



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

LICENCIATURA EN QUÍMICA

**"ESTUDIO DE CATALIZADORES $\text{NiPW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ PARA
LA OBTENCIÓN DE DIÉSEL VERDE POR
HIDROCONVERSIÓN CATALÍTICA DE ACEITE VEGETAL"**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA

RICARDO RIVERA GUASCO

DIRECTORES:

Dr. ALFREDO GUEVARA LARA

Dra. ACELA LÓPEZ BENITEZ

Mineral de la reforma, Hidalgo, noviembre 2018



Agradecimientos.

A mis padres por haber estado siempre en mi formación personal y académica y por su incondicional apoyo y amor durante toda mi vida.

A mi abuela Laura por siempre apoyarme y aconsejarme cuando más lo necesité.

A mis hermanos Sergio, Emmanuel y Cristopher por mostrarme que siempre podré confiar en ellos y que siempre estaremos unidos.

A mi novia Siloé y su familia por su amor, apoyo incondicional y por siempre hacerme recordar que soy capaz de llegar cada vez más lejos.

A todos mis tíos y tías que siempre me apoyaron y me mostraron que somos unidos.

Al Dr. Alfredo Guevara Lara por darme la oportunidad de colaborar con él en su línea de investigación y por toda la confianza que me entrego durante mi formación en la licenciatura.

Al Mtro. Isaí Vázquez Garrido por todo el apoyo y paciencia que me tuvo y por mostrarse siempre como su amigo.

A la Dra. Acela López Benítez por todos los años de enseñanza, apoyo y amistad.

Al Dr. José Antonio Rodríguez Ávila y al Dr. Israel Ibarra Ortega por sus sabios consejos y todo su apoyo en mi formación.

A la comunidad catalítica integrada por Lili, Carlos y Ray por su apoyo y amistad.

A mis compañeros del laboratorio 1 Ale, Jessi, Zita, Nan, Ana y Cesar por su amistad y por siempre animarme cuando más lo necesité.

A mis compañeros Lupita, Juanfi, Emanuel y Gaby por todo su apoyo y amistad.

A mis amigos Arturo, Alex, Oswaldo, Aly, Samuel, Adolfo, Armando, Martín, Gerardo, Majetzi, Ledy, Adriana, Alvaro, Karen y Agustín por todos sus años de amistad.

A mis amigos del PoGO Tlaxco, Gama, Ever, Karen, Jordi, Jaime, Brenda, Crash, Pacman, Ed, Mini Ed, Alvaro, Ponke, Tatiux, Puma, Chema, Erick, Daniel y Adi por su enorme amistad y compañerismo.

Esta tesis fue desarrollada gracias al apoyo del proyecto CONACYT con clave 256345, "Síntesis y elucidación estructural de nano-polioxometalatos de Ni-Mo y Ni-W soportados y su relación con la actividad catalítica".

Parte de este trabajo fue presentado en los siguientes congresos.

XXX Congreso Nacional de Termodinámica. Celebrado del 7 al 11 de septiembre de 2015 en polideportivo-UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo. Bajo el título "Efecto del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre la formación de nano partículas superficiales de tungsteno (W) modificados con fósforo (P) y níquel (Ni)".

Simposio Internacional Transdisciplinariedad en las ciencias físicas y equidad de género. Celebrado del 8 al 10 de marzo de 2017 en Cuernavaca, Morelos. Bajo el título "Estudio de catalizadores $\text{NiWP/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la obtención de biocombustibles a partir de aceite vegetal por hidroconversión catalítica".

Simposio de Investigación en Ciencias de los Materiales del capítulo Estudiantil UAEH-SMM. Celebrado el 7 de abril de 2017 en Ciudad del Conocimiento de la UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo. Bajo el título de "Estudio de catalizadores $\text{NiWP/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la obtención de biocombustibles a partir de aceite vegetal por hidroconversión catalítica".

XXVI International Materials and Research Congress. Celebrado del 20 al 25 de agosto de 2017 en Cancún, Quintana Roo. Bajo el título "Biofuel synthesis from hydroconversion of wasted vegetable oil using $\text{NiPW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts".

XXVII International Materials and Research Congress. Celebrado del 19 al 24 de agosto de 2018 en Cancún, Quintana Roo. Bajo el título "Green Diesel synthesis by catalytic hydroconversion of vegetable oil using $\text{NiPW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts".

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de la actividad de los catalizadores NiW modificados con fósforo soportados en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en reacciones de hidroconversión catalítica de aceite vegetal nuevo para la obtención de diésel verde. Los resultados fueron comparados con los catalizadores de referencia NiW soportado en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y NiW industrial soportado en Al_2O_3 .

El soporte con 95% TiO_2 y 5% Al_2O_3 fue sintetizado por el método de precipitación y caracterizado por fisisorción de nitrógeno, potencial ζ , espectroscopia Raman y UV-vis. Las especies de Ni, P y W se caracterizaron por espectroscopia Raman y UV-vis y posteriormente se depositaron en el soporte. Los catalizadores fueron caracterizados en estado óxido por espectroscopia Raman y UV-vis durante las etapas de secado y calcinado. La caracterización de los catalizadores sugiere que las especies encontradas de Ni son $\text{Ni}^{2+}_{(\text{OH})}$ y $\text{Ni}^{2+}_{(\text{OH-d})}$, mientras que las especies de W encontradas son $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ y $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

El primer capítulo contiene la introducción, marco teórico, objetivos y finalmente la justificación de este trabajo.

El segundo capítulo muestra las metodologías para la síntesis del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de los catalizadores NiW y NiPW, así como la descripción de los métodos de caracterización de los mismos y la evaluación catalítica.

El tercer capítulo explica los resultados obtenidos de la caracterización del soporte con la finalidad de relacionar sus características con la distribución de las especies de Ni, P y W sobre la superficie de los catalizadores.

El cuarto capítulo muestra los resultados de la caracterización de los catalizadores NiW y NiPW en solución y en estado óxido en las etapas de secado y calcinado. Además, en esta sección se discute la formación de las especies presentes en los catalizadores y su relación en las velocidades de reacción.

Por último, en el quinto capítulo se discuten los resultados obtenidos de la evaluación catalítica comparando las actividades de los catalizadores sintetizados con el catalizador industrial.

Índice de contenido

Capítulo 1.	1
1.1 Introducción.	2
1.2 Marco teórico.	7
1.2.1 Catalizadores.	7
1.2.2 Catálisis heterogénea.	7
1.2.3 Componentes de un catalizador.	7
1.2.3.1 Fase activa.	7
1.2.3.2 Soporte.	8
1.2.3.3 Promotor.	8
1.2.4 Características deseables de un catalizador.	9
1.2.4.1 Actividad catalítica.	9
1.2.4.2 Selectividad.	9
1.2.4.3 Estabilidad.	9
1.2.5 Efecto del Ni como promotor.	10
1.2.6 Soporte a base de óxidos mixtos.	10
1.2.7 Soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	10
1.2.8 Método de precipitación.	11
1.2.9 Activación del catalizador.	12
1.2.10 Hidroconversión catalítica.	13

1.2.10.1 Proceso de hidroconversión catalítica de triglicéridos.	14
1.2.10.2 Catalizadores utilizados para hidroconversión catalítica de triglicéridos.	15
1.2.10.3 Catalizadores NiPW en la hidroconversión catalítica de aceite. ...	16
1.3 Justificación.	17
1.4 Objetivos.	18
1.4.1 Objetivo general.	18
1.4.2 Objetivos específicos.	18
Capítulo 2.	19
2. Metodología.	20
2.1 Síntesis del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	20
2.1.2 Caracterización del soporte.	20
2.1.2.1 Fisisorción de nitrógeno.	20
2.1.2.2 Potencial-Z.	20
2.2 Síntesis de catalizadores.	21
2.2.1 Síntesis del catalizador NiW/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	21
2.2.2 Síntesis del catalizador NiW/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	21
2.2.3 Caracterización de catalizadores en solución y estado óxido.	21
2.2.3.1 Espectroscopía Raman.	21
2.2.3.2 Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD-UV-vis).	22
2.2.3.3 Espectroscopía infrarroja.	22
2.3 Evaluación catalítica.	23

2.3.1 Hidroconversión catalítica a altas conversiones.	23
2.3.2 Régimen cinético.	24
2.3.3 Análisis de reactivos y productos.	25
2.3.3.1 Caracterización del aceite.	25
2.3.3.1.1 Densidad.	25
2.3.3.1.2 Índice de acidez.	25
2.3.3.1.3 Índice de peróxidos.	26
2.3.3.2 Cromatografía de gases.	26
2.3.3.2.1 Caracterización de los productos de reacción.	27
2.3.3.2.2 Derivatización de ácidos grasos.	27
2.3.3.3 Cuantificación de muestras.	29
2.3.3.3.1 Curva de referencia para cuantificación de triglicéridos.	29
2.3.3.3.2 Curva de referencia para cuantificación de ácidos grasos libres.	30
2.3.4 Cálculo de parámetros cinéticos.	30
Capítulo 3. Caracterización del soporte.	33
3. Caracterización del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	34
3.1 Potencial-Z del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado.	34
3.2 Fisisorción de N_2 del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado.	35
3.3 Espectroscopía Raman del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado.	36
3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD-UV-vis) del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado.	37
3.5 Conclusiones de la caracterización del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	38
Capítulo 4. Caracterización de catalizadores.	39
4. Caracterización de catalizadores.	40

4.1 Estudio de las especies superficiales de Ni y W.	40
4.1.1 Espectroscopía Raman.	40
4.1.2 Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD-UV-vis).	41
4.2 Caracterización de las soluciones de impregnación.	43
4.2.1 Solución de impregnación del catalizador NiW.	43
4.2.1.1 Caracterización de la solución por espectroscopía Raman.	43
4.2.1.2 Caracterización de la solución por espectroscopía de reflectancia difusa (ERD- UV-vis).	44
4.2.2 Solución de impregnación del catalizador NiPW.	45
4.2.2.1 Caracterización de la solución por espectroscopía Raman.	45
4.2.2.2 Caracterización de la solución por espectroscopía infrarroja.	47
4.2.2.2 Caracterización de la solución por espectroscopía de reflectancia difusa (ERD- UV-vis).	48
4.3 Caracterización de catalizadores en estado óxido.	49
4.3.1 Catalizador NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	49
4.3.1.1 Caracterización del catalizador por espectroscopía Raman.	49
4.3.1.2 Caracterización del catalizador por espectroscopía de reflectancia difusa (ERD- UV-vis).	50
4.3.2 Catalizador NiPW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	52
4.3.2.1 Caracterización del catalizador por espectroscopía Raman.	52
4.3.2.2 Caracterización del catalizador por espectroscopía de reflectancia difusa (ERD- UV-vis).	53
4.4 Resumen de la caracterización de los catalizadores soportados en TiO ₂ -Al ₂ O ₃	54
4.5 Conclusiones de la caracterización de los catalizadores soportados en TiO ₂ - Al ₂ O ₃	54
Capítulo 5. Evaluación catalítica.	55

5. Evaluación catalítica.	56
5.1 Hidroconversión catalítica a altas conversiones.	56
5.1.1 Evaluación del catalizador NiW/Al ₂ O ₃ industrial.	56
5.1.2 Resultados del catalizador NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	57
5.1.3 Resultados del catalizador NiPW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	59
5.1.3.1 Resultados por cromatografía de gases del producto de reacción.	59
5.1.4 Conclusiones de la hidroconversión catalítica a altas conversiones.	60
5.2 Hidroconversión catalítica a bajas conversiones.	61
5.2.1 Resultados de la hidroconversión catalítica a baja conversión.	61
5.2.4 Conclusiones de la hidroconversión catalítica a baja conversión.	69
Capítulo 6. Conclusiones generales y perspectivas.	70
6. Conclusiones generales y perspectivas.	71
6.1 Conclusiones generales.	71
6.2 Perspectivas.	71
7. Referencias.	73

Índice de abreviaturas y acrónimos

BET	Brunauer-Emmet-Teller.
BJH	Barrett, Joyner y Halenda.
ERD	Espectroscopía de Reflectancia Difusa.
UV-vis	Ultravioleta visible.
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier.
IR	Espectroscopía Infrarroja.
FID	Detector de ionización de flama.
XPS	Espectroscopía Fotoeléctrica de Rayos X.
C ₁₅	Pentadecano.
C ₁₆	Hexadecano.
C ₁₇	Heptadecano.
C ₁₈	Octadecano.
pcc	Punto de carga cero.
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.
POM	Polioxometalato.
FAME	Metil éster de ácido graso.
HDO	Hidrodesoxigenación.
DCO	Descarbonilación.
DCO ₂	Descarboxilación.
Tg	Triglicérido.
HC	Hidrocarburos.
Agl..	Ácidos grasos libres.

Índice de figuras

Figura 1. Ciclo del carbono de combustibles fósiles.	2
Figura 2. Reacción de transesterificación.	4
Figura 3a. Reacción de hidrólisis del alcóxido metálico.	11
Figura 3b. Reacción de condensación.	11
Figura 4. Orientación y morfología de cúmulos de MoS ₂	12
Figura 5. Modelo representativo de la fase NiMoS.	13
Figura 6. Ruta de reacción en la hidroconversión catalítica de aceites vegetales.	14
Figura 7. Condiciones del cromatógrafo para el análisis del producto de reacción a altas conversiones.	27
Figura 8. Condiciones del cromatógrafo para el análisis del producto de reacción en un régimen cinético.	28
Figura 9. Potencial z del soporte TiO ₂ -Al ₂ O ₃ calcinado a 550°C.	34
Figura 10. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del soporte TiO ₂ -Al ₂ O ₃ calcinado.	35
Figura 11. Espectro Raman del soporte TiO ₂ -Al ₂ O ₃ calcinado.	37
Figura 12. Espectro UV-vis del soporte TiO ₂ -Al ₂ O ₃ calcinado.	38
Figura 13. Espectro Raman de las sales de referencia (NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ y Na ₂ WO ₄	41
Figura 14. Espectro UV-vis de las sales de referencia (NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ y Na ₂ WO ₄	42
Figura 15. Espectro Raman de la solución acuosa de NiNO ₃ + (NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ a pH=4.6.	43
Figura 16. Espectro UV-vis de la solución acuosa de NiNO ₃ + (NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ a pH=4.6.	44
Figura 17a. Solución de (NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ a pH=9.0.	45
Figura 17b. Solución de (NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ a pH=4.0.	46

Figura 17c. Solución de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ a pH=4.0 con NiNO_3	46
Figura 18. Espectro IR de la solución con el POM de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	47
Figura 19. Espectro Raman de la solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ a pH=9.0, pH=4.0 y con NiNO_3	48
Figura 20a. Espectro Raman del catalizador $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ seco.	49
Figura 20b. Espectro Raman del catalizador $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado.	50
Figura 21. Espectro UV-vis del catalizador $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ seco y calcinado.	51
Figura 22a. Espectro Raman del catalizador $\text{NiPW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ seco.	52
Figura 22b. Espectro Raman del catalizador $\text{NiPW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado.	52
Figura 23. Espectro UV-vis del catalizador $\text{NiPW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ seco y calcinado.	53
Figura 24. Perfil cromatográfico del producto de reacción de la hidroconversión catalítica del aceite de soya con el catalizador $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ industrial.	56
Figura 25. Perfil cromatográfico del producto de reacción de la hidroconversión catalítica del aceite de soya con el catalizador $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	58
Figura 26. Perfil cromatográfico del producto de reacción de la hidroconversión catalítica del aceite de soya con el catalizador $\text{NiPW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	59
Figura 27a. Mecanismo de reacción de hidroconversión catalítica de tripalmitato de glicerilo.	62
Figura 27b. Mecanismo de reacción de hidroconversión catalítica de trioleato de glicerilo.	62
Figura 27c. Mecanismo de reacción de hidroconversión catalítica de trilinoleato de glicerilo.	63
Figura 27d. Mecanismo de reacción de hidroconversión catalítica de trilinolenato de glicerilo.	63
Figura 28a. Aproximación de la reacción de hidrogenólisis catalítica de tripalmitato de glicerilo.	64
Figura 28b. Aproximación de la reacción de hidrogenólisis catalítica de trioleato de glicerilo.	64

Figura 28c. Aproximación de la reacción de hidrogenólisis catalítica de trilinoleato de glicerilo.	64
Figura 28d. Aproximación de la reacción de hidrogenólisis catalítica de trilinolenato de glicerilo.	64
Figura 29a. Aproximación de la reacción de HDO, DCO y DCO ₂ del tripalmitato de glicerilo.	67
Figura 29b. Aproximación de la reacción de HDO, DCO y DCO ₂ del trioleato, trilinoleato y trilinolenato de glicerilo.	67

Índice de tablas

Tabla 1. Composición química de ácidos grasos comunes en aceites.	4
Tabla 2. Catalizadores más utilizados para la obtención de biocombustibles.	5
Tabla 3. Condiciones de reacción en la hidroconversión catalítica a altas conversiones.	24
Tabla 4. Condiciones de reacción en la hidroconversión catalítica en un régimen cinético.	24
Tabla 5. Propiedades texturales de soportes TiO_2 y Al_2O_3	35
Tabla 6. Propiedades texturales del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	36
Tabla 7. Diferentes especies de tungsteno y sus respectivas bandas Raman.	40
Tabla 8. Diferentes especies de tungsteno y sus respectivas bandas de absorción.	42
Tabla 9. Diferentes especies de níquel y sus respectivas bandas de absorción...	43
Tabla 10. Resumen de las especies presentes en los catalizadores caracterizados.	54
Tabla 11. Resultados de la reacción bajo condiciones de alta conversión en presencia del catalizador $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ industrial.	57
Tabla 12. Resultados de la reacción bajo condiciones de alta conversión en presencia del catalizador $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ industrial.	59
Tabla 13. Resultados de la reacción bajo condiciones de alta conversión en presencia del catalizador $\text{NiPW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ industrial.	60
Tabla 14. Resultados de la reacción de hidrogenólisis.	66
Tabla 15. Resultados de la reacción de HDO, DCO y DCO_2	68

Capítulo 1

Introducción, marco teórico, objetivos y justificación

1.1 Introducción

Las políticas energéticas en la actualidad abordan temas que incluyen tecnologías ambientalmente amigables para aumentar los suministros de energía y fomentar el uso de energía más limpia y eficiente. El uso de estas tecnologías permite disminuir la contaminación del aire, el efecto invernadero, el calentamiento global y el cambio climático ^[1]. El aumento en las concentraciones de CO₂ en la atmósfera es el factor principal responsable en el incremento del efecto invernadero y el cambio climático de nuestro planeta. La mayor contribución de concentraciones de CO₂ es generado por el uso masivo de combustibles fósiles, lo cual genera un severo problema al ciclo del carbono ^[2]. La Figura 1 muestra el ciclo del carbono que consiste en el almacenamiento, transferencia, combustión y descomposición de toda materia orgánica a base carbono para generar CO₂, el cual a su vez es fijado por las plantas en su proceso de fotosíntesis. Sin embargo, la producción de petróleo por la fijación del CO₂ atmosférico tarda millones de años ^[3].

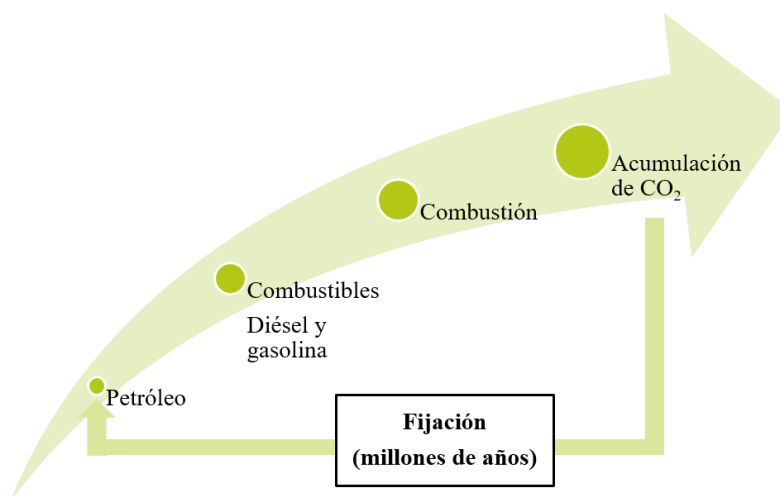


Figura 1. Ciclo del carbono de combustibles fósiles

Los biocombustibles han sido propuestos recientemente como una alternativa al uso de combustibles fósiles debido a sus beneficios ambientales ^[3]. El término biocombustible se refiere a todos aquellos combustibles líquidos o gaseosos para el sector de transporte, producidos por fuentes renovables. La biomasa es la única fuente de energía renovable que puede convertirse en combustibles. Una clasificación popular en la actualidad para los biocombustibles son los términos de

1^a, 2^a, 3^a y 4^a generación. Un ejemplo de biocombustibles de primera generación son los llamados biodiésel y bioetanol que se obtienen a partir de azúcares, aminos y aceites vegetales provenientes de las plantas. Los biocombustibles de segunda generación o también llamados biocombustibles celulósicos se producen a partir de materias primas no alimentarias. Para los de tercera generación se utiliza como materia prima principal a las algas marinas por su alto contenido en aceites. Por último están los biocombustibles de cuarta generación, los cuales se obtienen a partir de otros biocombustibles [4].

Actualmente, el biocombustibles más estudiado debido a su importancia económica es el biodiésel. El biodiésel como combustible diésel alternativo, es sintetizado a partir de fuentes renovables. Su ventaja principal es que es biodegradable y además, no es tóxico y tiene un bajo efecto en el ciclo del carbono debido a que éste, al ser fijado por las plantas, puede ser reciclado por los cultivos oleaginosos para obtener de una manera renovable la materia prima de interés. Estas características le permiten ser una propuesta de alto impacto debido a que la fijación del CO₂ por las plantas puede tardar tan solo un par de años [5].

