



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

EFFECTO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE SOPORTES NANOESTRUCTURADOS SOBRE EL DESEMPEÑO DE CATALIZADORES DE CoMo EN HIDRODESULFURACIÓN

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

I. Q. YANELI OSORIO BAUTISTA

TUTOR: DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., JUNIO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas Facultad de Química, UNAM

Vocal: Dr. David Morales Morales Instituto de Química, UNAM

Vocal: Dr. Ernesto Rivera García Instituto de Inv. en Materiales, UNAM

Vocal: Dra. Dora Alicia Solís Casados CCIQS, UAEM

Secretario: Dr. Alfonso Ramón García Márquez Facultad de Química, UNAM

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio de nanocatálisis (LNC), edificio de Ingeniería Química,
Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

Trabajo presentado en XXV International Materials Research Congress (IMRC).

TUTOR DE TESIS:

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

FIRMA

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, por todos los conocimientos que me brindaron para mi formación.

Agradezco a la Dra. Tatiana Klimova, tutora de esta investigación, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continua de la misma, por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de estos dos años. Principalmente por toda la paciencia y dedicación. Muchas gracias.

Agradezco a los miembros del jurado; Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas, Dr. David Morales Morales, Dr. Ernesto Rivera García, Dra. Dora Alicia Solís Casados y Dr. Alfonso Ramón García Márquez, por el interés mostrado en esta tesis y las sugerencias recibidas.

Agradezco a CONACyT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría con número de CVU/becario: 599217/583193.

Al proyecto CONACyT CB-220175 y al proyecto DGAPA-UNAM IN-113715 por el apoyo financiero para la realización del presente trabajo.

Al I. Q. Iván Puente Lee por los análisis de SEM, TEM y HRTEM, a la Q. María Cecilia Salcedo Luna por los análisis de DRX de polvos, al técnico Antonio Morales Espino por los análisis de DRX a.b.

Agradezco a mis amigos L. Alma Delia Hernández, I. Q. Silvia Celio, I. Q. Alejandra López, I. Q. Elizabeth Velasco, I. Q. Margarita Sámano, I. Q. Arturo Sánchez, I. Q. Pamela Ramírez, M. en C. Ricardo Flores y todos aquellos que hicieron posible que podemos ser grandes amigos y compañeros de trabajo a la vez, por compartir los momentos de alegría, tristeza y demostrarme que siempre podré contar con ustedes.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio, Al Dr. Alberto Sandoval, Dr. Franklin José Méndez, M. en I. Haydee Vargas, M. en I. Julio Cesar Morales, M. en I. Luis Jorge Castillo, Prof. Rodolfo Ruíz, I. Q. Cristina Hernández, Q. Mark Martínez, Oscar Franco, Georgina Bravo, Manuel González Gerardo Ramírez, Oscar Santana, por haber compartido conmigo sus conocimientos y por ayudarme en la realización de esta tesis.

Dedicatorias

A mis padres:

Hipólito Osorio y Antonia Bautista

Por su continuo amor y aprecio, por todo el apoyo incondicional, esta tesis es para ustedes, que siempre confiaron en mí, muchas gracias, los quiero mucho.

A mis hermanos:

Maribel, Ana Luisa y Hugo

Por su cariño y apoyo que me brindaron.

A mi compañero de vida:

Erick

Ha sabido apoyarme para continuar y nunca renunciar, gracias por tu cariño, por estimularme a alcanzar mayores logros y por creer en mí.

Resumen

En el presente trabajo se realizó la síntesis de catalizadores de CoMo soportados en diferentes materiales nanoestructurados: nanobastones de alúmina (nA), sílice mesoporosa (MCM-41 y SBA-15) y nanotubos de trititanato de hidrógeno (TNT), los cuales se compararon con el catalizador de referencia de CoMo/ γ -Al₂O₃. Se evaluó el efecto del método de preparación de catalizadores por impregnación sucesiva o por co-impregnación, y, dado que no se observó una diferencia significativa entre ambos métodos, se seleccionó el método de co-impregnación para la preparación de la serie completa de catalizadores soportados en diferentes materiales.

El objetivo del estudio fue evaluar el efecto de la naturaleza del soporte y sus características fisicoquímicas y texturales sobre el desempeño de catalizadores de CoMo en la hidrodesulfuración profunda.

Todos los soportes y catalizadores de CoMo fueron caracterizados por las técnicas de fisiorción de N₂, difracción de rayos X de polvos (DRX de polvos), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis) y reducción a temperatura programada (TPR). Los soportes y catalizadores en MCM-41 y SBA-15 fueron analizados por difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.), para confirmar la periodicidad de sus poros. Los catalizadores sulfurados fueron caracterizados por HRTEM y evaluados en la reacción catalítica simultánea de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) y dibenzotiofeno sustituido con los grupos metilo en las posiciones 4 y 6 (4,6-DMDBT).

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó que los catalizadores en γ -Al₂O₃, y nA tuvieron actividad catalítica similar en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT. Los catalizadores en MCM-41 y SBA-15 mostraron buenas propiedades texturales, no obstante, las actividades catalíticas fueron menores que del catalizador convencional, con la excepción del CoMo/SBA-15 en la HDS de 4,6-DMDBT. El catalizador de CoMo/TNT mostró mejor dispersión de la fase activa en toda la serie de catalizadores preparados, conllevando a una mayor actividad catalítica en HDS de DBT y 4,6-DMDBT que el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃. En todos los catalizadores, la ruta principal de HDS del DBT fue por desulfuración directa (DSD), mientras para la HDS de 4,6-DMDBT la ruta principal fue la hidrogenación (HID).

