporte" presentada por el Dr. José Gilberto Torres Torres.

Cálculos:

Para hacer los cálculos en cuanto al % de dispersión y tamaño de cristalito metálico se toman en cuenta las siguientes ecuaciones y los valores de la tabla así como los resultados del TPD:

$$CTH = [(fracción \text{ en peso del metal} / PM_{me}) * \beta]$$

$$\%D = [PM_{me} * CH / \beta * fracción \text{ en peso del metal}]$$

$$TCM = (60000 / \rho * S_G * D) = [\text{\AA}]$$

$$\%D = (CH * 100 / CTH)$$

Donde:

CTH: Consumo teórico de hidrógeno.

PM_{me}: Peso molecular del metal.

CH: Consumo de hidrógeno obtenido del T.P.D.

β : (Moles de gas absorbente/átomo metálico).

ρ : Densidad del metal en g/cm³.

S_G: Superficie metálica en m²/g.

D: Dispersión metálica.



Metal	S_G (m ² /g)	ρ (g/cm ³)
Ni	654	8.90
W	753	19.35
Au	266	19.32

Tabla. Superficies metálicas y densidades de los metales

A continuación las ecuaciones para determinar el porcentaje de dispersión y tamaño de cristal metálico:

$$\% \text{ Dispersion} = \frac{(\text{Masa Molecular del Metal} * \text{cantidad desorbida de H}_2)}{[\text{Estequiometría} = 2] * \text{fracción en peso del metal}}$$

$$TPCM = \frac{60000}{\text{Dispersion metálica} * \text{densidad del metal} * \text{superficie metálica}}$$

Nanopartículas de Au sintetizadas por el método de recarga en catalizadores soportados en óxidos mixtos

ORIGINALITY REPORT

10%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	bindani.izt.uam.mx Internet	281 words — 2%
2	www.uttab.edu.mx Internet	203 words — 1%
3	ri.uaq.mx Internet	145 words — 1%
4	tesis.ipn.mx Internet	125 words — 1%
5	tesis.ucsm.edu.pe Internet	104 words — 1%
6	doi.org Internet	81 words — 1%
7	revistas.ujat.mx Internet	81 words — 1%
8	docplayer.es Internet	79 words — 1%
9	hdl.handle.net Internet	72 words — < 1%

10	bdigital.unal.edu.co Internet	65 words — < 1 %
11	eprints.uanl.mx Internet	61 words — < 1 %
12	www.ceiich.unam.mx Internet	61 words — < 1 %
13	repositorio.unal.edu.co Internet	57 words — < 1 %
14	procesosbio.wikispaces.com Internet	46 words — < 1 %
15	Mankins, Neal E.. "Paragenetic Evolution of the Robertson Deposit: Eocene Intrusion Related Gold Deposit in the Northern Shoshone Range, Nevada", University of Nevada, Reno, 2022 ProQuest	41 words — < 1 %
16	riunet.upv.es Internet	23 words — < 1 %
17	Milliard, Ajeet K.. "Temporal and Spatial Constraints on Sedimentary Rock-Hosted Gold Deposits: Pequop Mountains, Nevada.", University of Nevada, Reno, 2020 ProQuest	16 words — < 1 %

EXCLUDE QUOTES ON

EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON

EXCLUDE SOURCES

EXCLUDE MATCHES

OFF

< 15 WORDS