Las fuentes renovables más utilizadas para obtención de biodiesel son los aceites vegetales y las grasas animales, debido a sus altos contenidos energéticos. Los aceites son sustancias hidrófobas del reino vegetal que poseen 1 mol de glicerol y 3 moles de ácidos grasos, que pueden variar en la longitud de la cadena de carbono y el número de enlaces insaturados que contenga. Por otro lado, las grasas animales, aunque se mencionan con frecuencia, no se han estudiado en la misma medida que los aceites vegetales. Se han realizado considerables investigaciones sobre aceites vegetales para la obtención de biodiésel. Dichas investigaciones incluyen aceite de maíz, aceite de soya, aceite de girasol y aceite de colza. La composición química de los ácidos grasos comunes en aceites se encuentra en la Tabla 1 [6].

Tabla 1. Composición química de ácidos grasos comunes en aceites

Aceite Vegetal	Composición de ácidos grasos (No. carbonos/ No. insaturaciones) [% p/p]				
	16/0	18/0	18/1	18/2	18/3
Maíz	11.67	1.85	25.16	60.60	0.48
Colza	3.49	0.85	64.40	22.30	8.23
Soya	11.75	3.15	23.26	55.53	6.31
Girasol	6.08	3.26	16.93	73.73	0.00

Debido a los problemas de depósitos de carbón en el motor, la durabilidad del motor y la contaminación por aceite lubricante, asociados con el uso de aceites como biocombustibles, estos deben ser derivatizados para ser compatibles con los motores existentes. Para ello, generalmente el biodiesel se obtiene por reacciones de transesterificación. La transesterificación se puede llevar a cabo mediante catálisis alcalina, catálisis ácida, catálisis enzimática y con alcoholes en condiciones supercríticas. Los métodos más utilizados son la catálisis alcalina y la catálisis ácida. Durante esta reacción se generan ésteres (producto derivatizado) y glicerol [6]. En la Figura 2 se muestran los productos y reactivos de las reacciones de transesterificación. Mientras que en la Tabla 2 se muestran los catalizadores más utilizados para la obtención de biodiesel por reacciones de transesterificación.

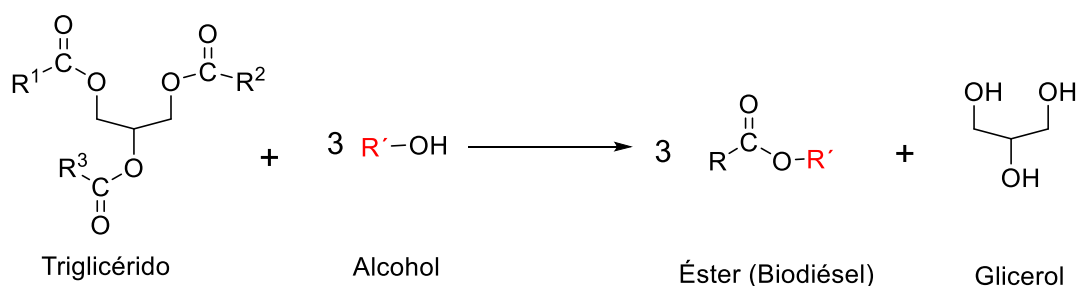


Figura 2. Reacción de transesterificación (R' : CH_3 , $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ y R^1 , R^2 , R^3 : cadena de ácido graso del triglicérido)

Tabla 2. Catalizadores más utilizados para la obtención de biocombustibles

Tipo de Catalizador	Ejemplos
Ácidos	H ₂ SO ₄ , HCl.
Básicos	NaOH, KOH, NaOCH ₃ , NaOCH ₂ CH ₃ , KOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ , propóxido de potasio y carbonatos

Sin embargo, los biocombustibles obtenidos por un proceso de transesterificación tienen desventajas ya que se produce glicerol, compuestos oxigenados y ácidos grasos que no son transformados durante la reacción de transesterificación. Estos compuestos se encuentran mezclados en solución y es muy difícil su separación, por lo que las reacciones de transesterificación requieren de elevadas inversiones en tecnología para mantener un proceso eficiente ^[6].

Una alternativa al proceso de transesterificación es la hidroconversión catalítica de aceites vegetales para la producción de hidrocarburos (alcanos) que pueden ser utilizados como combustibles (Diésel verde). La hidroconversión catalítica de aceites se puede lograr utilizando un catalizador heterogéneo a altas temperaturas y presiones de hidrógeno. Este proceso tiene grandes ventajas, ya que los productos generados tienen mejores propiedades (mayor resistencia a la oxidación, menor densidad, mayor índice de cetanos, y es libre de compuestos oxigenados) comparado con los obtenidos por el proceso de transesterificación. Otra ventaja de este proceso es que se puede utilizar la misma infraestructura de las refinerías de petróleo. Para lograr esto, es necesario transformar a los triglicéridos de los aceites vegetales en hidrocarburos saturados ^[7]. Durante la hidroconversión catalítica de aceites se llevan a cabo distintas rutas de reacción en las cuales los triglicéridos son convertidos en distintos intermediarios para finalmente obtener como productos principales hidrocarburos saturados, propano, CO₂ y agua.

Para que estas reacciones ocurran, es necesario emplear un catalizador adecuado. La hidroconversión con catalizadores a base de sulfuros de W, Mo y Ni ha demostrado ser una opción para la síntesis de Diésel verde ^[8]. Estos catalizadores

poseen estructuras activas del tipo Ni-W-S. Se ha descrito que estas fases interactúan fuertemente con soportes a base de TiO_2 o Al_2O_3 , probablemente debido a la formación de enlaces W-O-Ti o W-O-Al en los bordes del soporte. Las reacciones de hidroconversión necesitan de catalizadores con una gran cantidad de sitios activos para llevarse a cabo, por lo que los catalizadores NiWS empleados usualmente y soportados en TiO_2 o Al_2O_3 no poseen los suficientes sitios activos para llevar a cabo dichas reacciones ^[9]. Las reacciones de hidroconversión catalítica pueden favorecerse con la adición de P, permitiendo la formación de la especie $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. La formación de esta especie le confiere al catalizador acidez y estabilidad estructural (capacidad de aceptar y liberar electrones sin descomponerse). Además, le permite generar una alta cantidad de sitios activos y un alto poder oxidante en reacciones redox ^[9].

1.2 Marco teórico

1.2.1 Catalizadores

Los catalizadores son especies químicas capaces de incrementar la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumido en el proceso. En la reacción, el catalizador favorece procesos cíclicos en los cuales un sitio activo del catalizador forma un complejo con los reactantes y los intermediarios, a partir del cual se desprenden los productos y restaurando el sitio activo original y continuando el ciclo catalítico ^[10].

1.2.2 Catálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea los catalizadores que actúan se encuentran en una fase diferente a la de los reactivos y productos. Los catalizadores más utilizados consisten en metales soportados en un sólido poroso, los cuales tienen grandes ventajas a nivel industrial. Los catalizadores heterogéneos poseen una gran cantidad de sitios activos uniformes y no uniformes por lo que es necesario caracterizar dichos sitios ^[10].

1.2.3 Componentes de un catalizador

1.2.3.1 Fase activa

La fase activa es una especie catalítica capaz de producir la aceleración en la reacción química. Las fases activas pueden ser:

- Metálicas
- Aislantes
- Semiconductores

Las fases activas depositadas sobre la superficie de un soporte son por lo general metales y semiconductores. Los catalizadores aislantes por lo general no están soportados. Los catalizadores metálicos son principalmente metales que son capaces de formar óxidos, los cuales son fáciles de reducir. Estos catalizadores son ampliamente utilizados para hidrotratamiento catalítico ^[10].

1.2.3.2 Soporte

El soporte es una especie que generalmente es poco activo en la reacción. Posee una gran superficie específica y porosidad, y su objetivo principal es extender el área de la fase activa. Se ha encontrado que el soporte mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura; facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas evitando su acumulación de calor, así como el incremento en el interior del catalizador mejorando las características mecánicas.

Los soportes sólidos usados en catálisis heterogénea poseen cavidades que reciben el nombre de poros. Dichos poros se clasifican en función de su tamaño en tres grupos ^[10]:

- Macroporos: Poros de diámetro superior a 50 nm
- Mesoporos: Poros de diámetro entre 2 y 50 nm
- Microporos: Poros de diámetro inferior a 2 nm (20 Å).

1.2.3.3 Promotor

Es una especie química que es agregada al catalizador con el objetivo de mejorar sus características catalíticas. Dichas especies son poco activas, pero al interaccionar con la fase activa aumentan significativamente su actividad, selectividad y la resistencia a la desactivación. El promotor puede interactuar de manera física estabilizando así las características estructurales del sólido; o bien puede interactuar de manera química o electrónica, la cual favorece la transferencia de electrones entre los reactivos y el catalizador. Por lo tanto, los promotores se clasifican como físicos y químicos. Los aditivos que se utilizan para mantener la integridad física del soporte o de la fase activa depositada se les conoce como promotores físicos. Cuando el aditivo aumenta la actividad intrínseca de la fase activa se le denomina promotor químico. Existen además promotores químicos negativos; es decir, inhibidores de reacciones químicas laterales no deseadas. Los promotores pueden agregarse durante la preparación del catalizador o durante la reacción ^[10].

1.2.4 Características deseables de un catalizador

Un catalizador adecuado debe reunir propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las propiedades más importantes de un catalizador son la actividad, selectividad y estabilidad ^[10].

1.2.4.1 Actividad catalítica

La actividad catalítica hace referencia a la velocidad con la cual un catalizador conduce una reacción hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la ausencia de un catalizador, bajo las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. La actividad puede incrementarse al aumentar la temperatura, aunque de esta manera se puede acortar la vida del catalizador o generar reacciones indeseables ^[10].

1.2.4.2 Selectividad

La selectividad es una medida en la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más de los productos deseados. Depende de las condiciones del medio (presión, temperatura, composición de los reactivos, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador), por lo cual se debe hablar de una reacción selectivamente catalizada bajo condiciones específicas de reacción ^[10].

1.2.4.3 Estabilidad

La estabilidad es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades (actividad y selectividad) en un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficiencia con respecto al tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. Generalmente la eficacia de un catalizador se expresa en términos de vida útil del catalizador. Un catalizador adecuado debe permanecer inalterable por un largo tiempo de funcionamiento ^[10].

1.2.5 Efecto del Ni como promotor

Los catalizadores promovidos por níquel han sido ampliamente estudiados para el hidrotatamiento catalítico. Los catalizadores de níquel son uno de los candidatos más prometedores debido a su alta actividad, bajo costo y abundancia ^[11]. En los catalizadores para hidrotatamiento catalítico el Ni se puede encontrar a la orilla de las láminas de WS₂, lo cual genera un aumento en las velocidades de reacción debido a que forma fases activas NiWS. Generalmente, la actividad catalítica aumenta en relaciones molares Ni/(Ni+W) de 0.3 a 0.5 ^[12].

El efecto del Ni como promotor depende de la influencia de factores tales como el método de preparación, modificaciones al soporte, procedimiento de activación y cambio de pH. Dichos cambios generan la presencia de diversas estructuras indeseables de las fases activas NiWS y la interacción del promotor Ni y el soporte formando espinelas ^[12].

1.2.6 Soporte a base de óxidos mixtos

Los soportes deben exhibir una alta estabilidad térmica y gran capacidad para dispersar la fase activa. Los procesos de hidrotatamiento catalítico requieren de altas temperaturas, por lo tanto, es necesario utilizar materiales altamente estables con propiedades ácidas y gran área específica. Una de las alternativas es la aplicación de los óxidos metálicos como soportes, ya que son capaces de presentar una gran diversidad de propiedades estructurales, generándose sitios ácido-base con propiedades catalíticas. Algunos sistemas de óxidos mixtos descritos son TiO₂-MgO, Al₂O₃-MgO, Al₂O₃-ZnO, Al₂O₃-CaO, TiO₂-Al₂O₃ y SiO₂-ZnO, en donde la adición de pequeñas cantidades de MgO, TiO, CaO, contribuye a mejorar la actividad, selectividad o estabilidad en reacciones de hidrodesulfuración, deshidrogenación, hidrogenación, oxidación, entre otras ^[13].

1.2.7 Soporte TiO₂-Al₂O₃

Los catalizadores a base de sulfuros de Co (o Ni)- Mo (o W) soportados en alúmina han sido ampliamente utilizados para procesos de hidrotratamiento catalítico.

Recientemente los soportes a base de estructuras anatasa de TiO_2 han llamado la atención como soportes alternos, debido a que se ha descrito que los catalizadores soportados en Titania tienen un aumento significativo en la actividad comparados con los catalizadores soportados en alúmina ^[14]. Sin embargo, los catalizadores soportados en TiO_2 anatasa son polimorfos metaestables por lo que tienden a transformarse en su forma termodinámicamente estable (rutilo), lo que genera la disminución de la actividad de los catalizadores y pérdida de área superficial. Para solucionar estos problemas de estabilidad térmica, el soporte de Titania es dopándolo con alúmina. Soportes de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en catalizadores a base de sulfuros de W o Mo han sido utilizados para hidrotratamiento catalítico. El soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorece la dispersión de las fases activas NiWS_2 ^[15].

1.2.8 Método de precipitación

El método de precipitación es una técnica estándar que consiste en la sobresaturación de los precursores óxidos del soporte. Los soportes sintetizados por el método de precipitación tienen una menor dispersión homogénea de la superficie. Los óxidos mixtos sintetizados por precipitación maximizan el área superficial del soporte dando una mejor área de dispersión para las fases activas ^[16]. Los alcóxidos son los precursores más versátiles para la síntesis del soporte debido a su elevada reactividad con componentes nucleofílicos (como el agua) ^[17]. En la Figura 3a se muestra que en la hidrólisis con agua, los hidroxilos (OH) se unen al átomo metálico (M) desplazando, total o parcialmente, a los ligandos alcóxido (OR). Posteriormente una condensación se efectúa entre dos moléculas parcialmente hidrolizadas, como se muestra en la Figura 3b.

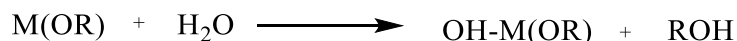


Figura 3a. Reacción de hidrólisis del alcóxido metálico

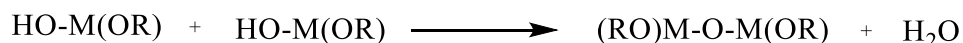


Figura 3b. Reacción de condensación

1.2.9 Activación del catalizador

Los catalizadores más utilizados para hidrotratamiento catalítico son los de CoMo, NiMo y NiW, los cuales necesitan ser sulfurados para generar las fases activas ^[18]. Las fases activas de los catalizadores NiW soportados son similares a las fases NiMoS ó CoMoS de los catalizadores NiMo y CoMo, los cuales son placas de MoS₂ donde los átomos de Ni están colocados en las orillas. La formación de las fases Ni-W-S ocurre por redispersión o migración del Ni a los bordes de las láminas WS₂. La orientación y morfología de cúmulos de MoS₂ dependen de los precursores óxidos presentes en los catalizadores. Sakashita ^[19] reportó que los precursores óxidos de Mo forman cúmulos multilaminares de MoS₂ unidos al soporte, los cuales se forman en las orientaciones espaciales (A), (B) y (C) como se muestra en la Figura 4.

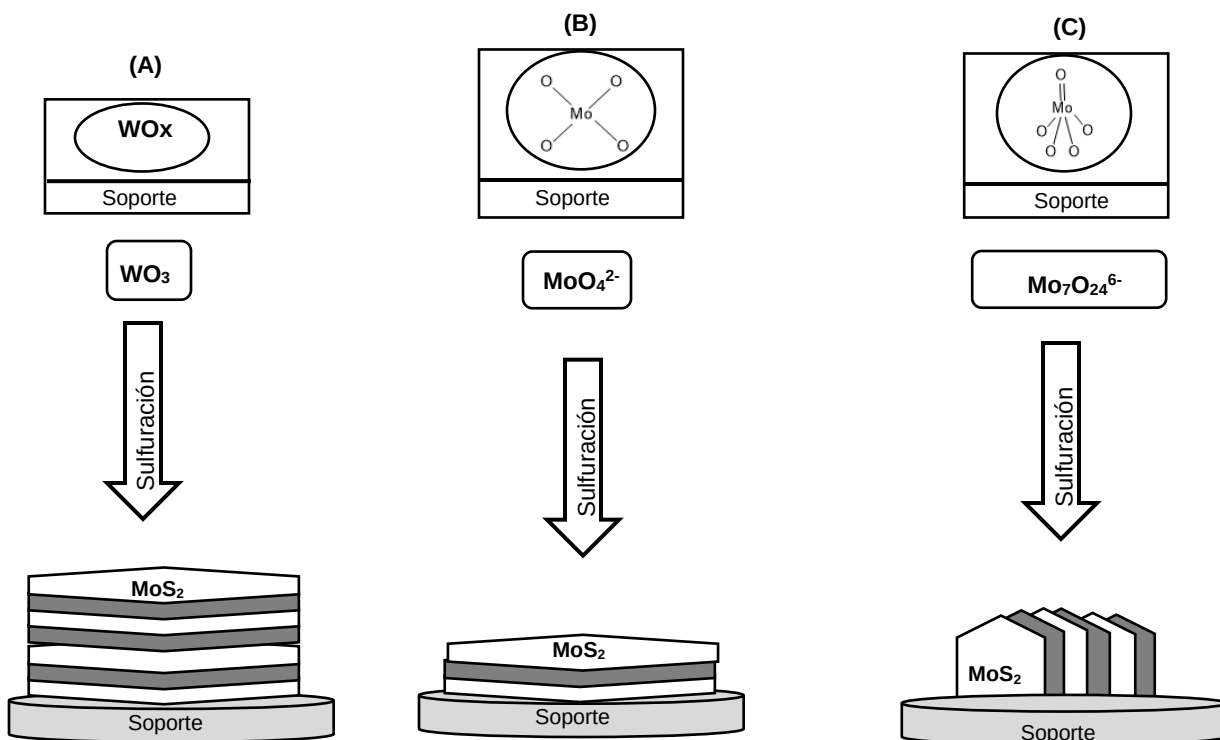


Figura 4. Orientación y morfología de los cúmulos de MoS₂

La orientación (A) forma cúmulos multilaminares MoS₂ de óxidos de molibdeno MoO₃ los cuales presentan un gran número de átomos de Mo que mantienen uniones Mo-O-Al, las cuales no migraron durante la sulfuración. En la orientación (B) se forman cúmulos de óxidos de molibdeno con estructura tetraédrica, los cuales

se transforman en estructuras mono-laminares simples de cúmulos MoS_2 . La orientación (C) presenta cúmulos de óxidos de molibdeno con estructuras octaédricas, las cuales permiten la formación de multiláminas de MoS_2 unidas por las esquinas, siendo la orientación más activa ^[19]. Las láminas formadas poseen forma hexagonal con bordes saturados de Mo y S. Tøpsoe ^[20] reportó que cerca de los bordes saturados de S, se encuentran los sitios BRIM, que contienen azufre y poseen carácter metálico. La Figura 5 muestra un modelo representativo de la fase NiMoS .

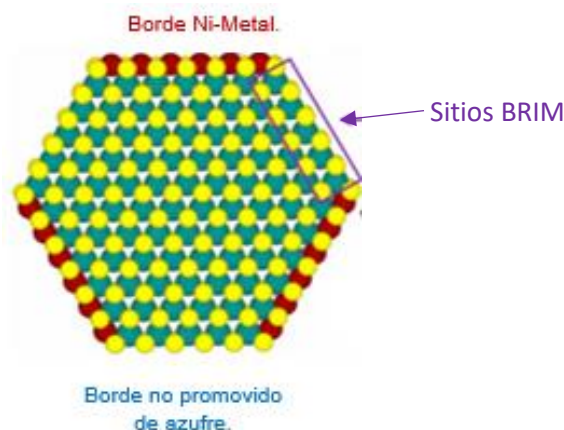


Figura 5. Modelo representativo de la fase NiMoS

Los sitios BRIM permiten la unión de las moléculas de azufre, y si el hidrógeno de los grupos SH se encuentra disponible en sitios de las orillas más próximas, éste se transfiere y las reacciones pueden llevarse a cabo; siendo los sitios BRIM catalíticamente activos para el hidrotratamiento catalítico. Además, tienen la ventaja de ser sitios abiertos, los cuales permiten la adsorción de moléculas refractarias impedidas estéricamente, y estos sitios no sufren envenenamiento ^[20].

1.2.10 Hidroconversión catalítica

Durante el proceso de hidroconversión catalítica es necesario emplear un catalizador heterogéneo compuesto de una parte metálica y óxidos mixtos. Los sitios metálicos son los encargados de las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, mientras los sitios ácidos son necesarios para la isomerización y actividades de craqueo. Por lo tanto, es muy importante favorecer el equilibrio entre

el metal y el sitio ácido para mejorar la selectividad del producto, la actividad y la estabilidad [21].

1.2.10.1 Proceso de hidroconversión catalítica de triglicéridos

La hidroconversión de triglicéridos implica la hidrogenación de los dobles enlaces de cadenas laterales y la eliminación de oxígeno en los sitios metálicos de los catalizadores. La hidroconversión catalítica de la mayoría de los aceites vegetales conduce a la producción de hidrocarburos C₁₅-C₁₈, es decir, una mezcla líquida dentro del rango de punto de ebullición de un diésel derivado del petróleo [22].

La hidroconversión catalítica de triglicéridos lleva a cabo diferentes pasos como se muestran en la Figura 6 [23]:

1. Se hidrogenan los enlaces C=C de las cadenas de los triglicéridos.
2. Las moléculas de triglicéridos hidrogenados se dividen para formar ácidos grasos libres, monoglicéridos y diglicéridos.
3. Estos intermediarios son entonces convertidos en alcanos por tres vías diferentes: descarboxilación, descarbonilación y hidrodesoxigenación (o deshidratación/hidrogenación).
4. Los alcanos n-C₁₅ a n-C₁₈ producidos pueden ser convertidos en isómeros ramificados o alcanos de cadena más corta.