Índice

Resumen	V
Lista de abreviaturas	VIII
Índice de figuras	X
Índice de tablas	XIII
1. Introducción.....	1
2. Marco teórico.....	3
2.1 Hidrotratamiento (HDT)	6
2.2 Hidrodesulfuración (HDS)	7
2.3 Mecanismo de HDS	10
2.4 Catalizador.....	13
2.5 Componentes de los catalizadores de HDS.....	15
2.5.1 Fase activa y promotor.....	15
2.5.2 Heteropoliácido de Keggin.....	21
2.5.3 Soporte	22
2.5.4 Técnicas de preparación de catalizadores de HDS.....	31
3. Hipótesis.....	33
4. Objetivos	34
5. Desarrollo experimental	36
5.1 Síntesis de soportes.....	37
5.1.1 Alúmina.....	37
5.1.2 Sílice mesoestructurada.....	38
5.1.3 Nanotubos de trititanato de hidrógeno (TNT).....	39
5.2 Síntesis de los catalizadores	39
5.3 Métodos de caracterización	41
5.3.1 Fisorción de N ₂	41

5.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).....	46
5.3.3	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	46
5.3.4	Difracción de rayos X de polvos y ángulos bajos (DRX y DRX a.b.)	47
5.3.5	Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-vis).....	50
5.3.6	Reducción a temperatura programada (TPR).....	51
5.3.7	Evaluación de la actividad catalítica.....	52
6.	Resultados	55
6.1	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	55
6.2	Caracterización de soportes.....	58
6.2.1	Fisorción de N ₂	58
6.2.2	Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX ab)	61
6.2.3	Difracción de rayos X de polvos (DRX).....	62
6.2.4	Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis).....	64
6.3	Catalizadores en su estado oxidado	64
6.3.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).....	65
6.3.2	Fisorción de N ₂	65
6.3.3	Difracción de rayos X ángulos bajos (DRX a.b.).....	69
6.3.4	Difracción de rayos X de polvos (DRX).....	70
6.3.5	Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis).....	71
6.3.6	Reducción a temperatura programada (TPR).....	73
6.4	Catalizadores sulfurados	77
6.5	Evaluación de la actividad catalítica.....	80
6.6	Relación de productos.....	82
7.	Discusión.....	85
7.1	Soportes sintetizados.....	85
7.2	Efecto del método de impregnación	86
7.3	Efecto del soporte	89
	Conclusiones.....	93
	Bibliografía.....	95
	Anexos.....	103

Lista de abreviaturas

α	Grado de reducción de especies oxidadas
a_0	Parámetro de celda
API	Siglas en inglés American Petroleum Institute
δ	Espesor de pared del MCM-41 y SBA-15 [Å]
BF	Bifenilo
BCH	Biciclohexilo
CHB	Ciclohexilbenceno
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
d_{100}	Distancia interplanar del plano (100) del MCM-41 y SBA-15 [Å]
D_{ads}	Diámetro de poro de adsorción [Å]
DBT	Dibenzotiofeno
DMBCH	Dimetilbiciclohexilo
DMBF	Dimetilbifenilo
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
DRS	Espectroscopia de reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos X de polvos
DRX a.b.	Difracción de rayos X de ángulos bajos
DSD	Desulfuración directa
E_g	Energía de borde de absorción [eV]
f_M	Fracción de átomos de Mo catalíticamente activos para la reacción de HDS
$\gamma - Al_2O_3$	Alúmina fase gamma
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno
HID	Hidrogenación
HPA	Heteropoliácido de kegin
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
HXD	Hexadecano
k	Constante de rapidez de reacción [$L * g_{cat}^{-1} s^{-1}$]

MCHT	Metilciclohexiltolueno
MCM-41	Siglas en ingles del material Mobil Composition of Matter No. 41
nA	Alúmina nanoestructurada
P123	Copolímero Pluronic P123
SBA-15	Siglas en inglés del material Santa Barbara Amorphous No. 15
S_{BET}	Área superficial específica [$m^2 * g^{-1}$]
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SOL-I	Solución NaOH/SiO ₂ para la síntesis de MCM-41
SOL-II	Solución del surfactante
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TEMAOH	Hidróxido tetraetilamonio
TEOS	Tetraetilortosilicato
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
TNT	Nanotubos de trititanato de hidrógeno
TPR	Reducción a temperatura programada
V_p	Volumen de poro [cm^3/g]

Índice de figuras

Figura 2-1. Porcentaje de diferentes tipos de petróleo en el crudo extraído en México.	4
Figura 2-2. Tendencias en las especificaciones del contenido de azufre.	5
Figura 2-3. Esquema de una refinería.	7
Figura 2-4. Esquema típico del proceso de hidrodesulfuración.	8
Figura 2-5. Compuestos de azufre presentes en diésel, análisis cromatográfico.	9
Figura 2-6. Reactividad de desulfuración de diferentes compuestos.	10
Figura 2-7. Mecanismo de reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.	11
Figura 2-8. Conformaciones de adsorción del 4,6-DMDBT.	12
Figura 2-9. Estructuras del (a) 4,6-DMDBT y sus intermediarios hidrogenados.	12
Figura 2-10. Sitios activos para (a) hidrogenación e (b) hidrogenólisis.	13
Figura 2-11. Pasos que se llevan a cabo durante una reacción catalítica.	14
Figura 2-12. Diagrama de energías para una reacción catalizada.	15
Figura 2-13. Estructura hexagonal de los cristales de MoS ₂	16
Figura 2-14. Modelo “rim/edge” de una partícula de MoS ₂	16
Figura 2-15. Curva de volcán de la HDS de DBT.	17
Figura 2-16. Representación esquemática de las fases de un catalizador sulfurado.	18
Figura 2-17. Escala atómica por microscopía de tunelaje de la partícula de CoMoS.	18
Figura 2-18. Orientación de los agrupamientos de MoS ₂	20
Figura 2-19. Estructura del HPA tipo Keggin.	21
Figura 2-20. Transformación de las estructuras de hidróxidos de aluminio y alúmina.	23
Figura 2-21. Molécula de surfactante y su comportamiento en medio acuoso.	24