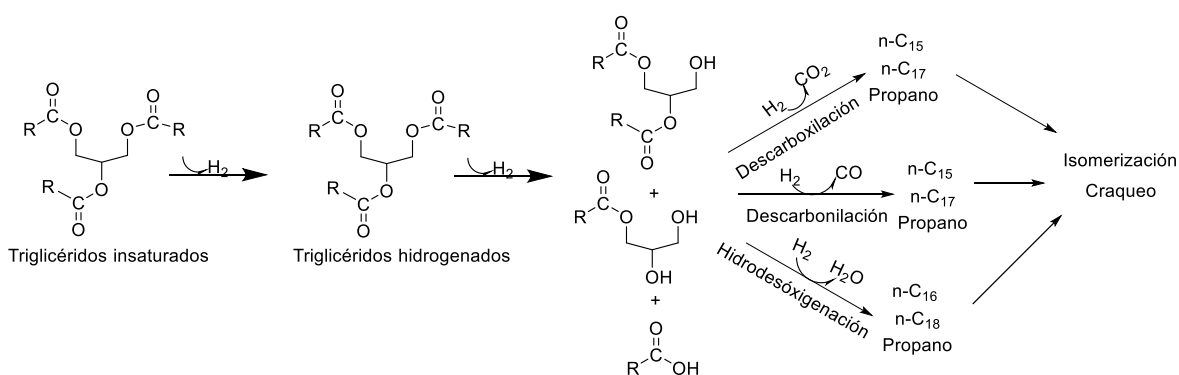


Figura 6. Ruta de reacción en la hidroconversión catalítica de aceites vegetales [23]. (R: cadena de ácido graso del triglicérido)

1.2.10.2 Catalizadores utilizados para hidroconversión catalítica de triglicéridos

Los catalizadores más utilizados para la hidroconversión catalítica de aceite vegetal son los de Co-W, Co-Mo, Ni-Mo y Ni-W con relaciones molares de los metales del grupo VIII y el grupo VI de 0.30 a 0.54 respectivamente. Los soportes comúnmente reportados son la γ -Al₂O₃ o las zeolitas [24].

A pesar de haber mejorado la hidroconversión catalítica de triglicéridos para producir diésel verde, los catalizadores aún necesitan ser mejorados [12]. Si bien los actuales catalizadores comerciales utilizados en la obtención de combustibles renovables se han optimizado para procesar las materias primas del petróleo, los nuevos catalizadores para procesar los aceites vegetales pueden sintetizarse teniendo en cuenta las siguientes consideraciones [25]:

1. Alta actividad hacia la desoxigenación
2. Resistencia al agua
3. Estabilidad térmica
4. Capacidad de regenerarse en los procesos de hidroconversión
5. Un alto grado de acidez

En la actualidad se han propuesto catalizadores que generan diésel verde con propiedades similares a las de un diésel comercial. Charutisi et al. [26] obtuvieron diésel verde a partir de aceite vegetal de soya utilizando un catalizador de sulfuros de zirconio soportado en una zeolita híbrida obteniendo un rendimiento del 26.5%. Los estudios de Nasikin et al. [27] mostraron que el diésel verde obtenido utilizando catalizadores NiMo soportados en zeolitas tuvo un rendimiento del 60.40%. Hancsók et al. [28] utilizaron catalizadores de Pt soportados en Al₂O₃ para obtener diésel verde con un rendimiento del 90%. Sotelo-Boyás et al. utilizaron catalizadores NiMo soportados en Al₂O₃ para obtener diésel verde con altos rendimientos y altos contenidos de hidrocarburos lineales de C₁₅ a C₁₈. [29]. Sin embargo, la investigación continúa mejorando para encontrar un mejor catalizador que promueva altos rendimientos y una alta selectividad hacia cadenas C₁₅ a C₁₈.

1.2.10.3 Catalizadores NiPW en la hidroconversión catalítica de aceites

Los catalizadores empleados en el proceso de hidroconversión catalítica son básicamente constituidos por un metal soportado en un soporte de óxido de alta área superficial. La función metálica será responsable de la hidrodeshidrogenación del aceite y la isomerización, por lo tanto, la selección del metal es muy importante. Se han empleado diferentes tipos de catalizadores para llevar a cabo estas reacciones, estos se basan en metales de transición reducidos o sulfurados tales como CoMoS o NiMoS, o metales nobles (Pt, Pd, Ir, Rh, Os). Los catalizadores más activos contienen metales nobles, que tienen una alta actividad en la hidroconversión de ácidos libres y ésteres de metilo; sin embargo, el precio de los catalizadores es muy alto. Los sulfuros metálicos son una buena alternativa, estos catalizadores muestran buena actividad en la hidroconversión de triglicéridos. Sin embargo, un subproducto de la reacción es el agua, por lo que es necesario una fuente de sulfuro para mantener la estabilidad de los sulfuros metálicos ^[30]. Una alternativa interesante es el uso de catalizadores basados en especies de Ni, P y W ^[31]. Dichos catalizadores son muy activos para reacciones de hidroconversión catalítica, son bastante estables y resistentes a la presencia de agua y tienen un costo menor que los catalizadores basados en metales nobles ^[32].

1.3 Justificación

Aproximadamente el 50% del petróleo crudo producido a nivel mundial es refinado en combustibles de transporte. El uso cada vez mayor de una materia prima no renovable tiene un impacto significativo en las emisiones de gases de efecto invernadero. El diésel verde tiene como objetivo reducir las concentraciones de los gases de efecto invernadero en la atmósfera. Esto sucede debido a que el CO₂ emitido por el diésel verde puede ser fijado por las plantas para que realicen su proceso de fotosíntesis y reutilizado para la regeneración de cultivos oleaginosos en un corto periodo de tiempo, además contiene un alto contenido de alcanos, un bajo contenido de compuestos oxigenados y un alto índice de cetanos. La síntesis de diésel verde por hidroconversión catalítica se favorece utilizando catalizadores más activos que contengan una mayor cantidad de sitios ácidos. Esto puede lograrse utilizando polioxometalatos soportados, lo que permite una buena distribución de las especies precursoras de la fase activa. En este trabajo se pretende sintetizar diésel verde utilizando catalizadores a base de polioxometalatos de NiPW y soportados en TiO₂-Al₂O₃.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Estudiar y evaluar la actividad de los catalizadores NiPW soportados en TiO_2 - Al_2O_3 en reacciones de hidroconversión catalítica de aceite vegetal para la obtención de diésel verde.

1.4.2. Objetivos específicos

1.4.2.1 Sintetizar y caracterizar el soporte 95% mol TiO_2 y 5% mol Al_2O_3 por fisisorción de N_2 y potencial z para conocer las propiedades superficiales del sólido.

1.4.2.2 Sintetizar y caracterizar a los catalizadores NiPW/ TiO_2 - Al_2O_3 por espectroscopía Raman y de reflectancia difusa UV-vis para conocer las especies en estado óxido de Ni, W y PW.

1.4.2.3 Evaluar la actividad de los catalizadores NiPW/ TiO_2 - Al_2O_3 en las reacciones de hidroconversión catalítica de aceites vegetales para la obtención de diésel verde comparando su actividad con los catalizadores de referencia.

Capítulo 2

Metodología

2. Metodología

En este capítulo se describen las metodologías seguidas para la síntesis y caracterización de los catalizadores NiW y NiPW en estado óxido; así como la síntesis y caracterización del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Al final de este capítulo se describen las metodologías seguidas para la evaluación catalítica, así como los métodos de análisis de los productos de reacción.

2.1 Síntesis del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El soporte fue sintetizado por el método de precipitación. Los precursores que se utilizaron en la síntesis de óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con concentraciones 95% mol de TiO_2 y 5% mol de Al_2O_3 fueron isopropóxido de aluminio $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$ disuelto en 2-propanol e isopropóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$. La hidrólisis se llevó a cabo con agua desionizada hasta la formación del precipitado. El precipitado se secó a 120°C durante 4 horas y se calcinó a 550°C por 4 horas.

2.1.2 Caracterización del soporte

2.1.2.1 Fisisorción de Nitrógeno.

Las propiedades texturales del soporte se obtuvieron con ayuda de un equipo ASAP 2010 Micrometrics. Para ello, se debe de desgasificar al soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ antes de la medición, para lo cual el soporte se expone a 12 h de vacío de 30×10^{-6} mm Hg a 300°C . El área superficial específica y el tamaño de poro se calcularán aplicando los modelos de Brunauer, Emmet y Teller (BET) y BJH respectivamente.

2.1.2.2 Potencial- ζ

El punto isoeléctrico del soporte se obtuvo en un equipo Malvern ZetaSizer 3000. Para ello, se pesaron 0.05 g de soporte calcinado y se mezcló con una solución de NaNO_3 0.01 M a 25°C . El pH de la mezcla se ajustó con una solución de NH_4OH 0.1 M y HNO_3 0.1 M, respectivamente.

2.2 Síntesis de catalizadores

2.2.1 Síntesis del catalizador NiW/TiO₂-Al₂O₃

El soporte TiO₂-Al₂O₃ sintetizado por el método de precipitación se impregnó por el método de llenado de poro con soluciones de metatungstato de amonio (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ y nitrato de níquel Ni(NO₃)₂ con una concentración de 25% p/p WO₃ y una relación molar 0.3 de (Ni/ Ni +W). La solución tuvo un pH de impregnación de 4.0. Los sólidos impregnados se secaron a 120°C por 4 h y se calcinaron a 400°C por 4 h.

2.2.2 Síntesis del catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃

Los catalizadores a base de polioxometalos de fosfuro de tungsteno promovido por níquel y soportado en TiO₂-Al₂O₃ se sintetizaron con una proporción de 25% p/p WO₃ y de 0.3 mol de (Ni/ Ni +W) por el método de impregnación vía húmeda. Para ello, el metatungstato de amonio hidratado (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ x H₂O se disolvió en agua desionizada y fue llevada a pH=9.0 con NH₄OH. Posteriormente, la solución se llevó a pH=4.0 con ayuda de H₃PO₄. A la solución se le agregó nitrato de níquel hexahidratado (NaNO₃ x 6 H₂O). Los sólidos se secaron por medio de calentamiento con agitación suave por 2 horas. Posteriormente con ayuda de una mufla se secaron a 120°C durante 4 horas y calcinaron a 400°C por 4 horas.

2.2.3 Caracterización de catalizadores en solución y estado óxido

La caracterización de los catalizadores es una herramienta útil para poder estudiar la estructura, geometría y especies involucradas en la actividad de los catalizadores.

2.2.3.1 Espectroscopía Raman

En la espectroscopía Raman ocurre una interacción que se produce entre una molécula y un fotón. Cuando el fotón colisiona elásticamente con una molécula, se dispersa sin que su frecuencia se modifique. Si el fotón no colisiona de manera elástica se intercambia energía entre la molécula y el fotón incidente. Los espectros

Raman proporcionan información sobre la estructura de compuestos inorgánicos como lo son los metales [33].

Los catalizadores fueron pulverizados y homogeneizados para posteriormente ser analizados en un espectrómetro GX Raman FT-IR de Perkin Elmer, equipado con un láser Nd:YAG (1064 nm) y un detector InGaAs. Los sólidos se compactaron en un contenedor de muestra hasta obtener una superficie plana. Para el barrido se realizaron 10 escaneos con una potencia de láser entre 100-200 mW, en un intervalo de 100 a 1200 cm^{-1} y resolución de 2-16 cm^{-1} .

2.2.3.2 Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD-UV-vis)

La espectroscopía de reflectancia difusa es comúnmente utilizada para la determinación de la simetría y el entorno de los iones metálicos de transición soportados en los catalizadores [34]. El modelo utilizado fue el propuesto por Kubelka y Munk $F(R_\infty)$ [35] describe que la reflectancia de la muestra es análoga a la transmitancia en la ecuación de Lambert-Beer. La reflectancia de la muestra a profundidad infinita (R_∞) es:

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2 R_\infty} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde R_∞ es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación incidente que es reflejada.

Los catalizadores fueron analizados en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración. Los catalizadores se analizaron a longitudes de onda de entre 200 y 1100 nm con 1 nm de resolución, slit de 1 y velocidad de 960 nm/min. Como referencia de reflectancia difusa se usó el estándar Spectralón-SRS-99-010 (99 % de reflectancia).

2.2.3.3 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé

una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. Las vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia ^[36]. Se caracterizaron las soluciones de impregnación utilizando un equipo Frontier Perkin Elmer FT-IR acoplado con un Pike Gladi ATR. Los espectros de las muestras se obtuvieron a números de onda entre 4000 y 350 nm.

2.3 Evaluación catalítica

Los catalizadores calcinados se activaron por sulfuración con un flujo de 4 L h⁻¹ de una mezcla de H₂S/H₂ de 10 % v/v a una temperatura de 400°C y una presión de H₂ de 1 bar. La evaluación catalítica se llevó a cabo en un microreactor de flujo continuo. En base a los resultados discutidos en el capítulo 3, se llevaron a cabo 2 análisis.

2.3.1 Hidroconversión catalítica a altas conversiones

La hidroconversión catalítica del aceite de soya nuevo se llevó a cabo utilizando los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ y NiPW/TiO₂-Al₂O₃. Los resultados de este análisis fueron comparados con el catalizador NiW/Al₂O₃ industrial. Para este análisis se utilizó una mezcla de aceite nuevo en heptano de concentración 80 % v/v con 1 % p/p de dimetil disulfuro. Las condiciones de la reacción se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de reacción en la hidroconversión catalítica a altas conversiones.

Variable	Valor
Flujo de aceite	0.1 cm ³ /min
Temperatura	380 °C
Presión de H ₂	40 bar
Flujo de H ₂	35 cm ³ /min
Tiempo de reacción	4 horas
Masa catalizador	1 g

2.3.2 Régimen cinético

Las muestras obtenidas de evaluación catalítica en un régimen cinético fueron tomadas a diferentes temperaturas de 380, 390, 400 y 410 °C cada hora. Los resultados obtenidos con los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ y NiPW/TiO₂-Al₂O₃ fueron comparados con los obtenidos con el catalizador NiW/Al₂O₃ industrial. En este experimento se utilizó una mezcla de aceite nuevo en heptano de concentración 10% v/v con 0.5% p/p de dimetil disulfuro. Las condiciones de la reacción se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de reacción en la hidroconversión catalítica en un régimen cinético.

Variable	Valor
Flujo de aceite	0.4 cm ³ /min
Tiempo de reacción	4 horas
Presión de H ₂	40 bar
Flujo de H ₂	35 cm ³ /min
Masa catalizador	0.01 g

2.3.1 Análisis de reactivos y productos

2.3.1.1 Caracterización del aceite

2.3.1.1.1 Densidad

La densidad de las muestras de aceite de soya nuevo fue medida a 25°C en un tubo de ensayo. La metodología para la determinación de esta prueba se realizó siguiendo la NMX-F-211-1987 ^[37]. 5 ml de la muestra de aceite nuevo fueron medidos utilizando una micropipeta y registrando su masa por triplicado. La densidad se midió de acuerdo a la ecuación 2:

$$\rho = \frac{m_{aceite}}{v_{aceite}} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde ρ es la densidad, m_{aceite} es la masa del aceite (g) y v_{aceite} el volumen del aceite (mL).

2.3.1.1.2 Índice de acidez

La finalidad de esta prueba es conocer el porcentaje de ácidos grasos libres en la muestra de aceite de soya nuevo. La metodología más ampliamente utilizada para determinar la acidez, es la acidimetría, que consiste en la valoración volumétrica utilizando soluciones normalizadas de alcálisis. Es denominado **índice de acidez**, que expresa ^[38]:

$$\text{Índice de acidez} = \text{mg KOH para neutralizar 1 g de materia de aceite} \quad \text{Ecuación (3)}$$

La determinación de esta prueba fue realizada siguiendo la norma NMX-F-252-1985 ^[39]. En principio se preparó una solución de KOH 0.1 N, la cual se estandarizó con una solución de ftalato ácido de potasio 0.05 M. Posteriormente se mezclaron 5 gramos de aceite con 20 mL de una solución de etanol al 95% v/v y dos gotas de fenolftaleína al 1%. Finalmente las muestras se valoraron con una solución estandarizada de KOH 0.1 N. El valor ácido se calculó utilizando la ecuación 4:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{PM_{KOH} N V}{m_{aceite}} = \frac{\text{mg KOH}}{\text{g de aceite}} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde PM_{KOH} , es la masa molar del KOH (mg/meq), N es la normalidad de la solución de KOH (meq/mL), V es el volumen gastado (mL).y m_{aceite} es la masa de aceite (g).

2.3.1.1.3 Índice de peróxidos

El método tradicional para la determinación de peróxidos lipídicos es el **índice de peróxidos volumétrico**. El objetivo de esta prueba es la oxidación del ión yoduro a yodo, en medio ácido, por la acción de peróxidos lipídicos presentes en la grasa disueltas en cloroformo. El yodo formado se valora con una solución normalizada de tiosulfato de sodio, con una solución indicadora de almidón acuoso. Los resultados se expresan en *meq de oxígeno por Kg de aceite* [38].

La determinación de esta prueba se realizó de acuerdo a la norma NMX-F-252-1985 [39]. En principio, se preparó una solución de $Na_2S_2O_3$ 0.02 N la cual fue estandarizada con KIO_3 0.0017 M. Posteriormente, se mezclaron 5.0 g de la muestra de aceite nuevo con 10 mL de diclorometano y 15 ml de ácido acético glacial. Posteriormente, se adicionó 1 mL de KI 1 M y se dejó reposar 1 minuto. Se colocaron las muestras a baño maría en ebullición durante 1 minuto más. Posteriormente, se agregaron 10 ml de agua en ebullición y la mezcla caliente se valoró con la solución de $Na_2S_2O_3$ 0.02 N estandarizada. El índice de peróxidos se expresa de acuerdo a la ecuación 5:

$$\text{Índice de peróxidos} = \frac{(V_{Na_2S_2O_3} - V_0) N}{m_{aceite}} = \frac{\text{meq de oxígeno}}{\text{Kg de aceite}} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde $V_{Na_2S_2O_3}$ es el volumen gastado de $Na_2S_2O_3$ (mL), V_0 es el volumen del blanco (mL), N es la normalidad del $Na_2S_2O_3$ (meq/mL) y m_{aceite} es la masa del aceite (Kg).

2.3.1.2 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica analítica dedicada a la separación, identificación y cuantificación de mezclas de sustancias volátiles y semivolátiles. El Diésel verde y el aceite de soya serán analizados de forma cualitativa y cuantitativa empleando cromatografía de gases, la cual permitirá separar los ésteres metílicos

mediante cromatografía de gases ^[41]. El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer AutoSystem XL con un detector de ionización en flama (FID) y una columna HP-Ultra 2 (30 m x 0.332 mm i.d.).

2.3.1.2.1 Caracterización de los productos de reacción

Para el análisis cromatográfico se preparó una mezcla de 100 µL de la muestra de producto de reacción en 10 mL de diclorometano. Las condiciones del cromatógrafo para el análisis de los productos a conversiones altas se muestran en la Figura 7. El tiempo de elución total fue de 45 minutos.

Rampa:

35°C (10 min)

7°/min → 250°C

250°C (5 min)

Temperatura inyector: 250°C

Temperatura detector: 320°C

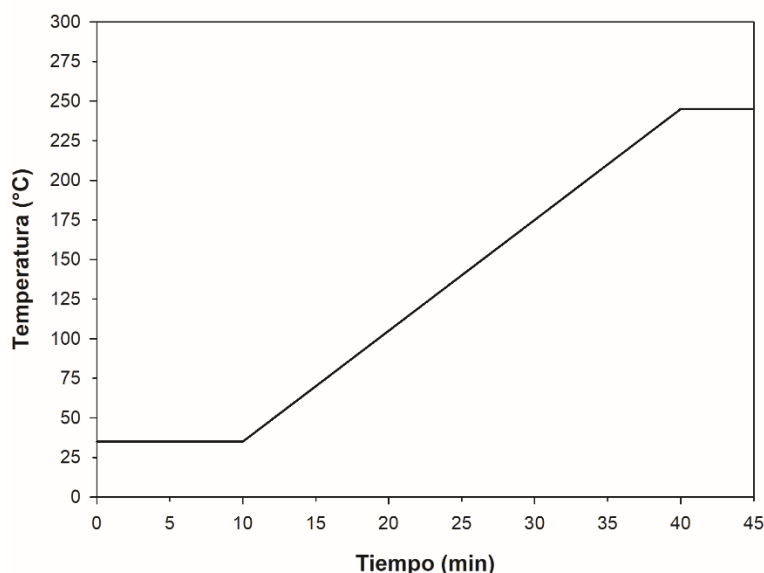


Figura 7. Condiciones del cromatógrafo para el análisis del producto de reacción a altas conversiones.

2.3.1.2.2 Derivatización de ácidos grasos

El aceite de soya nuevo, los productos de reacción a bajas y altas conversiones fueron caracterizados y cuantificados con ayuda de la cromatografía de gases. Sin embargo, las muestras contienen ácidos grasos los cuales no pueden ser identificados por la cromatografía por lo que es necesario emplear una transesterificación de las muestras con la finalidad de esterificar los ácidos grasos para que de esta manera puedan ser detectados por el cromatógrafo.

Para conocer la concentración de ácidos grasos en las muestras de aceite se midieron 0.25 mL de aceite y se colocó en una ampolleta. Posteriormente, se añadieron 0.25 mL de H₂O desionizada con 0.1 g de NaOH y 0.25 mL de trifloruro de boro en metanol (Fluka, 1.3 M). La ampolleta se cerró y se colocó en baño maría a la temperatura de ebullición del agua por 10 min. Posteriormente, se enfrió a temperatura ambiente y se realizaron dos extracciones consecutivas con 0.5 mL de hexano. El extracto se aforó a 2 mL con una solución de 320 ppm de n-dodecano con hexano como estándar interno. Las condiciones del cromatógrafo para el análisis de los productos a conversiones altas se muestran en la Figura 8. El tiempo de elución total fue de 45 minutos.

Rampa:

130°C (5 min)

6°/min → 190°C

1°/min → 215°C

215°C (5 min)

Temperatura inyector: 250°C

Temperatura detector: 260°C

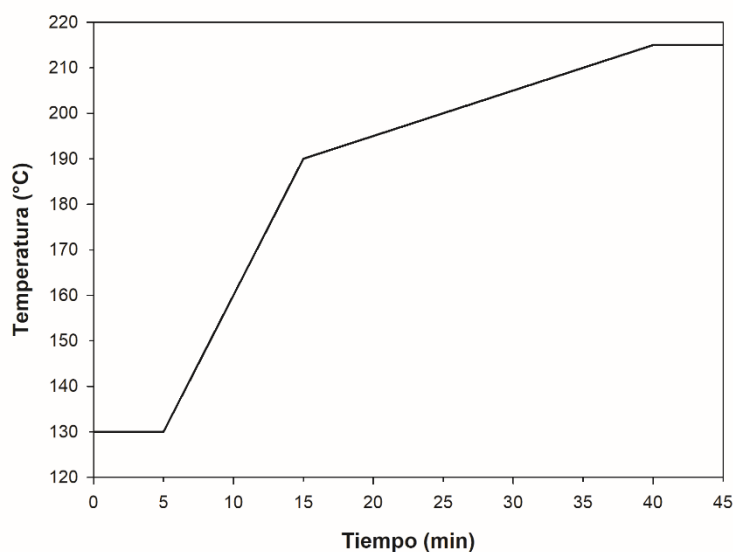


Figura 8. Condiciones del cromatógrafo para el análisis del producto de reacción en un régimen cinético.

Para cuantificar los ácidos grasos, se consideró que el valor total de la sumatoria del área de todos los picos de ácidos grasos identificados en el cromatograma representa la concentración total de ácidos grasos en la muestra de aceite. El porcentaje de cada componente se obtuvo de acuerdo a la ecuación 6 y 6.1:

$$f_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \quad \text{Ecuación (6)}$$

$$\% \text{ ácido graso (m/m)} = f_i \times 100 \quad \text{Ecuación (6.1)}$$

Donde A_i es el área del pico correspondiente a un ácido graso, $\sum A_i$ es la suma de las áreas de todos los picos de ácidos grasos y f_i es la fracción del ácido graso del total de ácidos grasos. Debido a que no se encontraron ácidos grasos inferiores a 12 carbonos, no fue necesario hacer alguna corrección a los picos. Para calcular la concentración molar de cada ácido graso, se utilizó la ecuación 7 ^[41].

$$C_i = \frac{m_i}{PM_i V} \quad \text{Ecuación (7)}$$

Donde C_i es la concentración molar del ácido graso (mol/L), m_i la masa del ácido graso (g), PM_i es la masa molar del ácido graso (g/mol) y V es el volumen (L). La m_i se calculó con la ecuación 8.

$$m_i = f_i(m_{aceites}) \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde m_{aceite} es la masa de glicéridos suponiendo que su composición en el aceite es mayor al 95% y $m_{glicerol}$ es la masa de glicerol formado después de la transesterificación.

2.3.1.3 Cuantificación de las muestras

El aceite de soya y los productos de reacción fueron cuantificados por espectroscopía infrarroja analizando la banda C=O de triglicéridos y ácidos grasos libres que se encuentran a frecuencias de 1750 y 1720 cm^{-1} respectivamente. Para ello, fue necesario construir curvas de calibrado en las cuales se puedan sustituir los valores de absorbancia de las bandas de carbonilo encontradas en las muestras.

2.3.1.3.2 Curva de referencia para cuantificación de triglicéridos

Se prepararon soluciones de aceite de soya en heptano con concentraciones de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, y 14% v/v, las cuales fueron analizadas por espectroscopía infrarroja obteniendo los valores de absorbancia de la banda C=O de triglicéridos a 1750 cm^{-1} .

2.3.1.3.2 Curva de referencia para cuantificación de ácidos grasos libres

Se prepararon soluciones de ácido esteárico en heptano con concentraciones de 0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16 y 0.20 M, las cuales fueron analizadas por espectroscopía infrarroja obteniendo los valores de absorbancia de la banda C=O de ácidos grasos libres a 1720 cm⁻¹.

2.3.2 Cálculo de parámetros cinéticos

Los parámetros cinéticos fueron calculados con los resultados obtenidos de la hidroconversión catalítica en un régimen cinético. La metodología del régimen cinético propone que el mecanismo de reacción se lleva a cabo en 2 pasos, el primero es la conversión de triglicéridos a ácidos grasos libres y el segundo es la conversión de ácidos grasos libres a diésel verde. Por lo tanto, se calcularon los parámetros cinéticos de cada paso de reacción.

La velocidad de reacción y la constante de velocidad, fueron estimadas considerando una cinética de reacción de pseudo primer orden. Las reacciones de pseudo primer orden son reacciones de segundo orden del tipo:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{Ecuación (9)}$$

Si cualquiera de los reactantes tiene una concentración tan grande comparada con el otro que durante la reacción, prácticamente no presenta cambio alguno en su concentración, la cinética original de segundo orden toma la forma de una de primer orden.

Sí $[B] \gg [A]$ entonces $[B]$ es constante, por lo tanto:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k''[A] \quad \text{Ecuación (9.1)}$$

La cinética de la reacción sería entonces:

$$-\frac{dC_{tg}}{dt} = k''C_{tg} \quad \text{Ecuación (9.2)}$$

La expresión de la conversión para cada paso de reacción es:

$$X_{tg} = \frac{C_{tg0} - C_{tgf}}{C_{tg0}} \quad \text{Ecuación (10)}$$

Donde X_{tg} es la conversión de triglicéridos, C_{tg0} es la concentración de triglicéridos inicial y C_{tgf} es la concentración de triglicéridos final.

$$X_{agl} = \frac{C_{agl0} - C_{aglf}}{C_{agl0}} \quad \text{Ecuación (11)}$$

Donde X_{agl} es la conversión de ácidos grasos libres, C_{agl0} es la concentración de ácidos grasos libres inicial y C_{aglf} es la concentración de ácidos grasos libres final.

Las ecuaciones de las constantes de velocidad de cada paso del mecanismo de reacción serían:

$$k_1 = \frac{-\ln(1 - X_{tg})}{t} \quad \text{Ecuación (12)}$$

$$k_2 = \frac{-\ln(1 - X_{agl})}{t} \quad \text{Ecuación (13)}$$

Conociendo la igualdad t :

$$t = \frac{(v)(C_{tg0})}{F_{tg}} \quad \text{Ecuación (14)}$$

Donde F_{tg} es el flujo molar de triglicéridos en mol/s

Al sustituir la ecuación (14) en las ecuaciones (12) y (13) y suponiendo que la densidad del catalizador es de 1 g/cm³, tenemos:

$$k_1 = \frac{-(F_{tg}) \ln(1 - X_{tg})}{(C_{tg})(mc)} \quad \text{Ecuación (15)}$$

$$k_2 = \frac{-(F_{agl}) \ln(1 - X_{agl})}{(C_{tg})(mc)} \quad \text{Ecuación (16)}$$

Donde mc es la masa del catalizador en gramos.

Siguiendo la expresión de la cinética de la reacción $-\frac{d C_{tg}}{dt} = k'' C_{tg}$, sabemos que:

$$r = k'' C_{tg} \quad \text{Ecuación (17)}$$

Sustituyendo términos tomando en consideración las ecuaciones (15) y (16), se obtienen las expresiones de velocidad de reacción para cada paso del mecanismo:

$$r_1 = \frac{-(F_{tg}) \ln(1-X_{tg})}{(mc)} \quad \text{Ecuación (18)}$$

$$r_2 = \frac{-(F_{ag}) \ln(1-X_{ag})}{(mc)} \quad \text{Ecuación (19)}$$

Para el cálculo de la energía de activación se utilizó la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Ecuación (20)}$$

Donde R es la constante de los gases ideales igual a 1.987 cal/mol*K y E_a es la energía de activación.

Al aplicar el logaritmo natural a la ecuación (20), se tiene:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ecuación (20)}$$

Con el gráfico de Arrhenius $\ln k$ vs $1/T$ se obtiene una línea recta cuya pendiente (m) corresponde a $\frac{E_a}{R}$, por lo tanto la energía de activación se obtiene:

$$E_a = (m)(R) \quad \text{Ecuación (21)}$$

Capítulo 3

Caracterización del soporte

3. Caracterización del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.1 Potencial ζ del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado

La técnica de potencial ζ permite analizar la distribución de la carga por los sitios ácidos (H^+) o básicos (OH^-) superficiales del óxido en medio acuoso. Se basa en la suposición de que cuando el soporte es colocado en una disolución con un pH igual al punto de carga cero (pcc), éste no causará algún cambio en el pH de la solución.

Parks y col ^[42], reportaron que la titania (TiO_2) presenta un punto isoeléctrico de 4.7 y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 8.0. La Figura 7 muestra la curva de potencial ζ del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado. Entre un intervalo de pH de 1 y 4.5 se observa una disminución del potencial- ζ , lo que sugiere una saturación de H^+ en los sitios activos del óxido metálico. La intersección de la curva a $\zeta=0$ del soporte muestra un pcc=4.9 como se muestra en la Figura 9, el cual se atribuye a que el sólido adsorberá especies OH^- a $\text{pH}>4.9$.

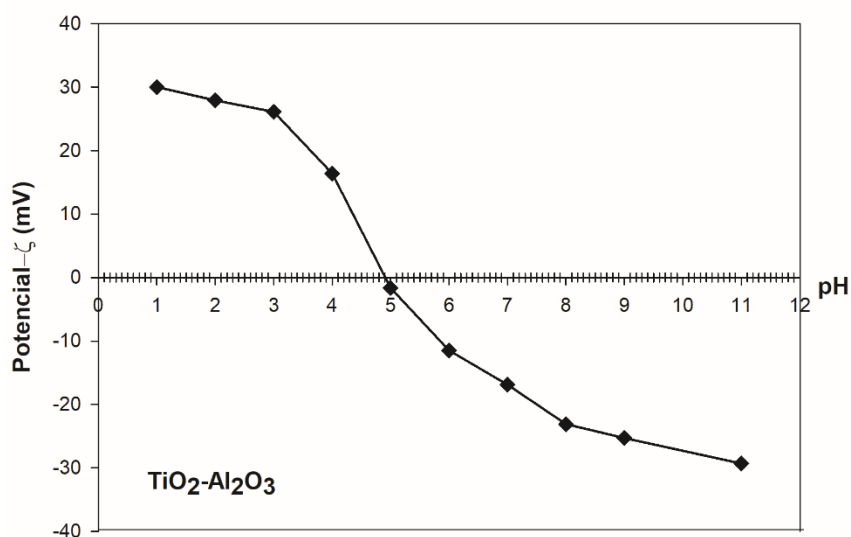


Figura 9. Potencial ζ del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 550°C

3.2 Fisisorción de N₂ del soporte TiO₂-Al₂O₃ calcinado

La fisisorción de nitrógeno a 77 K representa la técnica más utilizada para caracterizar las propiedades texturales de las superficies de los catalizadores ^[43]. El volumen de poro permite conocer la cantidad de solución necesaria para la impregnación del catalizador. En la Tabla 5 se muestran las propiedades texturales de las superficies de titania y alúmina reportadas ^[43].

Tabla 5. Propiedades texturales de soportes de TiO₂ y Al₂O₃ ^[43].

Soporte	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)
Al ₂ O ₃	274	0.47	2.8
TiO ₂	111	0.35	7.0
TiO ₂ -Al ₂ O ₃	220	0.40	7.0

En la Figura 10 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N₂ del soporte TiO₂-Al₂O₃ obtenido por el método de precipitación.

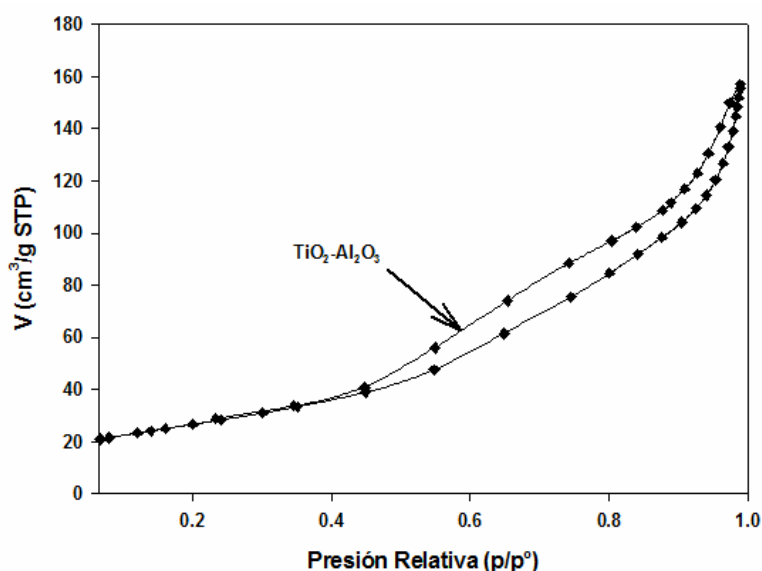


Figura 10. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del soporte TiO₂-Al₂O₃ calcinado

De acuerdo con la IUPAC este sólido presenta una isoterma de adsorción del tipo IV la cual se asocia a un sólido macroporoso y una histéresis del tipo H1 formada en la isoterma de adsorción-desorción. La cual es representativa de los sólidos con poros cilíndricos de tamaño y forma uniforme. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos de las propiedades texturales del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 6. Propiedades texturales del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Soporte	A_{BET} (m^2g^{-1})	Volumen de poro (cm^3g^{-1})	Diámetro de poro (nm)
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	190	0.42	9.53

De acuerdo con la Tabla 6, el soporte TiO_2 con 5% de Al_2O_3 aumenta su área superficial de $111 \text{ m}^2/\text{g}$ a $190 \text{ m}^2/\text{g}$. Una mayor área permite una superficie más grande para distribuir la fase activa.

3.3 Espectroscopía Raman del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado

La espectroscopía Raman ha sido utilizada como un método para estudiar e identificar las estructuras de materiales. H. Chang y P. J. Chang ^[44] demostraron que las diferentes estructuras de la titania pueden ser detectadas por espectroscopía Raman. El TiO_2 presenta 2 diferentes estructuras principales; la Anatasa y Rutilo. La estructura anatasa presenta una banda Raman intensa a 151cm^{-1} y bandas a 639, 515 y 400 cm^{-1} . La Figura 11 muestra el espectro Raman del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual presenta las 4 bandas Raman a 648, 519, 399 y 145 cm^{-1} las cuales son similares a las reportadas por Chang y col ^[44].

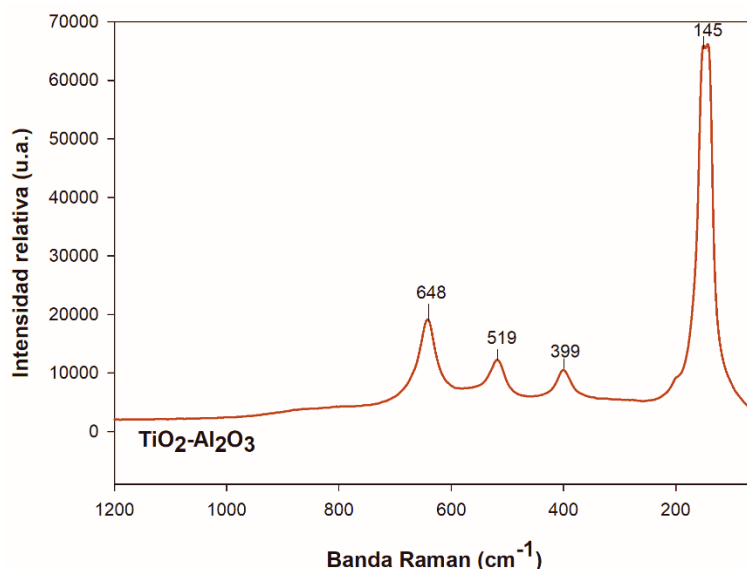


Figura11. Espectro Raman del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado

3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD-UV-vis) del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado

La espectroscopía de reflectancia difusa es uno de los métodos más sensibles para el análisis de la superficie de un sólido al absorber luz ultravioleta. Zhang y col. ^[45] investigaron que la superficie de TiO_2 absorbe también luz ultravioleta y que al igual que en Raman, las dos estructuras principales (anatasa y rutilo) absorben energía a diferentes longitudes de onda. Según sus estudios, la estructura anatasa tiene una banda máxima de absorción entre los 244-325 nm. La Figura 12 muestra el espectro UV del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual presenta dos bandas de absorción a longitudes de onda de 260 y 323 nm, las cuales corresponde con la transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ de TiO_2 anatasa.

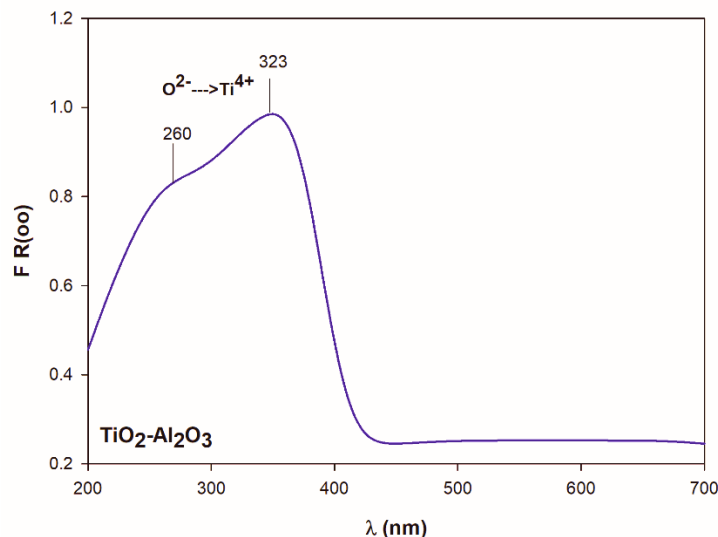


Figura 12. Espectro UV-vis del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado

3.5 Conclusiones de la caracterización del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El sólido mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó una isoterma de adsorción del tipo IV y una histéresis tipo H1, lo cual nos indica la presencia de mesoporos de forma cilíndrica uniforme.

El óxido de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó un área mayor que el TiO_2 , esto permitirá una mayor superficie para la dispersión de las fases activas.

El soporte presentó un pH neto superficial de 4.9, el cual de acuerdo con la literatura es adecuado para depositar a las especie de Ni, P y W. Por lo tanto, no existirá un cambio en las especies presentes en el catalizador por efecto del punto isoeléctrico del soporte.

Capítulo 4

Caracterización de catalizadores

4. Caracterización de catalizadores

En este capítulo se identificaron las especies depositadas de tungsteno y níquel en los catalizadores soportados en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.1 Estudio de las especies superficiales de Ni y W

4.1.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman ha sido una herramienta útil en la caracterización de la estructura molecular superficial de las especies de WO_x .

De acuerdo con Mogica y col. ^[46], las especies de W muestran bandas principales entre $800\text{-}990\text{ cm}^{-1}$ para el enlace terminal W=O , mientras que las vibraciones W-O-W aparecen entre $200\text{ y }800\text{ cm}^{-1}$. La Tabla 7 muestra un resumen de las diferentes especies de tungsteno y sus respectivas bandas Raman ^[47].

Tabla 7. Diferentes especies de tungsteno y sus respectivas bandas Raman ^[47].

Especie de tungsteno	Banda Raman (cm^{-1})
Monotungstato (WO_4^{2-})	933(f), 900(m), 845(m), 338(d)
Trióxido de tungsteno (WO_3)	805(f), 725(m), 324 (d), 270 (d)
Para-A-tungstato ($\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$)	962(f), 901(m), 650(d), 360(d), 300(d)
Para-B-tungstato ($\text{HW}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$)	955(f), 880(d), 830(d), 650(d), 360(d), 300(d)
U-metatungstato	969(f), 900(d), 650(d), 360(d)
Metatungstato ($\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$)	974(f), 967(f), 930(d), 885(m), 646(d), 200(d)
Politungstato-Y	988(f), 972(f), 900(f) 830(d), 600(d), 400(d)

Donde (f)= Intensidad fuerte, (m)=Intensidad media y (d)=Intensidad débil

Para conocer las principales bandas Raman de las especies WO_4^{2-} y $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$, se utilizaron como referencia las sales metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ y tungstato de sodio Na_2WO_4 . (Sigma-Aldrich (ACS) / Grado reactivo).

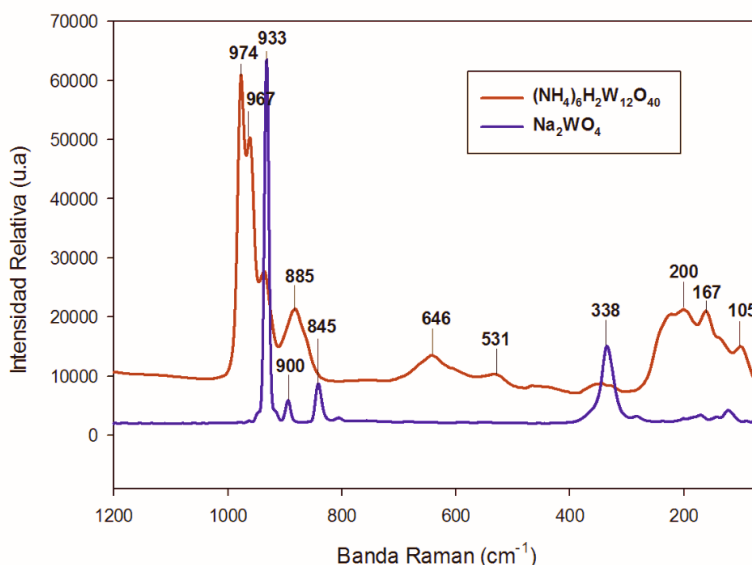


Figura 13. Espectro Raman de las sales de referencia $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ y Na_2WO_4

En la Figura 13 se puede apreciar que el metatungstato de amonio presenta bandas Raman a 974, 967, 933, 885, 646, 531, 338, 200, 167 y 105 cm^{-1} . La banda más intensa a 974 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico $\text{W}=\text{O}$, las bandas a 967, 933 y 885 cm^{-1} corresponden al estiramiento asimétrico $\text{W}=\text{O}$, mientras las bandas a 646 y 531 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ simétrico y asimétrico. La sal de tungstato de sodio muestra bandas a 933, 845 y 338 cm^{-1} . Las bandas a 933 y 845 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente de los modos de vibración de $\text{W}=\text{O}$. Esto permite asociar la banda a 974 cm^{-1} a la especie $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ y la banda a 933 cm^{-1} a la especie WO_4^{2-} .