Figura 2-22. Representación esquemática de la interacción de la boehmita y los oxígenos de los grupos del surfactante copolímero de tres bloques.	25
Figura 2-23. Familia M41S (a) MCM-41, (b) MCM-48 y (c) MCM-50.	26
Figura 2-24. Molécula Pluronic P123.	27
Figura 2-25. Formación de los materiales MCM-41 y SBA-15.	28
Figura 2-26. Esquema del proceso de formación de los nanotubos de TiO ₂	30
Figura 2-27. Esquema general de la preparación del catalizador [82].	32
Figura 5-1. Diagrama de las actividades realizadas en este trabajo.	36
Figura 5-2. Modelos comunes que representan la geometría de los poros.	41
Figura 5-3. Tipos de poros.	42
Figura 5-4. Clasificación de isothermas.	42
Figura 5-5. Clasificación de los ciclos de histéresis.	43
Figura 5-6. Morfología de los cristales de MoS ₂	47
Figura 5-7. Planos cristalinos con diferentes índices de Miller (h, k, l).	48
Figura 5-8. Difracción de rayos X producida en un cristal.	49
Figura 5-9. Representación esquemática de la estructura hexagonal de poros.	50
Figura 5-10. Espectros de absorción de UV-Vis de especies de Mo.	51
Figura 6-1. Microscopías del soporte (a) γ -Al ₂ O ₃ y (b, c y d) nA.	56
Figura 6-2. Micrografía de los soportes (a y b) MCM-41 y (c y d) SBA-15.	57
Figura 6-3. Micrografía del soporte TNT.	58
Figura 6-4. Isothermas de adsorción-desorción de N ₂ de los soportes.	59
Figura 6-5. Distribución de tamaño de poro de adsorción de los soportes.	60
Figura 6-6. Patrones de DRX ángulos bajos de los soportes MCM-41 y SBA-15.	62
Figura 6-7. Difracción de rayos X de polvos de soportes.	63
Figura 6-8. Espectro de reflectancia difusa del soporte TNT.	64

Figura 6-9. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores.	66
Figura 6-10. Distribución de tamaño de poro de adsorción de los catalizadores.	68
Figura 6-11. DRX de ángulos bajos de los catalizadores.	69
Figura 6-12. Patrones DRX de polvos de los catalizadores.	70
Figura 6-13. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores.	72
Figura 6-14. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores.	75
Figura 6-15. Perfiles de reducción a temperatura programada de Co/TNT y Mo/TNT. ...	76
Figura 6-16. Micrografías de los catalizadores sulfurados.	78
Figura 6-17. Distribuciones de (a) apilamiento y (b) longitud de MoS ₂	79
Figura A-1. (a) Espectro de DRS del soporte TNT y (b) gráfica E _g vs (F(R)vh) ²	107
Figura A-2. Termograma de reducción de un catalizador.	108

Índice de tablas

Tabla 2-1. Composición elemental típica del crudo.	3
Tabla 2-2. Clasificación del crudo.	4
Tabla 2-3. Variedades del petróleo crudo en México.	4
Tabla 2-4. Especificaciones de contenido de S en el diésel.	6
Tabla 2-5. Propiedades de las corrientes principales de la destilación de crudo.	7
Tabla 5-1. Volumen de impregnación para 1 g de soporte.	40
Tabla 5-2. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.	40
Tabla 6-1. Características texturales de los soportes.	61
Tabla 6-2. Parámetro de celda (a_0) y espesor de pared (δ).	62
Tabla 6-3. Composición química de catalizadores de CoMo determinada por SEM-EDX.	65
Tabla 6-4. Características texturales de los catalizadores de Mo y CoMo.	67
Tabla 6-5. Parámetro de celda (a_0) y espesor de pared (δ) de MCM-41 y SBA-15.	69
Tabla 6-6. Energía de borde de absorción (E_g) de los catalizadores.	73
Tabla 6-7. Consumo de hidrógeno y grado de reducción de los catalizadores.	77
Tabla 6-8. Valores promedio de longitud y apilamiento de MoS_2	80
Tabla 6-9. Conversiones de DBT.	80
Tabla 6-10. Conversiones de 4,6-DMDBT.	81
Tabla 6-11. Constantes de rapidez de reacción de pseudo-primer orden.	82
Tabla 6-12. Composición de productos obtenidos al 50% de DBT.	83
Tabla 6-13. Composición de productos obtenidos al 30% de 4,6-DMDBT.	84

1. Introducción

En la actualidad, está creciendo la demanda de los combustibles con bajo contenido de azufre, debido a la necesidad de resolver los problemas ambientales provocados por la emisión de los óxidos de azufre (SO_x). Los combustibles más usados como el diésel y la gasolina son provenientes del petróleo, sin embargo, las reservas del crudo son de petróleo pesado, con mayor contenido de contaminantes difíciles de remover. Esto representa un problema a nivel mundial, conllevando a crear regulaciones del medio ambiente, enfocados en reducir el contenido de azufre en los combustibles [1,2].

Por esta razón, el proceso de hidrotratamiento (HDT) desempeña un papel importante en el proceso de refinación, con el propósito de retirar heteroátomos como S, N, O, etc. La hidrodesulfuración (HDS) es el proceso que se usa en las refinerías para eliminar los compuestos de azufre de diferentes fracciones del petróleo, se lleva a cabo a temperaturas y presiones altas en atmósfera de hidrógeno y en presencia de un catalizador heterogéneo.

Las opciones que son consideradas para cumplir con las normas ambientales vigentes son [1]:

- Usar catalizadores más activos.
- Incrementar las condiciones de operación, por ejemplo, incrementar la temperatura y la presión de hidrógeno.
- Incrementar el volumen del catalizador.

Tomando los requerimientos de costos, es preferible que las condiciones de reacción no aumenten, debido a que los equipos deben ser diseñados para las nuevas condiciones. La opción más viable es la de desarrollar catalizadores más activos.

Una de las soluciones que se ha encontrado es modificar los catalizadores convencionales de la HDS. Tradicionalmente se han usado catalizadores de Mo o W, promovidos por Ni o Co y soportados en γ -alúmina. Estos catalizadores presentan buena actividad en la elimi-



nación de azufre de compuestos tiofénicos, benzotiofénicos y dibenzotiofénicos (DBT) no refractarios. Sin embargo, el uso de catalizadores convencionales presenta actividad muy baja en la eliminación de dibenzotiofenos refractarios, es decir, compuestos dibenzotiofénicos sustituidos, como 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Estos compuestos refractarios forman parte del combustible diésel. Debido a esta problemática, se ha desarrollado una extensa investigación acerca del diseño de catalizadores más activos o más selectivos para la hidrodesulfuración, ya sea usando nuevos soportes catalíticos o cambiando la fase activa [1].

En estudios previos, se ha mostrado que la naturaleza del soporte y sus características juegan un papel muy importante en el comportamiento catalítico del catalizador de HDS. Recientemente se han acumulado un gran número de resultados concernientes a nuevos materiales para su uso como soportes, como son la sílice mesoestructurada (MCM-41, SBA-15, etc.), la titania anatasa, zirconia tetragonal, óxidos mixtos de diferentes composiciones, etc.