4.1.2 Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD-UV-vis)

La espectroscopía de reflectancia difusa Ultravioleta-Visible (ERD-UV-Vis) permite conocer información sobre el tipo de simetría local (tetraédrica y octaédrica) de las especies de Ni y W presentes en el catalizador. Publicaciones recientes indican que los iones níquel con simetría tetraédrica ($\text{Ni}^{2+}_{\text{Td}}$) en solución (Ni + W) presentan bandas a 370 y 977 nm. La presencia del níquel tetraédrico podría estar asociado con la formación de las espinelas de Ni^{2+} con el soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [48]. Por otro lado, la especie de níquel con simetría octaédrica ($\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}$) presenta bandas a 400 y 730

nm y a su vez, estas pueden desplazarse debido a las interacciones Ni-soporte y Ni-W. Para conocer las principales bandas de absorción de las especies de W, se analizaron a las sales de metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ y tungstato de sodio Na_2WO_4 como referencia. La Figura 14 muestra los espectros UV-vis obtenidos de las sales de referencia y en la Tabla 8 se resumen sus principales bandas de absorción.

Tabla 8. Diferentes especies de tungsteno y sus respectivas bandas de absorción.

Especie de tungsteno	Transferencia de carga	Longitud de onda (nm)
Monotungstato ($\text{WO}_4^{2-}\text{Td}$)	$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$	233(f)
Metatungstato ($\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}\text{oh}$)	$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$	336(f), 260(m)

Donde (f) = Intensidad fuerte y (m) = Intensidad media

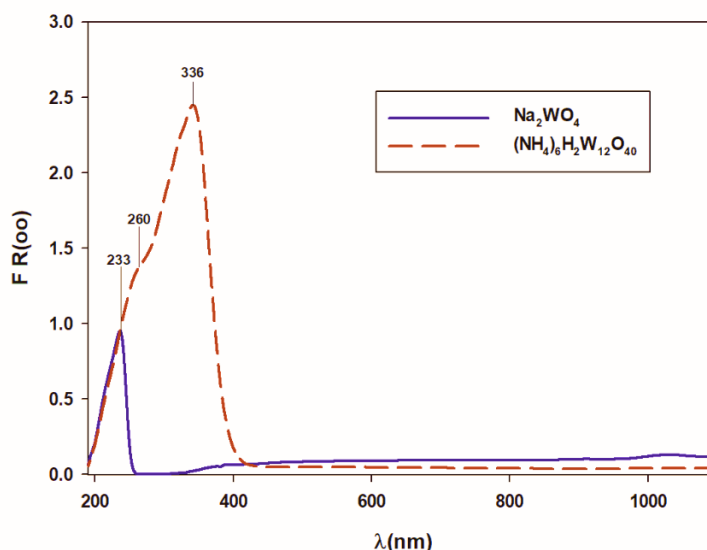


Figura 14. Espectro UV-Vis de las sales de referencia $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ y Na_2WO_4

El $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ muestra una banda con un máximo a 336 nm y bordes a 260 y 233 nm. El borde a 233 nm es relacionado a la especie WO_4^{2-} , mientras que el máximo a 336 nm se relacionan a la especie $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$. Las bandas corresponden a la transferencia de carga $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{O}^{2-}$. Esto concuerda con la espectroscopía Raman observando que la especie $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ también muestra bandas de la especie WO_4^{2-} .

Por otro lado, Betancourt y col. ^[46] reportaron las principales bandas de absorción de las especies de Ni las cuales se encuentran en la Tabla 9.

Tabla 9. Diferentes especies de níquel- y sus respectivas bandas de absorción ^[55].

Especie de Níquel	Longitud de onda (nm)
$\text{Ni}^{2+}_{\text{Td}}$	630, 585, 480
$\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}$	760, 710, 420

4.2 Caracterización de las soluciones de impregnación

En base a la caracterización por espectroscopía UV-vis y Raman, en esta sección se analizarán las especies de W y Ni de las soluciones que se utilizaron en la preparación de los catalizadores.

4.2.1 Solución de impregnación del catalizador NiW

4.2.1.1 Caracterización de la solución por espectroscopía Raman

La Figura 15 muestra el espectro Raman de la solución de impregnación para preparar el catalizador NiW. El pH de la solución fue de 4.6

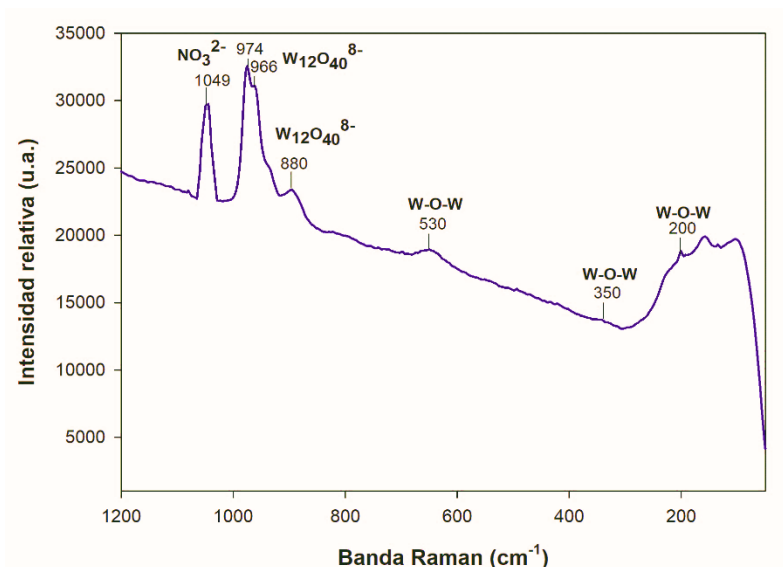


Figura 15. Espectro Raman de la solución acuosa de $\text{NiNO}_3 + \text{NH}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ a $\text{pH}= 4.6$

El espectro Raman muestra bandas similares a las de las sales de referencia, presentando bandas características al estiramiento asimétrico $W=O$ de la especie $W_{12}O_{40}^{6-}$ en 960 y 880 cm^{-1} . Además, se puede apreciar una banda a 1049 cm^{-1} la cual corresponde a iones NO_3^- proveniente de la sal de níquel.

4.2.1.2 Caracterización de la solución por espectroscopía de reflectancia difusa (UV-vis)

La Figura 16 muestra el espectro de reflectancia difusa UV-vis de la solución de impregnación para preparar el catalizador NiW.

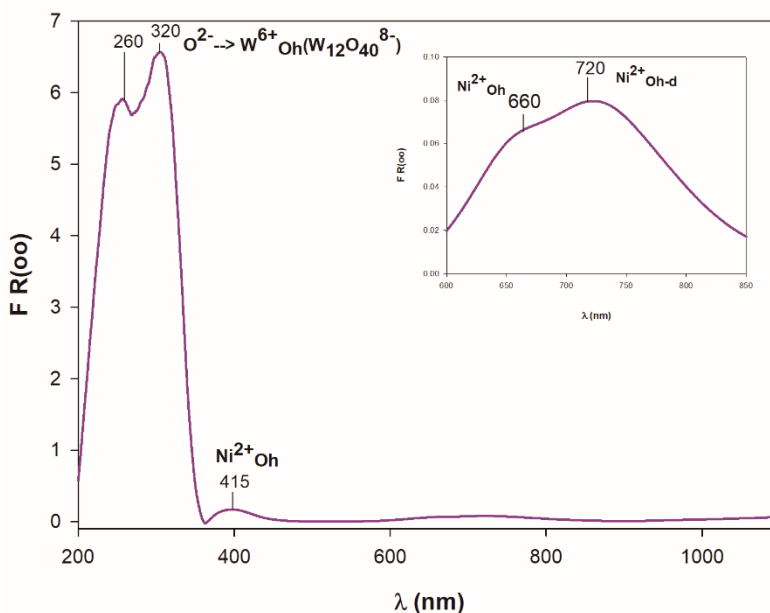


Figura 16. Espectro UV-vis de la solución acuosa de $NiNO_3 + NH_4W_{12}O_{40}$ a $pH=4.6$

El espectro UV-vis muestra dos bandas de absorción a 260 y 320 nm, las cuales se asocian a la especie $W_{12}O_{40}^{8-}(OH)$. Además, el espectro muestra dos bandas de reflectancia a 415 y 660 nm, las cuales corresponden a las especies de Ni con simetría octaédrica. La banda a 720 nm se relaciona a las especies de $Ni^{2+}_{(oh)}$ con simetría distorsionada.

4.2.2 Caracterización de la solución de NiPW

4.2.2.1 Caracterización por espectroscopía Raman

Con la finalidad de caracterizar la formación del POM de NiPW se realizaron los espectros Raman a las soluciones con los metales en las etapas de formación del POM. La Figura 17a muestra el espectro de la solución de $\text{NH}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ en agua con un ajuste de pH a 9.0, en donde se observan las bandas Raman a 933, 834 y 330 cm^{-1} asociadas a la especie WO_4^{2-} . Posteriormente, el polioxometalato (POM) de fosforo-tungsteno (PW) se formó al adicionar una solución acuosa de H_3PO_4 , hasta que el pH fue de 4.0. La Figura 17b muestra el espectro Raman del POM de PW en solución a pH=4.0. La banda a 960 cm^{-1} es diferente a las bandas de la sal de $\text{NH}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ en 974 y 966 cm^{-1} (Figura 15); lo que sugiere que al disminuir el pH de 9 a 4 la especie WO_4^{2-} se polimeriza para formar una especie incluyendo al fósforo, en este caso el POM de PW. Finalmente, la solución acuosa de nitrato de Ni se adicionó al POM de PW a pH=4.0 para formar el POM de NiPW. La Figura 17c muestra el espectro Raman del POM de NiPW en solución. Esta especie presenta una banda a 974 cm^{-1} la cual es diferente a la del POM de PW de 960 cm^{-1} (Figura 11b), lo cual sugiere que el Ni interactúa con el POM de PW para formar un heteropolioxometalato de NiPW.

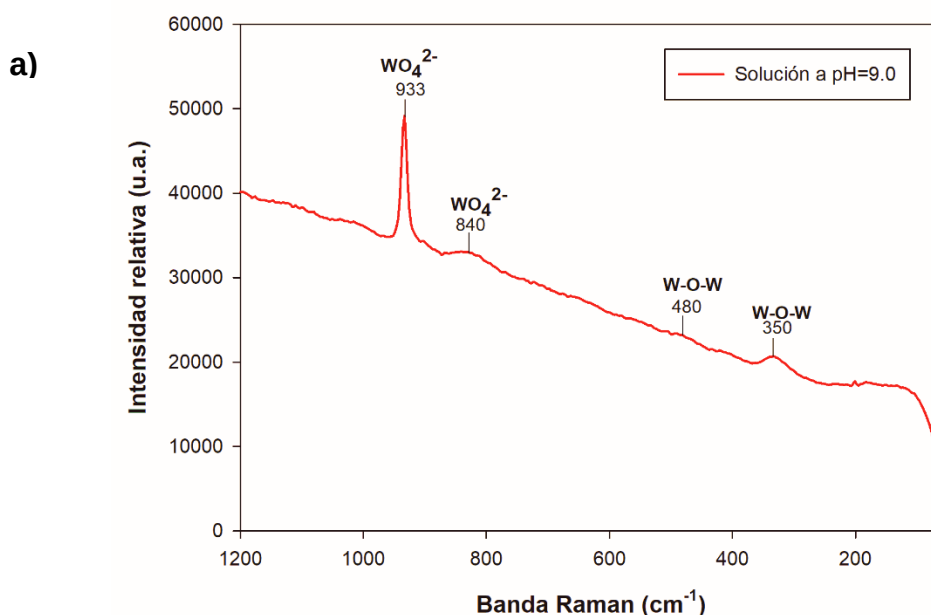


Figura 17a. Solución de $\text{NH}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ a pH=9.0

b)

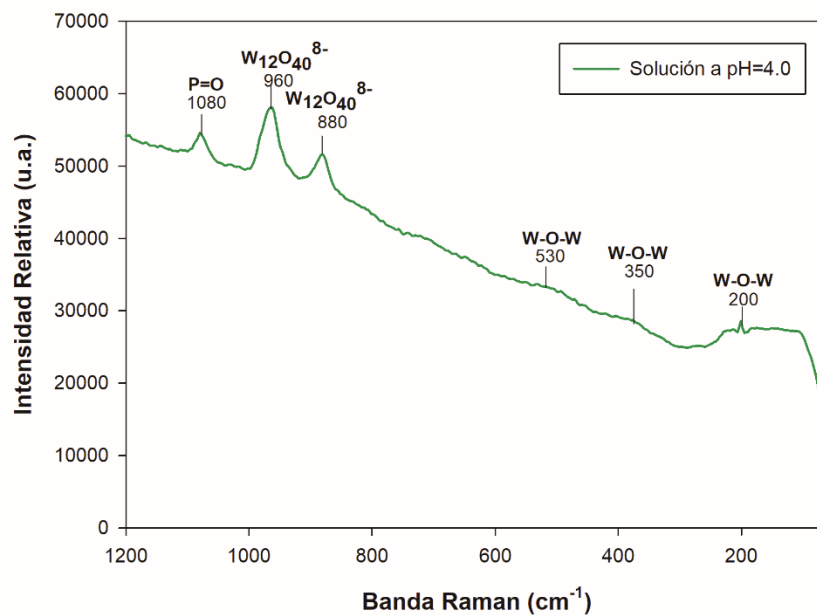


Figura 17b. Solución de $\text{NH}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ a pH=4.0

c)

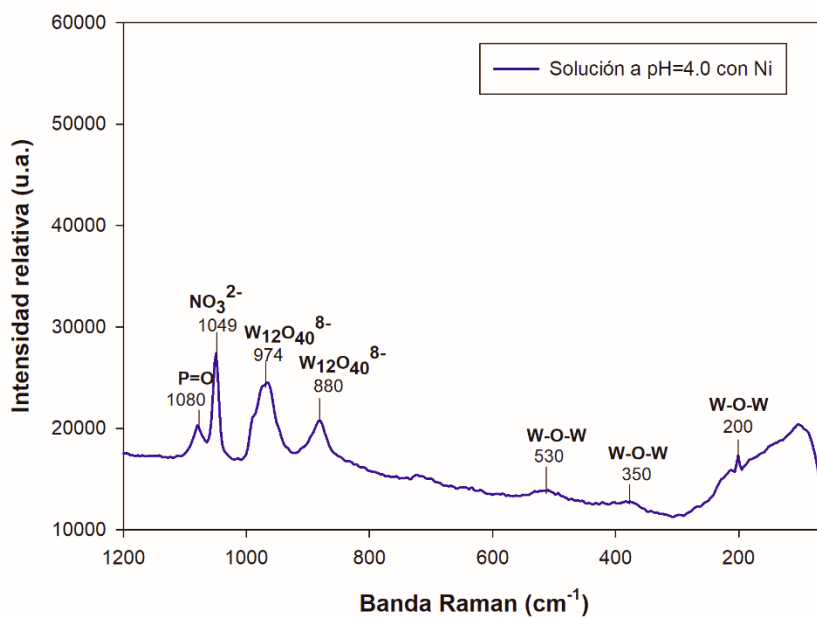


Figura 17c. Solución de $\text{NH}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ a pH=4.0 con NiNO_3

4.2.2.2 Caracterización de la solución por espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja proporciona información de los modos de vibración de los enlaces W-O de las especies de W, por lo que es una herramienta útil para identificar su estructura. La Figura 18 muestra el espectro de IR de la solución de impregnación con el POM de $PW_{12}O_{40}^{3-}$ con Ni. M. Lopez Benitez y col [42] describieron que el POM de $PW_{12}O_{40}^{3-}$ tiene 4 bandas de modos de vibración bien definidas en el rango de 700 a 1100 cm^{-1} que pueden ser usadas para su identificación. El espectro de IR muestra una banda en 1081 cm^{-1} característica de las vibraciones de estiramiento P-O, una banda a 982 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de grupos terminales W-O y finalmente, dos bandas en 891 y 815 cm^{-1} asociadas a las vibraciones W-O-W. El espectro de IR muestra bandas de vibración de los puentes W-O-W en 890 y 821 cm^{-1} . El espectro muestra también dos bandas en 1081 y 982 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones P-O y W-O respectivamente. Las bandas observadas en el espectro corresponden al POM de $PW_{12}O_{40}^{3-}$ [53].

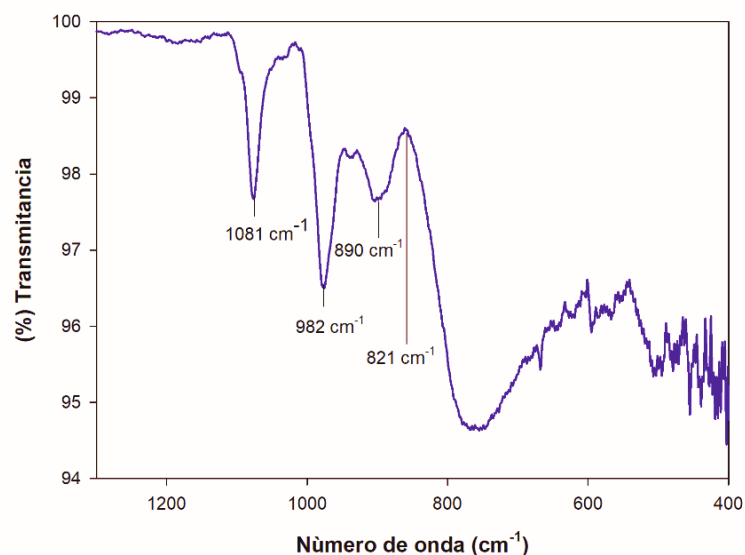


Figura 18. Espectro de IR de la solución con el POM de $PW_{12}O_{40}^{3-}$

4.2.2.3 Caracterización de la solución por espectroscopía de reflectancia difusa (UV-vis)

La Figura 19 muestra los espectros ERD-UV-Vis de la solución de $\text{NH}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ a pH=9.0, 4.0 y con NiNO_3

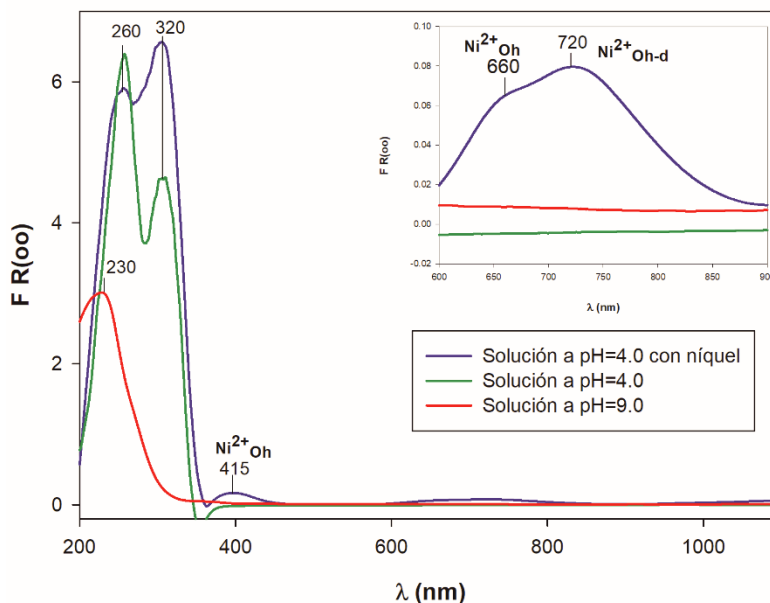


Figura 19. Espectro UV-vis de las soluciones de $\text{NH}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ a pH=9.0, 4.0 y con NiNO_3

El espectro de la solución a pH=9.0 muestra una banda de absorción en 230 nm característica de la especie $\text{WO}_4^{2-}(\text{Td})$. La solución de PW a pH=4.0 muestra dos bandas de absorción en 260 y 320 nm las cuales se asocian a la especie $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. En la región espectral entre 400-900 nm se muestran las bandas de $\text{Ni}^{2+}_{(\text{oh})}$ a 415 y 660 nm. Estas bandas están relacionadas a las observadas en la solución de NiW sin fósforo (Figura 15). La banda a 720 nm se relaciona a las especies de $\text{Ni}^{2+}_{(\text{oh})}$ con simetría distorsionada [51]. Esta distorsión se relaciona a la interacción entre el POM de PW y el Ni para formar el heteropolioxometalato de NiPW. El espectro UV-vis muestra además un cambio en la intensidad de la banda a 320 nm de la especie $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Dicho fenómeno se atribuye a que al adicionar el Ni en la solución impregnada a pH=4.0, éste interacciona con las especies de W dando lugar un cambio en la simetría local de las especies de W.

4.3 Caracterización de catalizadores en estado óxido

El soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue impregnado con las soluciones de $\text{NiNO}_3 + \text{NH}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ a $\text{pH}=4.6$ y con la solución de NiPW a $\text{pH}=4.0$ con la finalidad de obtener los catalizadores $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiPW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectivamente.

4.3.1 Catalizador $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.3.1.1 Caracterización del catalizador por espectroscopía Raman

Los espectros Raman del catalizador impregnado con $\text{NiNO}_3 + \text{NH}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ a $\text{pH}=4.6$ llamados $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ seco y $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado se muestran en las Figuras 20a y 20b, respectivamente.