Por este motivo, en este trabajo se usaron diferentes materiales nanoestructurados como soportes, para evaluar la actividad catalítica y realizar una comparación con el catalizador de referencia soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los catalizadores se prepararon por impregnación incipiente húmeda, usando técnicas de impregnación sucesiva y co-impregnación, para observar el efecto del método de preparación en el comportamiento de los catalizadores.

El objetivo principal del trabajo fue evaluar el efecto que tienen la naturaleza y las características fisicoquímicas y texturales de los soportes nanoestructurados en su desempeño en catalizadores de CoMo en HDS. Se esperaba que al contar con las propiedades únicas que presentan los materiales nanoestructurados, se podría obtener el comportamiento no usual de los catalizadores en HDS.



2. Marco teórico

El diésel es usado intensivamente como un combustible para los sistemas de transporte. Los motores que funcionan con diésel son de 25 a 40% más eficientes que los motores que usan gasolina, sin embargo, el diésel contiene partículas asociadas con las emisiones de NO_x y SO_x , los compuestos que son dañinos para la salud. El azufre es una parte natural del petróleo del que se deriva el combustible diésel.

El crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos, es denominado pesado porque contiene heteroátomos difíciles de remover, como O, N, S y algunos metales como vanadio y níquel. En la Tabla 2-1 se muestra la composición química promedio del crudo [3].

Tabla 2-1. Composición elemental típica del crudo [3].

Elemento	% peso
Carbón	83 – 87
Hidrógeno	10 – 14
Nitrógeno	0.1 – 2.0
Oxígeno	0.05 – 1.5
Azufre	0.05 – 6.0
Metales (Ni y V)	< 1000 ppm

El contenido de azufre y la densidad API (American Petroleum Institute) son dos propiedades que tienen una gran influencia en el valor del crudo. En la Tabla 2-2 se muestra la clasificación de los crudos de acuerdo a su densidad API [4]. La mayoría de los crudos extraídos en el mundo tiene el valor de API entre 20 y 45.



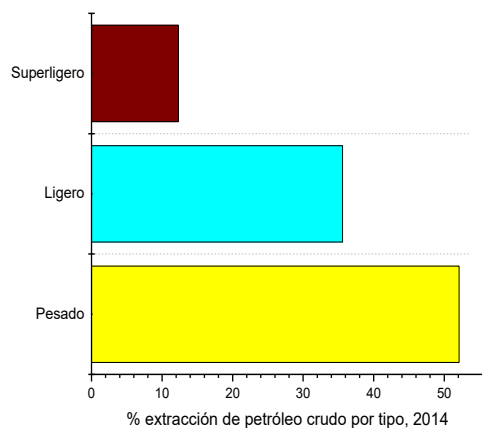
Tabla 2-2. Clasificación del crudo [4].

Crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad °API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 – 0.92	10.0 – 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 – 39
Superligero	<0.83	>39

En México, existen tres tipos de variedades de petróleo crudo con diferente contenido de azufre y valor de °API. De estos tres tipos de petróleo, el crudo Maya se extrae en mayor proporción, y es el que contiene una mayor cantidad de compuestos azufrados, lo que produce un problema mayor en la remoción de las impurezas (Tabla 2-3 y Figura 2-1) [5].

Tabla 2-3. Variedades del petróleo crudo en México [5].

Crudo	Característica	° API	% azufre en peso
Maya	Pesado	22.0	3.3
Istmo	Ligero	33.6	1.3
Olmeca	Muy ligero	39.3	0.8

**Figura 2-1.** Porcentaje de diferentes tipos de petróleo en el crudo extraído en México [5].

La principal producción de desulfuración en el petróleo es debido a los problemas causados por las emisiones de los vehículos que usan diésel. Las emisiones contienen SO_x, NO_x, CO, CO₂, e hidrocarburos que no fueron quemados en su totalidad. En particular, el S es convertido principalmente en SO₃, que posteriormente se disuelve en el vapor de agua presente en la atmósfera para formar ácido sulfúrico H₂SO₄ y dar origen a lluvia ácida, que daña edificios, destruye los acabados de pintura automotriz, acidifica el suelo, lo que conduce a la pérdida de bosques y otros ecosistemas. Las emisiones de azufre también causan



enfermedades respiratorias, provocando asma. Del mismo modo, agravan las enfermedades del corazón. Los automóviles también se ven afectados por la presencia de azufre en los combustibles, ya que los convertidores catalíticos pierden eficacia. En el proceso de refinación, el azufre provoca la desactivación de algunos catalizadores usados en el procesamiento del crudo (isomerización, refinación, craqueo catalítico fluidizado, etc.) y causa problemas de corrosión en los equipos de tubería, bombeo y refinación [2].

Por estas razones, se ha intentado reducir el contenido de azufre en el diésel en todo el mundo. En la Figura 2-2 se resumen las especificaciones del contenido de azufre en diésel de algunos países [1]. En los Estados Unidos, en los años noventa, el nivel aceptable de azufre fue reducido de 2000 ppm a 500 ppm por el Clean Air Act (CAA), posteriormente cambió de 300 ppm a 50 y 15 ppm implementada por la Agencia de Protección Ambiental (EPA). En Alemania el límite de contenido de azufre es de 10 ppm desde enero del 2003. La mayoría de los países de la Unión Europea está introduciendo las especificaciones de combustible diésel con un máximo de 10 ppm de S (diésel de ultra bajo contenido de azufre, sus siglas en ingles ULSD).

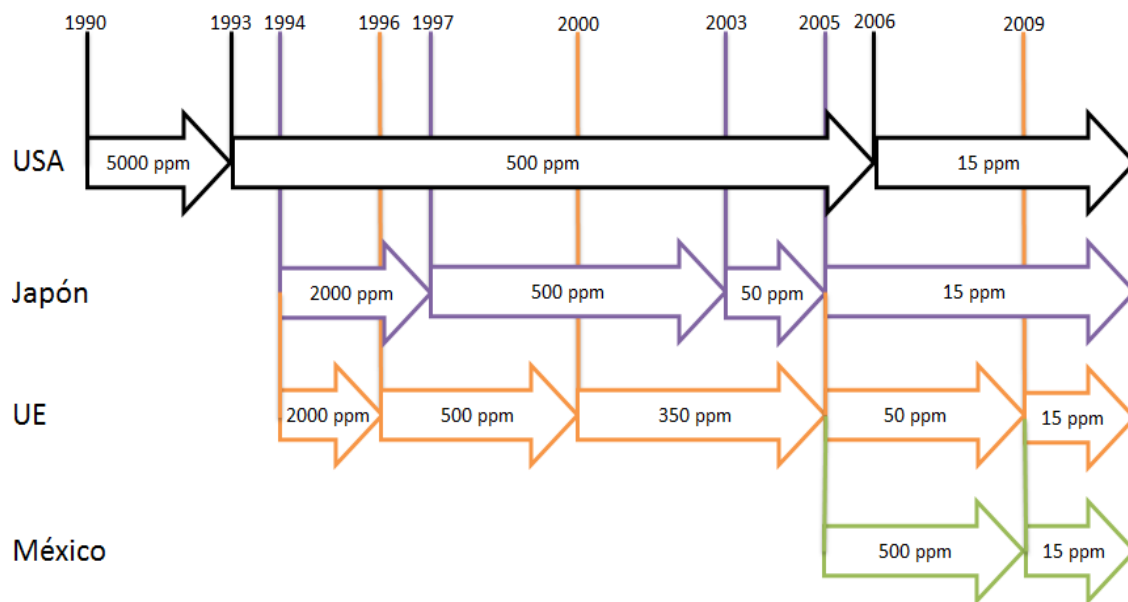


Figura 2-2. Tendencias en las especificaciones del contenido de azufre en el combustible diésel para vehículos de transporte por carretera (modificada de [1]).

En México el contenido de azufre pasó de 5000 a 500 ppm, en 2008 bajó a 15 ppm. Hoy en día, en México se rige la Norma Oficial Mexicana de Emergencia NOM-EM-005-CRE-2015 que establece las especificaciones en los combustibles. En la Tabla 2-4 se muestran las especificaciones del contenido de S en el diésel.



Tabla 2-4. Especificaciones de contenido de S en el diésel [6].

Combustible	Contenido máximo de S (ppm)
Diésel automotriz	15
Diésel agrícola/marino	500

Es por ello que las refinerías de todo el mundo están invirtiendo fuertemente en el hidrotratamiento (HDT) para mejorar la calidad de los hidrocarburos [1, 2].

2.1 Hidrotratamiento (HDT)

El HDT es un proceso catalítico que sirve para remover elementos no deseados de las corrientes del crudo por medio de una reacción con hidrógeno. Los elementos que se remueven por este proceso son: azufre (S), nitrógeno (N), oxígeno (O), y trazas de metales de las fracciones de petróleo.

En la Figura 2-3 se muestra esquemáticamente una refinería de petróleo. La función de una refinería es transformar el petróleo en productos derivados que satisfagan las necesidades de la sociedad. Típicamente, el crudo es desalado y después pasa por una columna de destilación atmosférica, para obtener diferentes corrientes, de acuerdo a su punto de ebullición. La destilación a vacío es usada para extraer el gasóleo a vacío (VGO) y residuos de vacío del residuo atmosférico. En la Tabla 2-5 se muestran algunas propiedades de las corrientes. El tipo y concentración de heteroátomos varía entre las fracciones del petróleo, dependiendo de estas corrientes serán las características de HDT [7]. Se utilizan diferentes reacciones para tratar las diferentes corrientes, por ejemplo, se aplica HDS antes de la reformación catalítica e HDN antes del hidrocrqueo para evitar el envenenamiento de sus respectivos catalizadores. Posterior al HDT, las corrientes se dirigen a procesos adicionales como: isomerización, reformación de naftas, hidrocrqueo, desintegración catalítica (FCC), reducción de viscosidad, alquilación. El residuo a vacío es tratado por un reductor de viscosidad y por una desfaltadora para la producción de aceites lubricantes.

En general, la eliminación de azufre de las diferentes fracciones del crudo es el proceso más importante, debido a que los compuestos azufrados actúan como venenos e inhibidores de otros procesos catalíticos, además de que se genera la lluvia ácida en el medio ambiente. Las corrientes con mayor punto de ebullición presentan mayor cantidad de heteroátomos difíciles de remover. Por lo tanto, muchas investigaciones están relacionadas en la hidrodesulfuración.