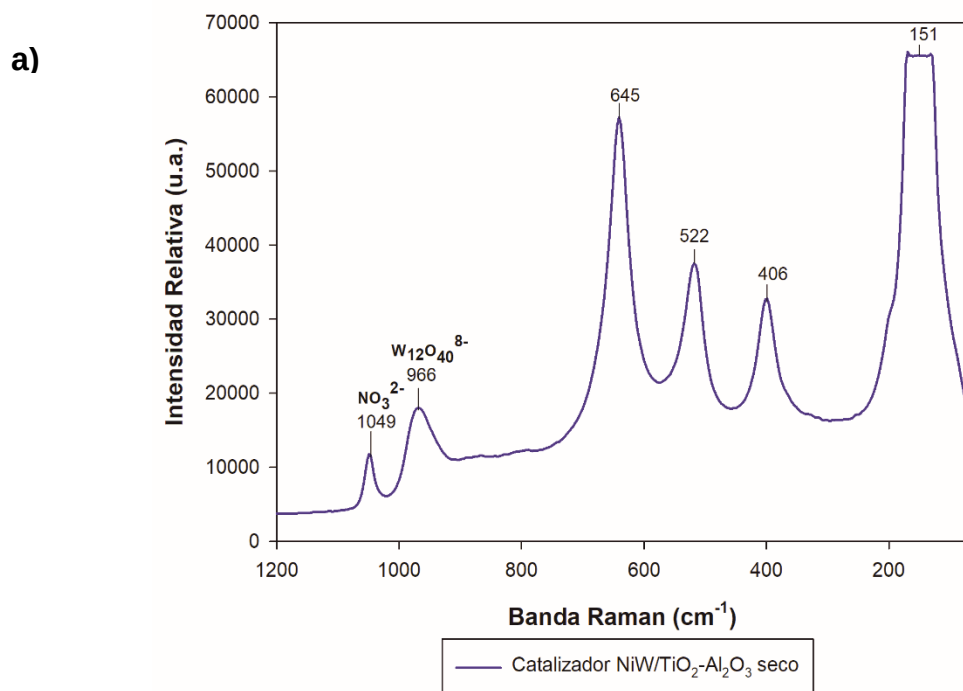


Figura 20a. Espectro Raman del catalizador $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ seco

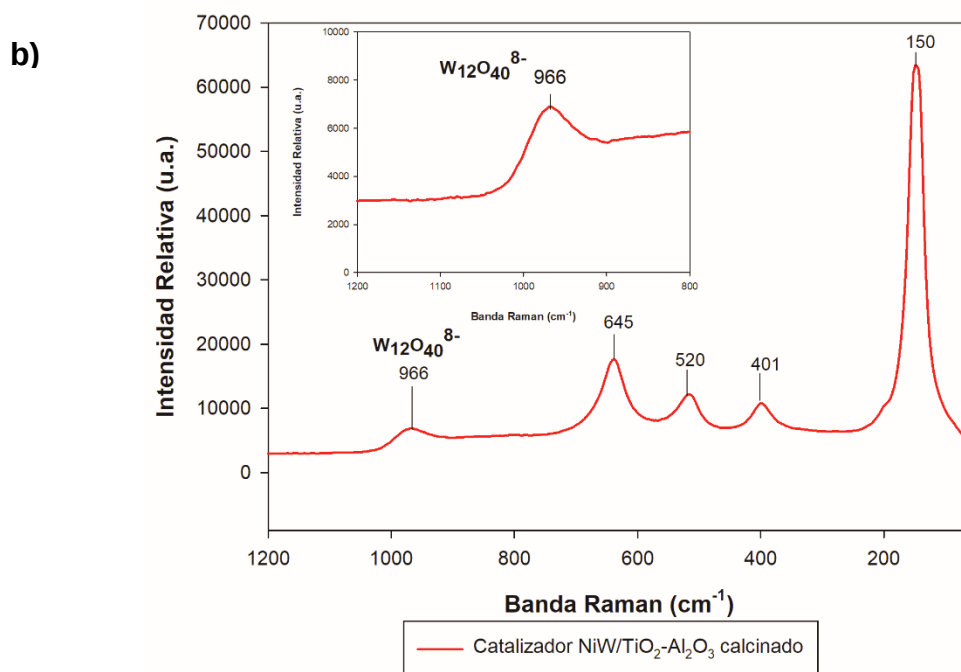


Figura 20b. Espectro Raman del catalizador NiW/TiO₂-Al₂O₃ calcinado

El catalizador NiW/TiO₂-Al₂O₃ seco presenta una banda Raman principal en 966 cm^{-1} , que de acuerdo con la Tabla 7 esta es asociada al estiramiento W=O de la especie W₁₂O₄₀⁸⁻. Además, el espectro del catalizador NiW/TiO₂-Al₂O₃ seco muestra una banda a 1049 cm^{-1} correspondiente al ion NO₃⁻, proveniente del precursor utilizado para su síntesis. El catalizador NiW/TiO₂-Al₂O₃ después de la calcinación mostró una banda Raman en 974 cm^{-1} que corresponde a la especie W₁₂O₄₀⁸⁻.

4.3.1.2 Caracterización del catalizador por espectroscopía de reflectancia difusa (ERD-UV-vis)

La Figura 21 muestra el espectro UV-vis del catalizador NiW/TiO₂-Al₂O₃ seco y calcinado.

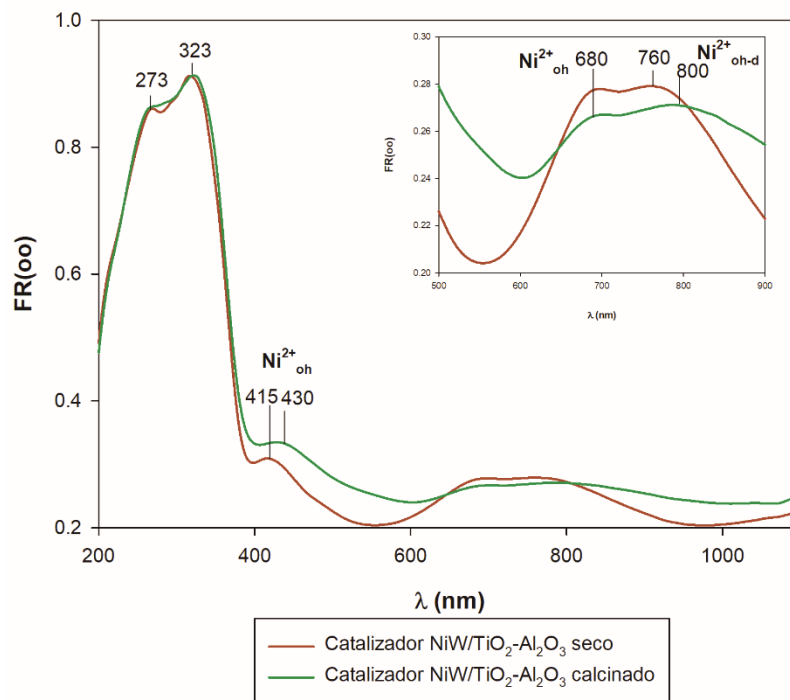


Figura 21. Espectro UV-vis del catalizador NiW/TiO₂-Al₂O₃ seco y calcinado

Los espectros de reflectancia UV-Vis del catalizador seco y calcinado muestran longitudes de onda máximas a 260, 323, 415, 430, 680, 760 y 800 nm respectivamente. Las bandas en 273 y 323 nm son características de la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ del soporte TiO₂-Al₂O₃. El catalizador seco mostró bandas a 415 y 680, las cuales corresponden a especies de $Ni^{2+}_{(oh)}$. La banda a 760 nm corresponde a especies de $Ni^{2+}_{(oh)}$ con simetría distorsionada. En el catalizador NiW calcinado se puede observar una banda a 800 nm, asociada al $Ni^{2+}_{(oh)}$ con simetría distorsionada. En resumen, las especies de Ni y W en estado óxido muestran diferencias después del proceso de calcinación, lo cual puede deberse a una interacción del ión $Ni^{2+}_{(oh)}$ adsorbido sobre la estructura $W_{12}O_{40}^{8-}$.

4.3.2 Catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃.

4.3.2.1 Caracterización del catalizador por espectroscopía Raman

Las Figura 22a y 22b muestran los espectros Raman del catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃ seco y calcinado respectivamente.

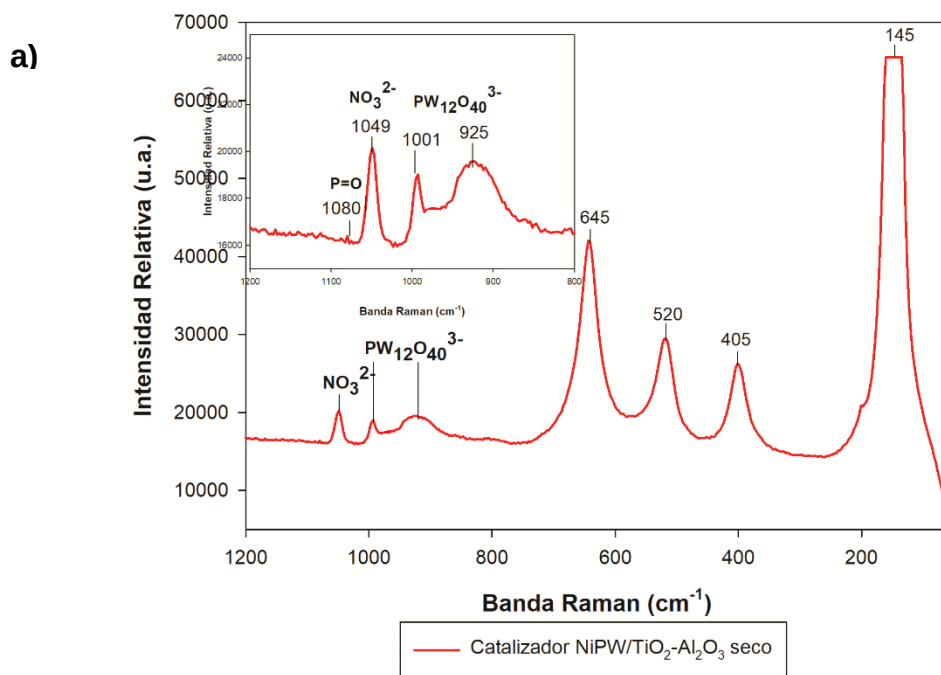


Figura 22a. Espectro Raman del catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃ seco

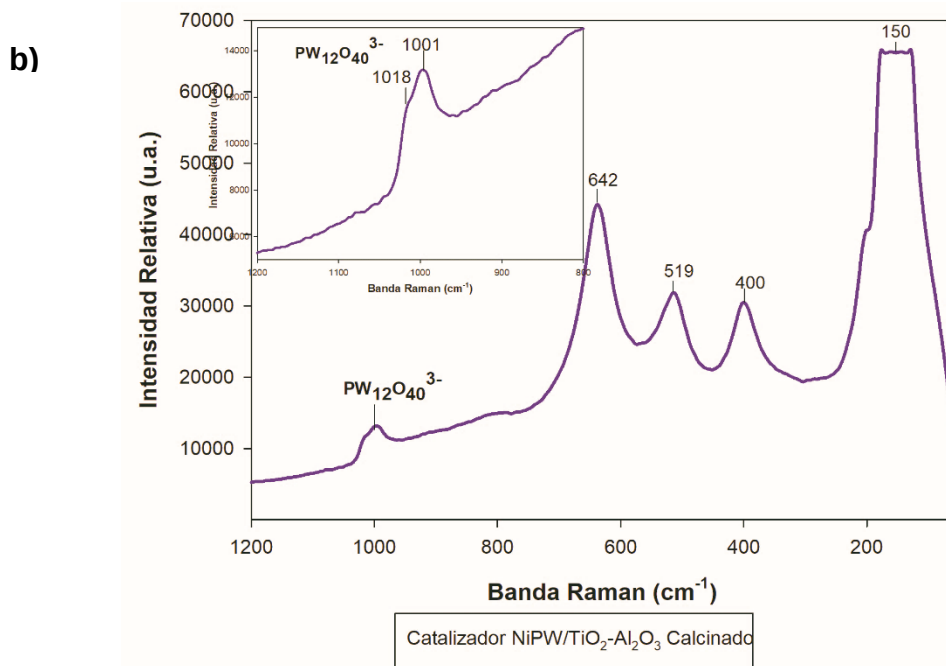


Figura 22b. Espectro Raman del catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃ calcinado

Dawson y col. ^[12] han descrito que las bandas Raman de estructuras de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ en catalizadores soportados en TiO_2 y Al_2O_3 se encuentran a 1018, 1005, 990 y 925 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones P-O y W=O respectivamente. Por lo tanto, las bandas Raman observadas en las Figuras 16a y 16b se pueden atribuir al POM de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. En la Figura 22a se observa una banda a 1049 cm^{-1} la cual corresponde a la especie NO_3^- . Esto sugiere que el POM de NiPW no se modifica por atracciones con el soporte.

4.3.2.2 Caracterización del catalizador por espectroscopía de reflectancia difusa (ERD-UV-vis)

La Figura 23 muestra los espectros UV-vis del catalizador NiPW/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ seco y calcinado.

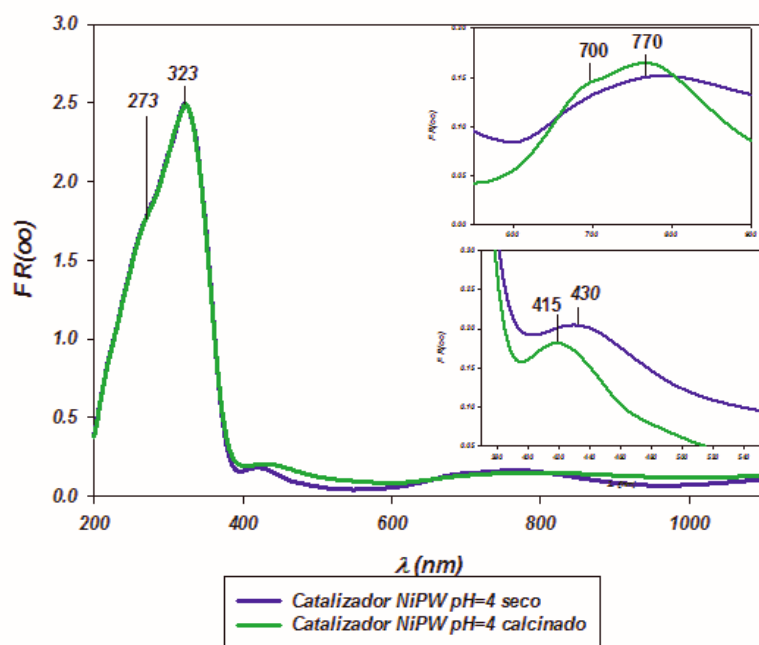


Figura 23. Espectro UV-Vis del catalizador NiPW/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ seco y calcinado

Las bandas observadas a 260 y 323 nm corresponden a la transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los catalizadores seco y calcinado muestran bandas de absorción entre 415-430 y 700 nm, las cuales son características de especies de Ni con simetría local octaédrica ($\text{Ni}^{2+}_{\text{oh}}$). La banda a 770 nm

corresponde a la especie de $\text{Ni}^{2+}_{\text{oh}}$ con simetría distorsionada. Las especies de níquel se encuentran unidas formando una interacción $\text{Ni}^{2+}_{\text{oh}}\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

4.4 Resumen de la caracterización de los catalizadores soportados en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tabla 10. Resumen de especies presentes en los catalizadores caracterizados.

Catalizador	Solución de impregnación	Catalizador seco	Catalizador Calcinado
NiW/TiO₂-Al₂O₃	$\text{WO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-} + \text{Ni}^{2+}(\text{O}_\text{h})$	$\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-} + \text{Ni}^{2+}(\text{O}_\text{h})$	$\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-} + \text{Ni}^{2+}_{\text{oh}} + \text{Ni}^{2+}_{\text{oh-d}}$
NiPW/TiO₂-Al₂O₃	$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-} + \text{Ni}^{2+}(\text{O}_\text{h})$	$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-} + \text{Ni}^{2+}(\text{O}_\text{h})$	$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-} + \text{Ni}^{2+}_{\text{oh}} + \text{Ni}^{2+}_{\text{oh-d}}$

4.5 Conclusiones de la caracterización de catalizadores soportados en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Las espectroscopias Raman y UV-vis mostraron que existen interacciones de las especies $\text{Ni}^{2+}_{\text{oh}}$ y $\text{Ni}^{2+}_{\text{oh-d}}$ con $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ y $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

La espectroscopía IR mostró la presencia del POM de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ como precursor para la síntesis del catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃. Por lo tanto, la caracterización de los catalizadores en estado óxido mostraron que las posibles interacciones son $\text{Ni}^{2+}_{\text{oh}}/\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ y $\text{Ni}^{2+}_{\text{oh}}/\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

Capítulo 5

Evaluación catalítica

5. Evaluación catalítica

5.1 Hidroconversión catalítica a altas conversiones

Con la finalidad de determinar la selectividad y la actividad de los catalizadores se realizaron hidroconversiones catalíticas a altas conversiones, es decir conversiones cercanas al 100%, esto permite verificar que realmente el catalizador transforma el aceite vegetal en biodiesel.

5.1.1 Evaluación del catalizador NiW/Al₂O₃ industrial

La Figura 24 muestra el cromatograma del producto de reacción obtenido de la hidroconversión catalítica a altas conversiones del aceite de soya con el catalizador NiW/Al₂O₃ industrial.

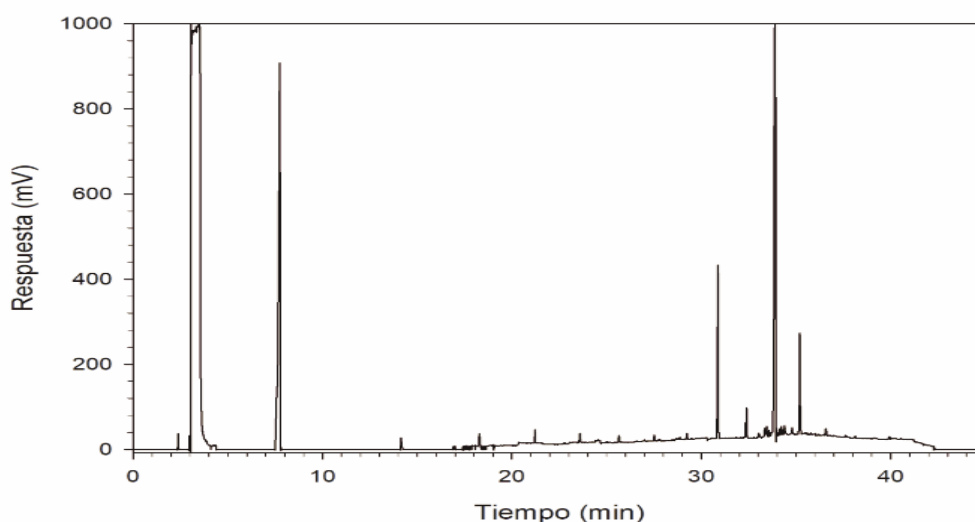


Figura 24. Perfil cromatográfico del producto de reacción de la hidroconversión catalítica del aceite de soya con el catalizador NiW/Al₂O₃ industrial

En el cromatograma se pueden apreciar 4 productos principales entre 30 y 40 min, los cuales representan una composición mayor al 95% del total de los productos. De acuerdo con el mecanismo propuesto por Oyama y col. ^[31], los productos principales de la hidroconversión catalítica de triglicéridos son los hidrocarburos C₁₅ a C₁₈.

Los picos observados a tiempos de retención menores a 30 min corresponden a alcanos ligeros, los cuales están relacionados a las reacciones de hidrocraqueo de los alcanos de cadena larga en los sitios ácidos del catalizador ^[50]. Los 4 picos principales observados a tiempos de retención mayores a 30 min corresponden a los hidrocarburos C₁₅, C₁₆, C₁₇ y C₁₈ respectivamente, los cuales corresponden al mecanismo de reacción propuesto.

Finalmente se calcularon los porcentajes de conversión de cada ácido graso durante la reacción de hidroconversión catalítica y la velocidad en la que se convirtió cada uno. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados de la reacción bajo condiciones de alta conversión en presencia del catalizador NiW/Al₂O₃ industrial

Especie	[M] inicial (mol/L)	[M] final (mol/L)	%Conversión	Velocidad de reacción (mol/g*s)
Ácido palmítico	0.390	0.0245	93.71	9.57x10 ⁻⁷
Ácido oleico	1.590	0.0180	98.87	2.55x10 ⁻⁶
Ácido linoleico	0.860	0.0154	98.20	1.34x10 ⁻⁶
Ácido linolénico	0.130	0.0034	97.34	2.29x10 ⁻⁷

5.1.2 Evaluación del catalizador NiW/TiO₂-Al₂O₃

La Figura 25 muestra el cromatograma del producto de reacción obtenido de la hidroconversión catalítica a altas conversiones del aceite de soya con el catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃.

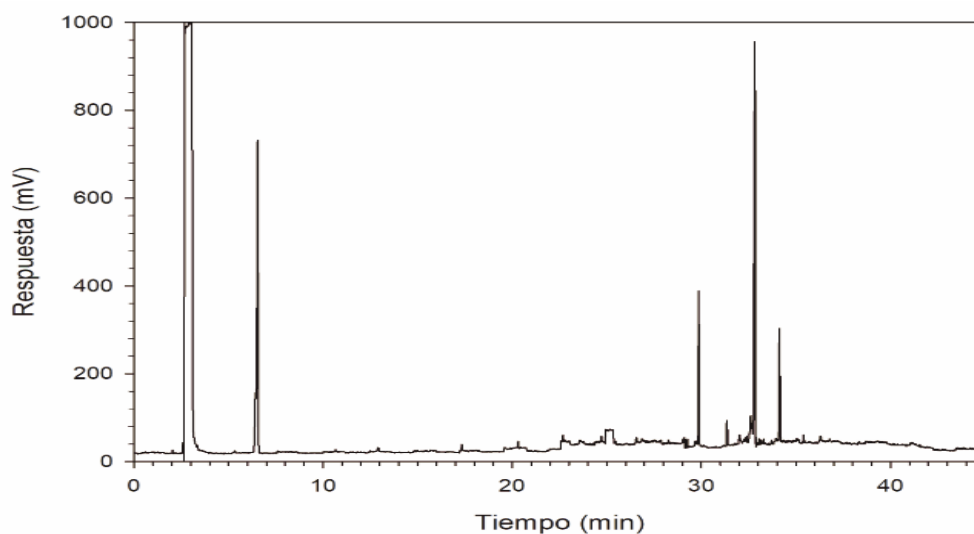


Figura 25. Perfil cromatográfico del producto de reacción de la hidroconversión catalítica del aceite de soya con el catalizador $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

El cromatograma muestra un perfil similar al obtenido con el catalizador $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ industrial. Por lo tanto, se puede concluir que los 4 picos principales observados a tiempos de retención mayores a 30 min corresponden a los hidrocarburos C_{15} , C_{16} , C_{17} y C_{18} respectivamente.

Finalmente, los porcentajes de conversión de cada ácido graso se calcularon durante la reacción de hidroconversión catalítica y la velocidad en la que se convirtió cada uno, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 12. El aceite vegetal está formado de varios triglicéridos, después de un proceso de transterificación se encontró que los triglicéridos pueden estar formados principalmente de los ácidos palmítico, oleico, linoleico y linolenico. Las concentraciones iniciales de ácidos que continenen los triglicéridos se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Resultados de la reacción bajo condiciones de alta conversión en presencia del catalizador NiW/TiO₂-Al₂O₃.

Especie	[M] inicial (mol/L)	[M] final (mol/L)	%Conversión	Velocidad de reacción (mol/g*s)
Ácido palmítico	0.390	0.0134	96.55	3.04×10^{-6}
Ácido oleico	1.590	0.0176	98.88	9.80×10^{-5}
Ácido linoleico	0.860	0.0060	99.29	7.23×10^{-5}
Ácido linolénico	0.130	0.0054	98.73	8.65×10^{-7}

5.1.3 Evaluación del catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃

La Figura 26 muestra el cromatograma del producto de reacción obtenido de la hidroconversión catalítica a altas conversiones con el catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃.

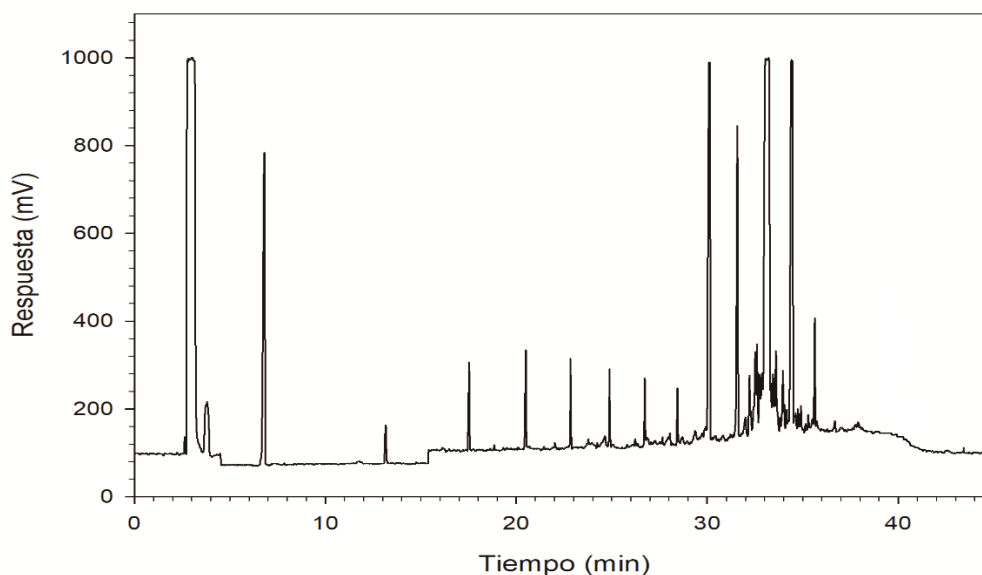


Figura 26. Perfil cromatográfico del producto de reacción de la hidroconversión catalítica del aceite de soja con el catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃

En el cromatograma se puede observar una mayor intensidad en los picos de los alcanos ligeros comparado con los obtenidos con el catalizador NiW/Al₂O₃ industrial, esto se atribuye a que el NiPW al poseer una mayor acidez favorece el hidrocraqueo de los alcanos de cadena larga. Los 4 picos de mayor intensidad observados a

tiempos de retención mayores a 30 min corresponden a los hidrocarburos C₁₅, C₁₆, C₁₇ y C₁₈ respectivamente. Sin embargo, se puede apreciar un aumento en la intensidad del pico de la especie C₁₆, esto se atribuye a que el catalizador muestra una mayor selectividad hacia la hidrodeoxigenación. Además, alrededor de los 4 picos principales se pueden apreciar señales en tiempos de retención cercanos a los de dichos picos, esto es atribuido a que el catalizador NiPW tiende a generar una mayor cantidad de isómeros de las especies C₁₅, C₁₆, C₁₇ y C₁₈. Siyang y col.^[51] reportaron que la isomerización de las especies principales del diésel verde (C₁₅, C₁₆, C₁₇ y C₁₈), mejora las propiedades y el rendimiento del combustible.

Finalmente se calcularon los porcentajes de conversión de cada ácido graso durante la reacción de hidroconversión catalítica y la velocidad en la que se convirtió cada uno. Los resultados se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Resultados de la reacción bajo condiciones de alta conversión en presencia del catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃

Especie	[M] inicial (mol/L)	[M] final (mol/L)	%Conversión	Velocidad de reacción (mol/g*s)
Ácido Palmítico	0.390	0.0033	99.15	5.23x10 ⁻⁶
Ácido Oleico	1.590	0.0117	99.26	1.06x10 ⁻⁴
Ácido Linoleico	0.860	0.0015	99.82	3.07x10 ⁻⁵
Ácido Linolénico	0.130	0.0015	98.82	4.89x10 ⁻⁷

5.1.4 Conclusiones de la hidroconversión catalítica a altas conversiones

Los resultados a alta conversión sugieren que los tres catalizadores son capaces de convertir alrededor de 100% los triglicéridos en hidrocarburos. Sin embargo, en estas condiciones de alta conversión no se aprecian las diferencias en la actividad ni en la selectividad de los catalizadores. Por lo que los catalizadores no pueden ser catalogados según su actividad o selectividad. Con la finalidad de catalogar la actividad de los catalizadores, en la siguiente sección se modificaron las condiciones de reacción para obtener una conversión que permita apreciar

diferencias en la actividad de los catalizadores. El cual lo llamaremos “régimen cinético”.

5.2 Hidroconversión catalítica a bajas conversiones

Las condiciones de la reacción de hidroconversión catalítica fueron modificadas con la finalidad de reducir la conversión de la reacción, pero sin perder el perfil de los productos de reacción, ya que un cambio en las condiciones de reacción podría modificar el mecanismo de la reacción y por lo tanto los productos de reacción serían diferentes a los de la hidroconversión catalítica convencional [51].

5.2.1 Resultados de la hidroconversión catalítica a baja conversión

Los productos de la reacción se caracterizaron por espectroscopía de IR, en donde se analizaron las bandas de estiramiento del C=O a 1750 y 1720 cm^{-1} , las cuales se asocian a los triglicéridos y ácidos grasos libres, respectivamente. Esto permitió realizar dos curvas de referencia para la cuantificación de triglicéridos totales y ácidos grasos libres en función de la intensidad de la señal de IR. Anexo No. 8.3.

La transformación de aceite vegetal a biocombustible por hidroconversión catalítica permite obtener como productos de reacción ácidos grasos libres, hidrocarburos, agua y una mezcla de gases CO/CO₂. Oyama y col [31] reporta un mecanismo de reacción basado en dos pasos: la hidrogenólisis y reacciones de desoxigenación, Figura 27. En el primer paso, la hidrogenólisis de los triglicéridos oleico, palmítico, linoleico y linolénico genera ácidos grasos libres y gas propano. En el segundo paso, la desoxigenación de los ácidos grasos libres genera hidrocarburos, agua y CO/CO₂.

La Figura 27 muestra el mecanismo de reacción de hidroconversión catalítica de triglicéridos

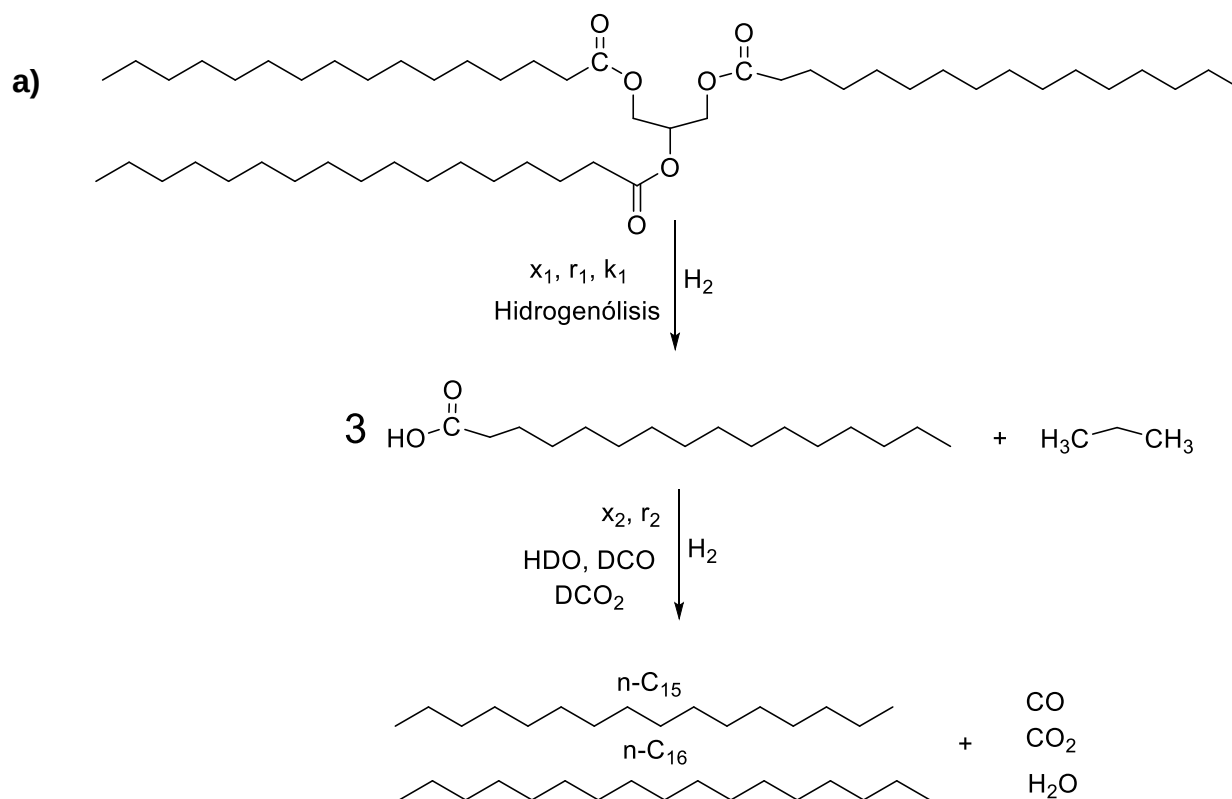


Figura 27a. Mecanismo de reacción de hidroconversión catalítica de tripalmitato de glicerilo

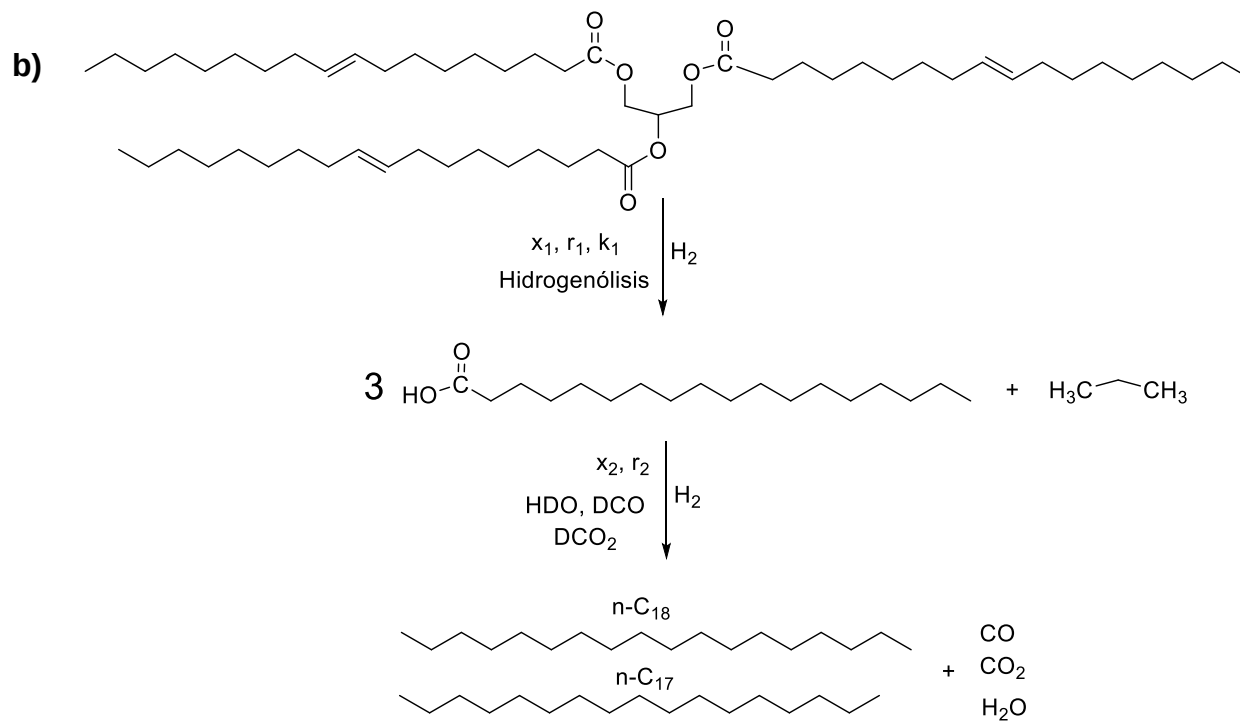


Figura 27b. Mecanismo de reacción de hidroconversión catalítica de trioleato de glicerilo

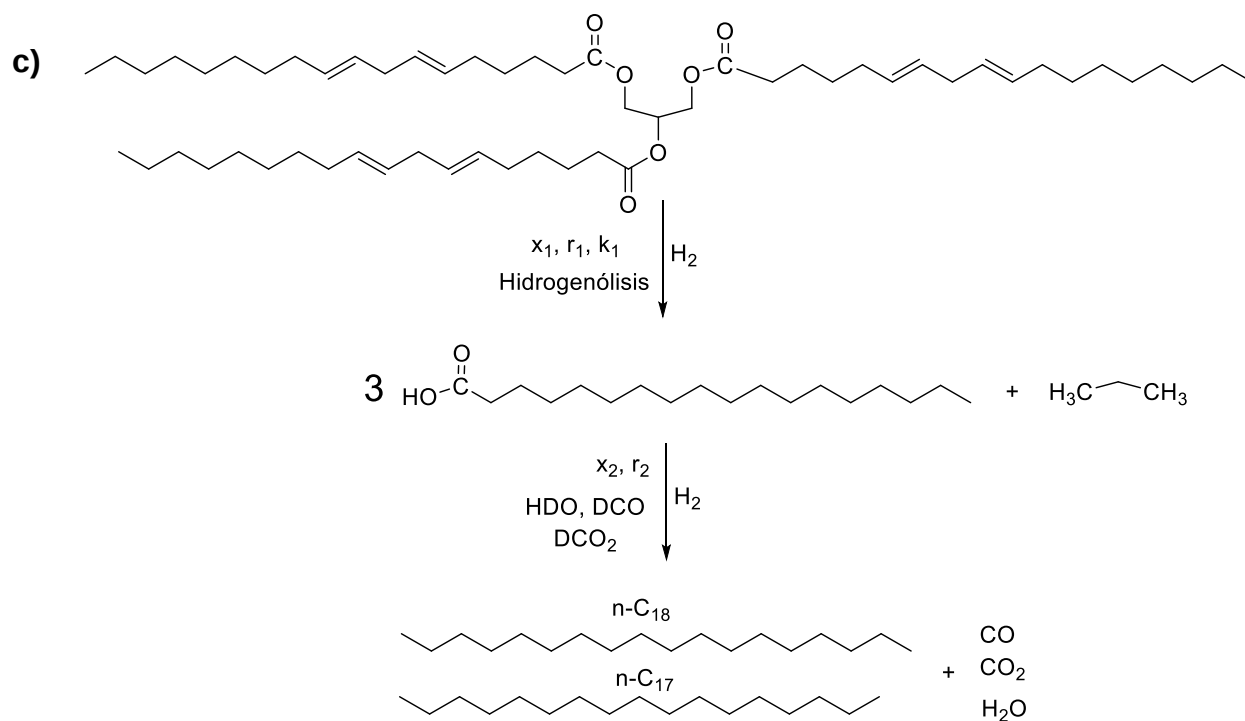


Figura 27c. Mecanismo de reacción de hidroconversión catalítica de trilinoleato de glicerilo

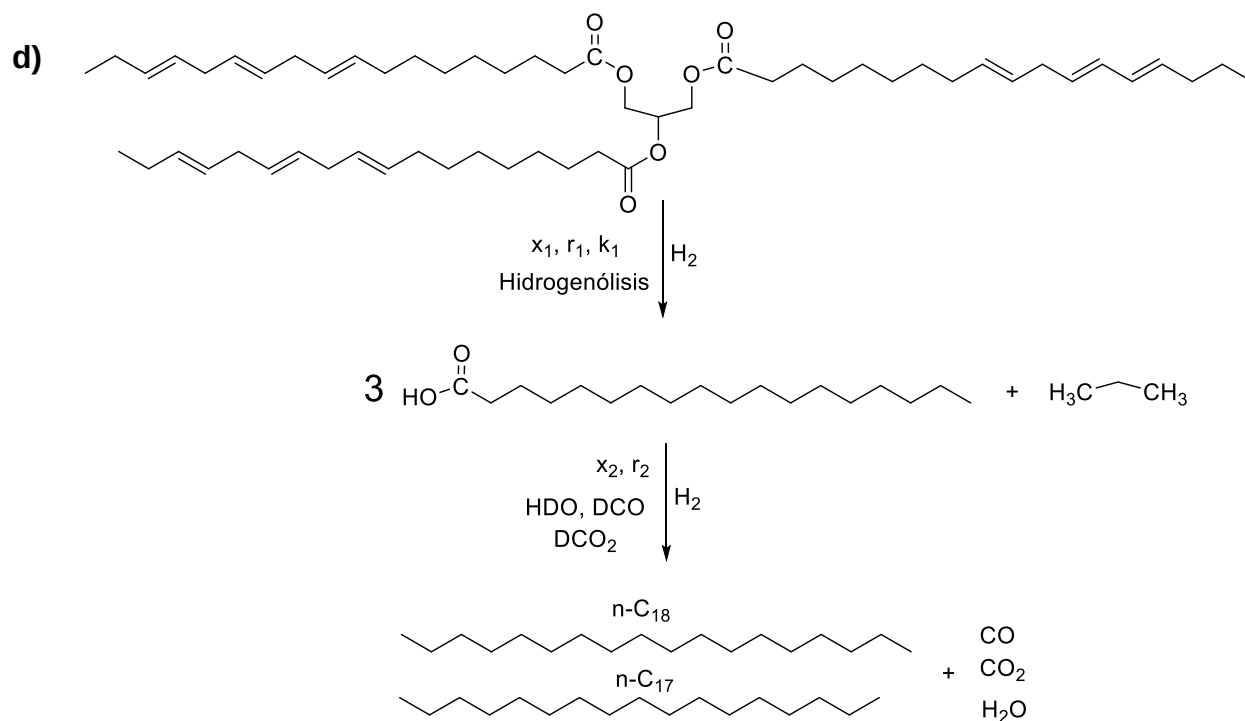


Figura 27d. Mecanismo de reacción de hidroconversión catalítica de trilinolenato de glicerilo

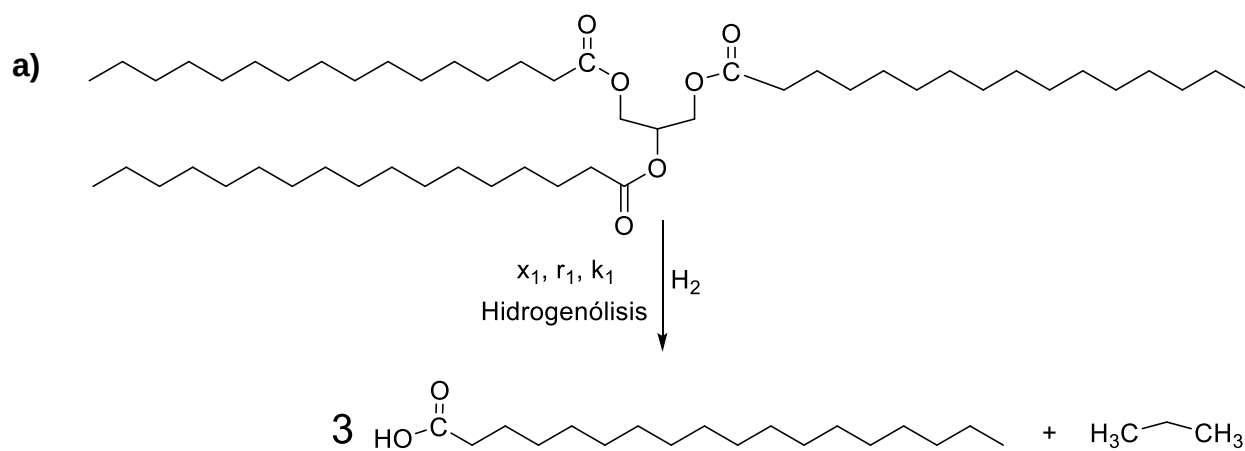


Figura 28a. Aproximación de la reacción de hidrogenólisis del tripalmitato de glicerilo