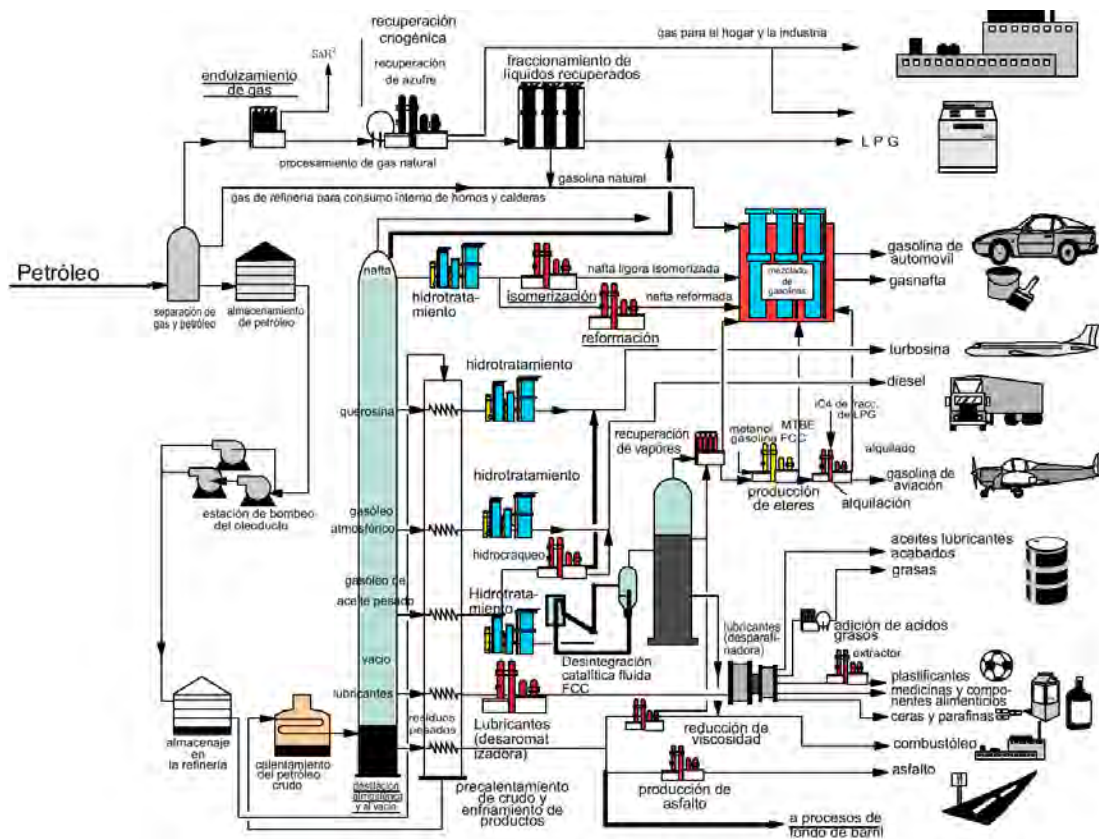


Figura 2-3. Esquema de una refinería [8].

Tabla 2-5. Propiedades de las corrientes principales de la destilación de crudo [7].

	Nafta	Queroseno	Gasóleo	Residuo atmosférico	Gasóleo a vacío	Residuos a vacío
Punto de ebullición (°C)	40-180	180-230	230-360	343	343-500/550	500
S (%)	0.01-0.05	0.01-0.3	0.5-1.5	2.5-5.0	1.5-3.0	3.0-6.0
N (%)	0.001	0.01	0.01-0.05	0.2-0.50	0.05-0.30	0.30-0.60
H/C	2.0-2.2	1.9-2.0	1.8-1.9	~1.6	~1.7	~1.4

2.2 Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración es un proceso de refinación catalítica para reducir el contenido de azufre en las fracciones del petróleo. El proceso de HDS implica un tratamiento catalítico con hidrógeno a altas temperaturas y presión de hidrógeno para convertir los compuestos azufrados a H₂S y compuestos orgánicos libres de azufre. La reacción se lleva a cabo en reactores de lecho fijo, estos reactores son comúnmente operados a temperaturas entre 300-



400 °C, y a presiones de H₂ de 3.0-5.0 MPa, en presencia de un catalizador de CoMo/Al₂O₃ o NiMo/Al₂O₃ [2]. El esquema típico para el proceso de HDS se muestra en la Figura 2-4. La alimentación de la fracción de petróleo (la corriente a desulfurar) se mezcla con hidrógeno de recirculación y con hidrógeno fresco, esta mezcla entra al reactor que contiene el catalizador. En el reactor se tienen tres fases: gas, líquido y sólido. Después de pasar en el reactor, el efluente pasa por un intercambiador de calor, se enfría y se envía a un tanque de separación de alta presión, donde se separa la corriente gaseosa (H₂, H₂S) de la corriente líquida (compuestos orgánicos libres de azufre). La corriente de H₂S es tratada con aminas, para que el hidrógeno obtenido pueda ser utilizado en la etapa inicial del proceso.

La reacción que se lleva a cabo en el proceso de HDS es:

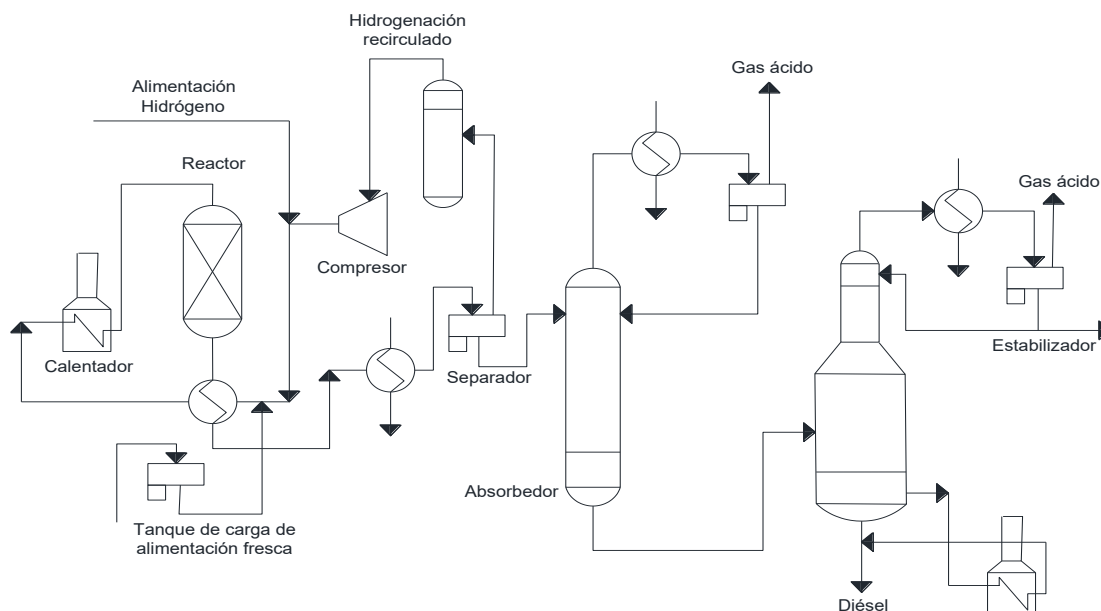
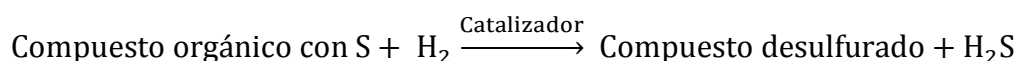


Figura 2-4. Esquema típico del proceso de hidrodesulfuración [7].

El combustible diésel contiene una mezcla compleja de hidrocarburos de diferentes pesos moleculares y puntos de ebullición. Está compuesto principalmente por parafinas y aromáticos con cantidades importantes de compuestos orgánicos de azufre y nitrógeno.

En la Figura 2-5 se muestran varios tipos de compuestos azufrados que se contienen en la fracción diésel. Estos compuestos se pueden dividir en dos grupos. El primero incluye benzotiofenos y otros compuestos con cadenas de sustituyentes alquílicos de 1 a 7 átomos de carbono, y el segundo comprende dibenzotiofenos (DBT) con sustituyentes alquílicos que contiene entre 1 a 5 átomos de carbono [1]. El segundo grupo es el que presenta mayor



complejidad en HDS. La distribución de los compuestos de azufre se encuentra de acuerdo a su punto de ebullición. Esta distribución depende principalmente del origen del petróleo, los tipos y el volumen de diferentes corrientes que alimentan el combustible diésel.