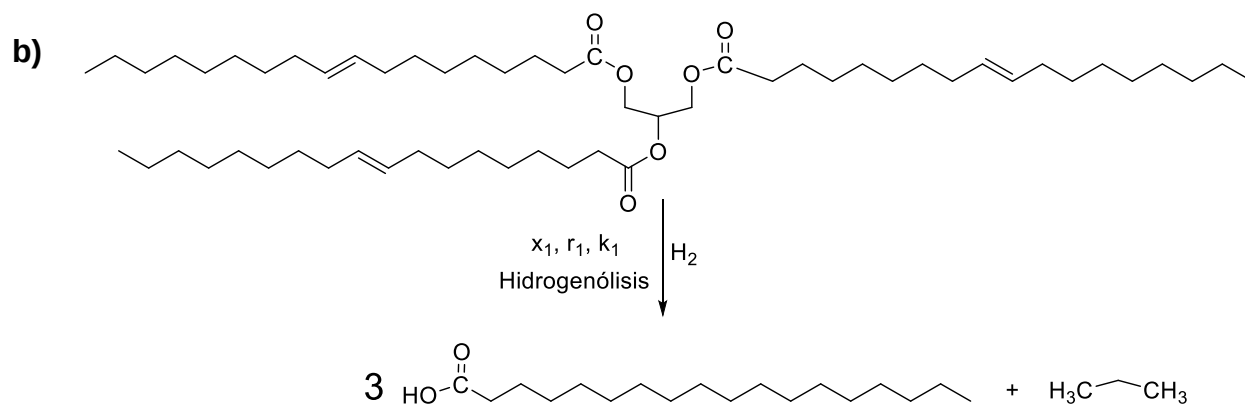


Figura 28b. Aproximación de la reacción de hidrogenólisis del trioleato de glicerilo

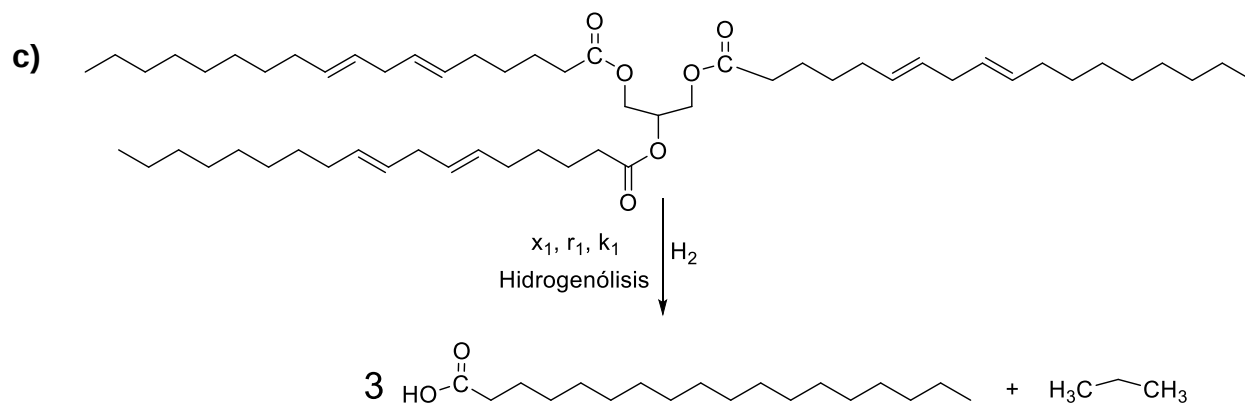


Figura 28c. Aproximación de la reacción de hidrogenólisis del trilinoleato de glicerilo

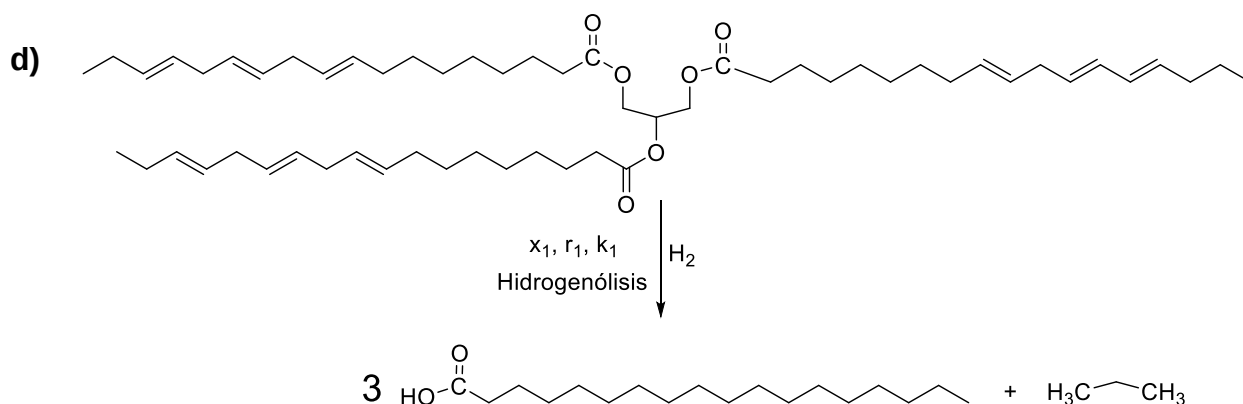


Figura 28d. Aproximación de la reacción de hidrogenólisis del trilinolenato de glicerilo

La Tabla 14 muestra los resultados obtenidos de la reacción de hidrogenólisis, en la cual fueron calculadas las concentraciones al equilibrio de los productos de reacción, la conversión (%x), la velocidad de reacción (-r), la constante de velocidad (k) y la energía de activación (Ea). El catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃ muestra la mayor conversión en la reacción de hidroconversión de triglicéridos a ácidos grasos libres, generando una mayor cantidad de ácidos grasos. Además, el catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃ catalizador mostró tener la mejor actividad para la reacción ya que presentó los valores más altos de constante de velocidad.

Tabla 14. Resultados de la reacción de hidrogenólisis

Catalizador	T (°C)	%x ₁	[Agl] (mol/L)	[Propano] (mol/L)	r ₁ *10 ⁻⁵ (mol s ⁻¹ g ⁻¹)	k ₁ *10 ⁻⁴ (s ⁻¹)	Ea ₁ (Kcal)
NiW/Al ₂ O ₃ Industrial	380	41.6	0.127	0.042	3.7	3.6	39.8
	390	56.0	0.171	0.057	5.6	5.5	
	400	79.3	0.243	0.081	10.7	10.5	
	410	85.7	0.262	0.087	13.2	12.4	
NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	380	46.0	0.155	0.052	4.6	4.1	40.14
	390	56.3	0.189	0.063	6.2	5.5	
	400	75.2	0.283	0.084	10.4	9.3	
	410	88.4	0.297	0.099	16.1	14.6	
NiPW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	380	43.0	0.158	0.053	4.3	3.6	48.77
	390	52.1	0.194	0.055	6.1	4.9	
	400	77.9	0.292	0.097	12.6	10.1	
	410	93.1	0.349	0.116	22.4	17.9	

Donde [Agl] = Concentración de ácidos grasos libres y [Propano] = Concentración de propano.

La Figura 29 muestra el segundo paso del mecanismo en la formación de diésel verde. Las reacciones de desoxigenación las cuales son la hidródeoxigenación, descarboxilación y descarboxilación en la cual los ácidos grasos libres son transformados en hidrocarburos C₁₈, C₁₇, C₁₆ y C₁₅, H₂O, CO y CO₂.

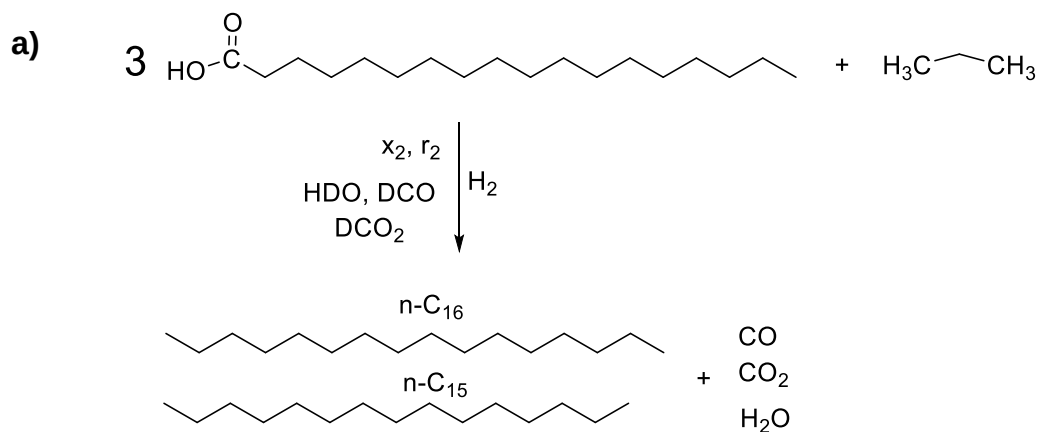


Figura 29a. Aproximación de la reacción de HDO, DCO y DCO₂ del tripalmitato de glicerilo

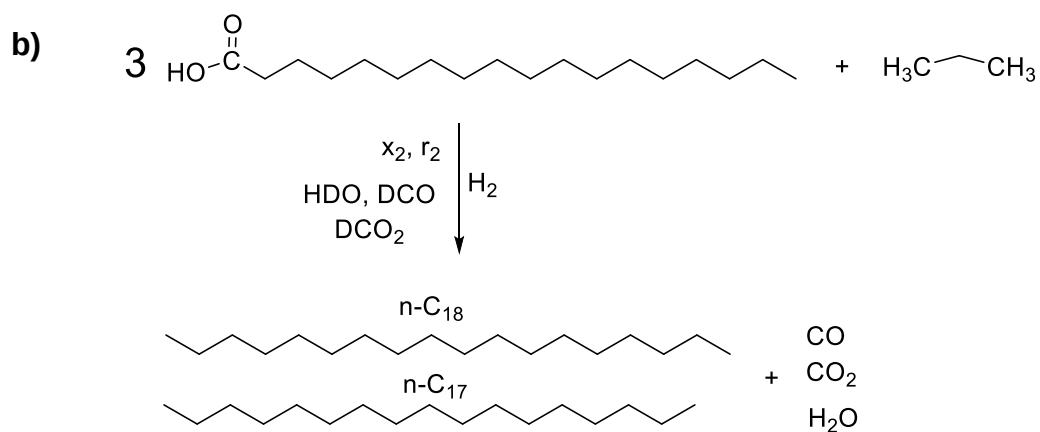


Figura 29b. Aproximación de la reacción de HDO, DCO y DCO₂ del trioleato, trilinoleato y trilinolenato de glicerilo

En la Tabla 15 se muestran los resultados obtenidos de la reacción hidrodesoxigenación, descarbonilación y descarboxilación, en la cual fueron calculadas las concentraciones al equilibrio de los hidrocarburos formados y la selectividad de la reacción.

Tabla 15. Resultados obtenidos de la desoxigenación

Catalizador	T (°C)	%x ₂	[HC] (mol/L).	r ₂ *10 ⁻⁵ (mol s ⁻¹ g ⁻¹)	Selectividad (%)			
					C ₁₈	C ₁₇	C ₁₆	C ₁₅
NiW/Al ₂ O ₃ Industrial	380	28.8	0.038	2.4	13	62	8	17
	390	35.0	0.065	2.9	10	63	7	20
	400	41.9	0.102	3.9	12	58	9	21
	410	37.4	0.092	3.2	7	61	8	24
NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	380	42.7	0.052	4.2	14	71	1	14
	390	44.6	0.063	4.4	22	58	7	13
	400	48.4	0.084	4.9	13	57	16	14
	410	51.7	0.099	5.4	17	44	16	23
NiPW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	380	42.6	0.053	4.6	22	57	8	13
	390	45.7	0.065	5.1	16	45	14	25
	400	51.3	0.097	6.0	18	54	9	19
	410	54.4	0.116	6.5	22	51	9	18

Donde [HC] = Concentración de hidrocarburos

Los resultados de la Tabla 15 sugieren que el catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃ muestra la mayor conversión y velocidad de reacción en la reacción de hidrodeseoxigenación de los ácidos grasos libres, generando hidrocarburos C₁₅, C₁₆, C₁₇ y C₁₈. Además, el catalizador NiPW/TiO₂-Al₂O₃ mostró una mayor selectividad hacia la ruta HDO debido a que genera una mayor cantidad del producto C₁₈.

5.2.4 Conclusiones de la hidroconversión catalítica en un régimen cinético

Las reacciones de hidroconversión catalítica de triglicéridos en un régimen cinético permitieron evaluar la actividad de los catalizadores NiW y NiPW soportados en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los resultados del régimen cinético sugieren que la adición de TiO_2 permite obtener catalizadores más activos que el catalizador industrial.

La adición de P mostró un aumento significativo en la conversión, constante de velocidad, velocidad de reacción y energía de activación por lo que mejora la actividad de los catalizadores NiW/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Además, el catalizador NiPW/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es 69% más activo que el catalizador de referencia NiW/ Al_2O_3 .

Capítulo 6

Conclusiones generales y perspectivas

6. Conclusiones generales y perspectivas

6.1 Conclusiones generales

La necesidad del uso de combustibles renovables ha permitido estudiar a los catalizadores para la hidroconversión catalítica de aceite vegetal. A su vez, es necesario desarrollar catalizadores más activos que los catalizadores comerciales de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para aumentar la actividad de los catalizadores, fueron modificados dos parámetros en su síntesis. El primer parámetro fue la modificación del soporte óxido de aluminio con la adición de óxido de titanio. El segundo parámetro fue la adición de P a los precursores de los catalizadores para la formación de polioxometalatos de Ni-P-W. Ambos parámetros fueron estudiados y caracterizados durante el proceso completo de síntesis y evaluación catalítica.

El método de precipitación propuesto en este trabajo permitió la síntesis del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una concentración molar de 95% mol de óxido de titanio y 5% mol de óxido de aluminio. Este soporte permitió la obtención de catalizadores NiW y NiPW, los cuales tienen velocidades de reacción mayores al del catalizador industrial $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por lo tanto, la adición de óxido de titanio al soporte de óxido de aluminio tiene un efecto benéfico en la actividad de los catalizadores NiW en las reacciones de hidroconversión catalítica.

Los resultados del segundo parámetro mostraron que la velocidad de reacción de hidroconversión catalítica aumenta con la adición de P a los precursores del catalizador $\text{NiW}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual se debe a la formación de polioxometalatos de Ni-P-W. Lo que permitió el desarrollo de un nuevo catalizador para hidroconversión catalítica el cual es 69% más activo que el catalizador industrial $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

6.2 Perspectivas

- Caracterizar los catalizadores NiW y NiPW soportados en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por espectroscopía fotoeléctrica de Rayos X (XPS).
- Caracterizar los productos de reacción por espectrometría de masas.

- Diseñar un modelo matemático el cual nos permita calcular los parámetros cinéticos en las reacciones de hidrogenación, descarboxilación y descarboxilación.
- Evaluar los catalizadores NiW y NiPW soportados en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en reacciones de hidroconversión catalítica con aceite vegetal gastado.
- Sintetizar catalizadores para hidroconversión con diferentes tipos de polioxometalatos soportados.

7. Referencias

- [1] Brigitte A. Sustainable Biofuels for the Transport Sector. *Appl. Energy* 2007; 4: 51-9.
- [2] Demirbas A. Biorefineries for biofuel upgrading. *Appl. Energy* 2009; 86:108-117.
- [3] Demirbas A. Political, economic and environmental impacts of biofuels. *Appl. Energy* 2011; 89:108-117.
- [4] Ascher M. Biocombustibles de 1^a, 2^{da}, 3^{ra} y 4^{ta} generación en América latina y el Caribe. Costa Rica: San José; 2010.
- [5] Milford A. Biodiesel production. *Appl. Energy* 1998; 86:4-12.
- [6] Ma F, Hanna MA. Bioresource. *Technol* 1999; 70:1-15.
- [7] Huber GH, Corsa A. *J Chem* 2007; 13:784–720.
- [8] Ho TC. *Catal Today* 2004; 28:1-3.
- [9] Ammam M. Polyoxometalates, *Inorganic chemistry* 2012; 27:1-5.
- [10] Carballo LM. Introducción a la catálisis heterogénea. Colombia: Bogotá; 2002.
- [11] He D, Luo Y, Tao Y, Strezov V, Nelson P, Jiang Y. Promoter effects on nickel-supported magnesium oxide catalyst. *Energy and Fuels* 2016; 3:2359-2353.
- [12] Dawson B. The structure of the 9(18)-heteropoly anion in potassium tungstophosphate. *Acta Crystallogr* 1953; 6:113-118.
- [13] Calderón C, Rebollar M, Valenzuela MA y Salmones J. *Revista de la Sociedad Química de México* 2001; 40:12-6.
- [14] Matsuda S, Kato A. Effect os sulphidation temperature on CoO/MoO₃-Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal* 1984; 26:395-410.
- [15] Guitierrez A, Trombetta M, Busca G, Ramirez J. *Microporous Materials. J. Materials* 1997; 12:91-79.
- [16] Mahipal B, Madhavendra S, Reddy E. *Indian Journal of Chemical Technology* 1994; 1:62-60.
- [17] Carballo S, Galiado V. Estudio de procesos sol-gel para la obtención de un aglutinante adecuado para el peletizado de alumina. *Rev Ing* 2001; 10:57-63
- [18] Lauritsen JV, Helveg S, Legsgaard E, Stens I, Clausen BS, Tøpsoe H. *Fuels. Process Technol* 1994; 61:43-48
- [19] Sakashita Y. *Surface. Rev Sci* 2001; 489:1-15

- [20] Tøpsoe H, Lauritsen JV, Vang RT, Nørkov JK. Surface catalyst. *Rev Nanotech* 2003; 14:385-389.
- [21] Ward JW. Hydrocracking processes and catalysts. *Fuel Processing Technology* 1993; 35:55-85.
- [22] Sotelo R, Trejo F, Hernández FJ. Hydroconversion of triglycerides into Green diesel liquid fuels. *Intech* 2012; 15:191-192.
- [23] Huber GW, O'Connor P, Corma A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Applied Catalysis* 2007; 329:120–129.
- [24] Benazzi AE, Cameron C. Boutique diesel in the on-road Market. *Hydrocarbon Processing* 2006; 85:17-8.
- [25] Toshiyuki K, Hiroyuki I. Hydroconversion of triglycerides. *Catal lett* 2013; 143:1175-1181.
- [26] Charusiri W, Yongchareon W, Vitidsant T. Conversion of used vegetable oils to liquid fuels and chemicals over HZSM-5, sulfated zirconia and hybrid catalysts. *Korean J. Chem. Eng.* 2006; 23:349-55.
- [27] Charusiri W, Vitidsant T. Kinetic Study of Used Vegetable Oil to Liquid Fuels over Sulfated Zirconia. *Energy & Fuels* 2005; 19:1738-89.
- [28] Nasikin M, Susanto BH, Hirsaman A, Wijanarko A. Biogasoline from Palm Oil by Simultaneous Cracking and Hydrogenation Reaction over NiMo/zeolite. *Catalyst. World Appl. Sci. J.* 2009; 5:74-9.
- [29] Sotelo R, Liu Y, Minowa T. Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zeolite and NiMo/Al₂O₃ Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011; 50:2791-9.
- [30] Perego C, Ricci M. Diesel fuel from biomass, *Catal. Sci. Technol.* 2012; 2:1786-1776.
- [31] Oyama TS, Gott T, Zhao H, Lee YK. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: a review. *Catal. Today* 2009; 143:107-94.
- [32] Consuelo A. Galvan M, Brieva G, Capel M, Rosa S, Campos JM, Fierro JLG. Metal phosphide catalysts for the hydrotreatment of non-edible vegetable oils. *Catalysis Today* 2018; 14:249–242.
- [33] Parks A G. *Chem. Rev* 1965; 65:177-162.
- [34] Fournier M, Louis C, Che M, Phoaquin A, Masure D, *J. of Catal.*, 1989; 3:199:400.

- [35] Christy A, Kvalheim O M. Vibrational Spec. J. of Quantum 1995; 9:19-1.
- [36] Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 2nd ed. Estados unidos de America:New York; 1997.
- [37] NMX-F-211-1987. Normas mexicanas. Dirección General de Normas. México, 1987.
- [38] Sitio argentino de producción animal. Argentina: [www.produccionanimal.com.ar](http://www.produccionanimal.com.ar/53_10CAP_VII.pdf).http://www.produccionanimal.com.ar/tablas_composicion_alimentos/53_10CAP_VII.pdf; 2010 [fecha de consulta: 15 octubre 2018].
- [39]NMX-F-252-SCFI-1985 Normas mexicanas. Dirección General de Normas. México, 1985.
- [40] Sitio A. Coruña España.
http://www.edu.xunta.gal/centros/iessardineira/system/files/Proyecto%20Dual_BD_GC-MS2015.pdf; 2015 [Fecha de consulta: 16 octubre 2018].
- [41] NMX-F-017-SCFI-2011. Normas mexicanas. Dirección General de Normas. México, 2011.
- [42] López Benitez A. Síntesis de polioxometalatos de Ni-Mo y Ni-W soportados en MnO-Al₂O₃ para su aplicación como catalizadores en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno 2017. Universidad Autónoma del estado de Hidalgo, Hidalgo.
- [43] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Catal. Today 1998; 41:219-217.
- [44] Chang H, Chang PJ. Journal of Raman spectroscopy 1998; 29:102-97.
- [45] Zhang J, Li M, Feng Z, Chen J, Lin C. Chem Rev 2006; 110:935-927.
- [46] Mogica JC, López A, Montiel JR, Massin L, Aouine M, Vrinat M, Catal. Today 2010; 49:288-94.
- [47] Ramírez J, Gutiérrez A. Catal Today1998; 43:123.
- [48] Guevara A, Bacaud R, Vrinat M. Appl Catal 2007; 328:99.
- [49] Misono M. Catal. Rev. Sci. Eng. 1987; 29:369-221.
- [50] Moffat J B. Metal-oxygen clusters: The Surface and catalytic properties of heteropolyoxometalates. United States: New York; 2006.
- [51] Siyang L, Qingqing Z, Qingxin G, Liangnian H, Wei L. Bioresource Technology 2015; 183:93-100.