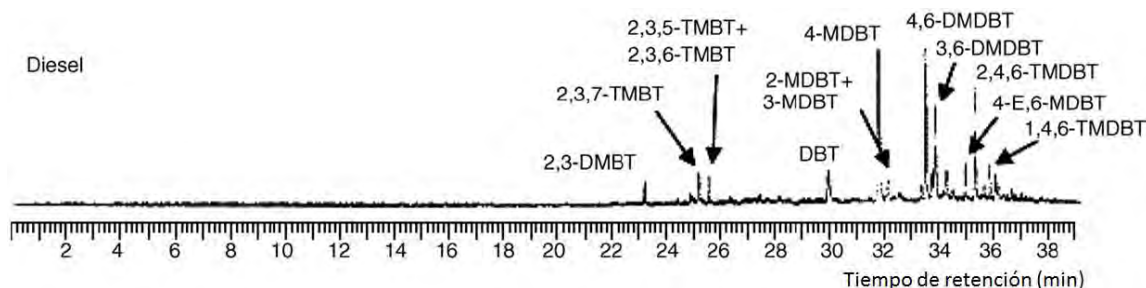


Figura 2-5. Compuestos de azufre presentes en diésel, análisis cromatográfico [9].

Varios estudios [8–10] han mostrado que las reactividades relativas de diferentes compuestos tiofénicos son diferentes, en la Figura 2-6 se muestran varios compuestos azufrados y su velocidad de reacción como función de su punto de ebullición. Es evidente que el benzotiofeno y sus derivados con grupos alquilo pueden ser desulfurados más rápido que el DBT y el 4,6-DMDBT, estos son menos reactivos y más difíciles de desulfurar. Es por ello que estos compuestos son utilizados como compuestos modelos para el estudio de catalizadores para HDS.

La diferencia en la reactividad de las moléculas DBT y 4,6-DMDBT y de los diferentes compuestos como tiofeno y benzotiofeno es la aromaticidad de la estructura de DBT. Una molécula aromática se caracteriza por cumplir con la regla de Hückel, donde se establece que el número de electrones π deben ser igual a $4n+2$, donde $n=1, 2, 3$, etc. Del mismo modo, las sustancias aromáticas son cíclicas y planas.

Sobre los catalizadores convencionales CoMo y NiMo soportados en alúmina, el 4,6-DMDBT es de 4 a 10 veces menos reactivo que el DBT [11]. La resistencia a la desulfuración del DBT sustituido en las posiciones 4 y 6 es debida al efecto estérico, previniendo la interacción entre el átomo de azufre y el sitio activo del catalizador. Aquí, se sugiere que la hidrodesulfuración se lleva a cabo principalmente mediante una adsorción lateral, involucrando los electrones π del anillo aromático.



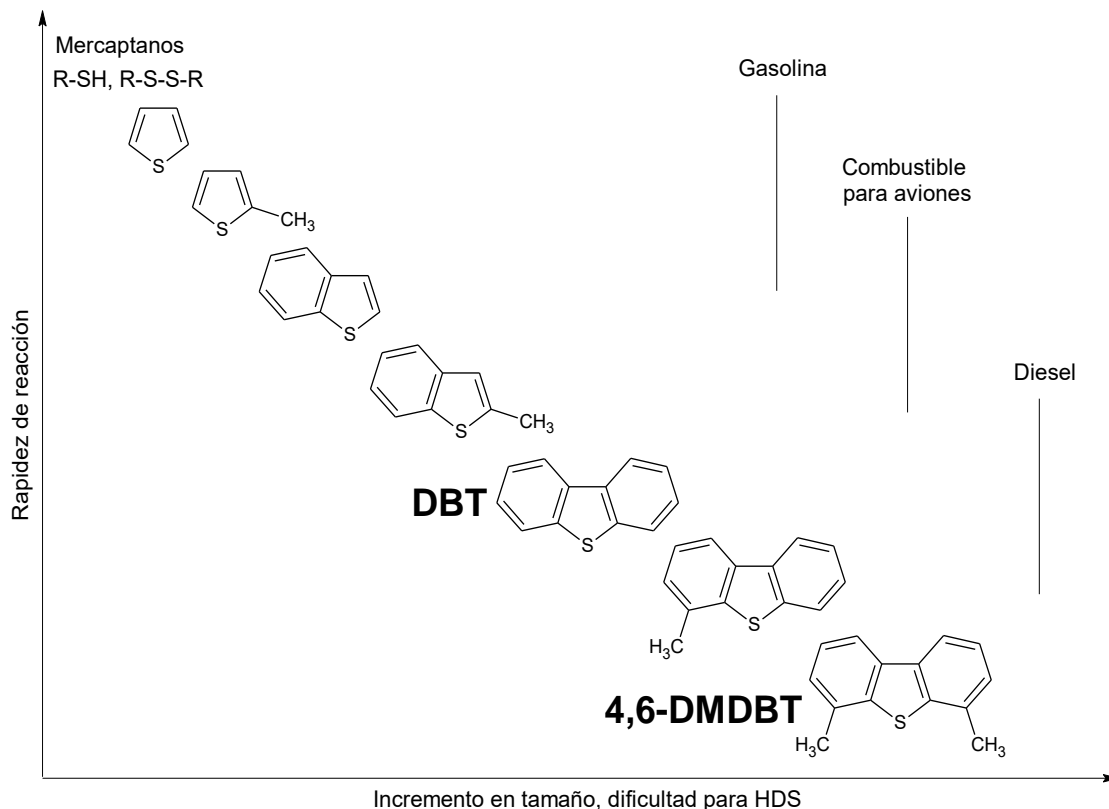


Figura 2-6. Reactividad de desulfuración de diferentes compuestos en función de su punto de ebullición (modificado de [9]).

2.3 Mecanismo de HDS

Es bien conocido que la HDS de DBT y 4,6-DMDBT ocurre por medio de dos rutas paralelas, que se muestran en la Figura 2-7. La primera ruta involucra la desulfuración directa (DSD) o hidrogenólisis, que conduce a la formación de bifenilo (BF) o dimetilbifenilo (DMBF). La segunda ruta involucra la hidrogenación (HID) de uno de los anillos aromáticos del DBT produciendo tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) o tetrahidrodimetildibenzotiofeno, y posteriormente es desulfurado a ciclohexilbenceno (CHB) [9, 12].

Las pruebas con compuestos modelo han mostrado que la reacción de HDS del DBT preferentemente ocurre por la ruta DSD. Los grupos metilo del compuesto 4,6-DMDBT afectan la reacción de hidrosulfuración en dos sentidos [1]:

- reducen la reactividad de HDS,
- cambian la relación entre las velocidades de las dos rutas.



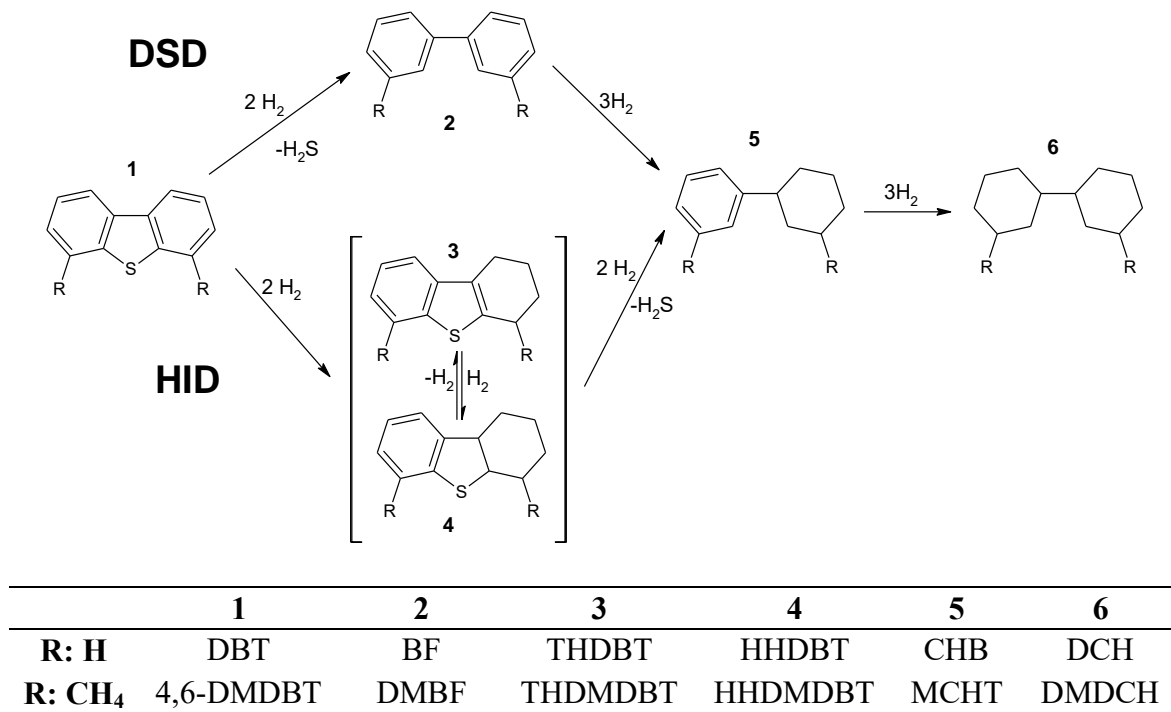


Figura 2-7. Mecanismo de reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

Los grupos sustituyentes en las posiciones 4 o 6 impiden la interacción del átomo de azufre del anillo tiofénico con el sitio activo (ruta DSD). Existen varios trabajos que han realizado estudios computacionales de los sitios activos en la superficie del catalizador y su interacción con compuestos de azufre, esto ha ayudado para tener un mejor entendimiento sobre el mecanismo de reacción de la HDS. En la Figura 2-8 se muestran los dos tipos de quimisorción de la molécula 4,6-DMDBT en la fase activa (MoS₂) [13]. Como se observa, los grupos alquilo impiden la interacción del S con el sitio activo, por otro lado la hidrogenación requiere una adsorción plana que no se ve afectada por los grupos sustituyentes del DBT.

La ruta HID domina en la reacción de HDS para el 4,6-DMDBT [14], debido que al hidrogenar un anillo aromático el impedimento estérico de los grupos metilo disminuye, y se más accesible la adsorción en los sitios activos [15]. En la Figura 2-9 se muestran las estructuras de la molécula 4,6-DMDBT y sus intermediarios hidrogenados. Al hidrogenar un anillo aromático, la estructura rígida y plana que poseía es alterada, mejorando la coordinación de la molécula con el sitio activo, además, se incrementa la densidad electrónica en el átomo de azufre, provocando que el enlace carbón-azufre sea más débil.



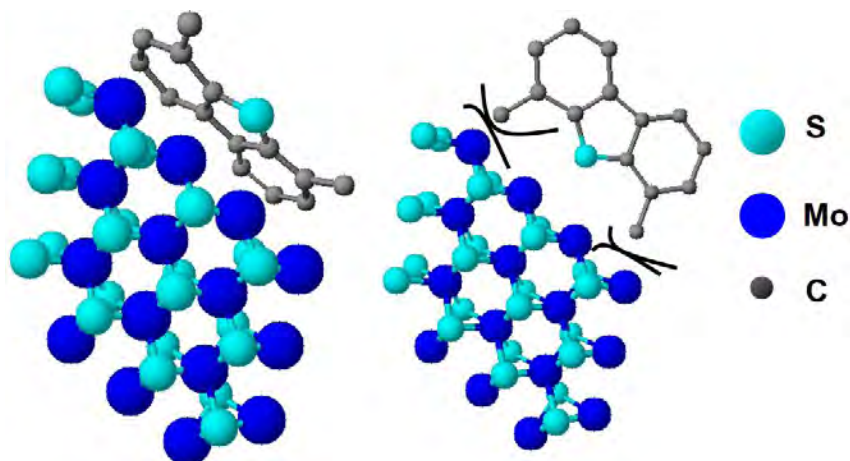


Figura 2-8. Conformaciones de adsorción del 4,6-DMDBT en el sitio activo de hidrogenación y en los sitios activos de la hidrogenólisis [14, 17].

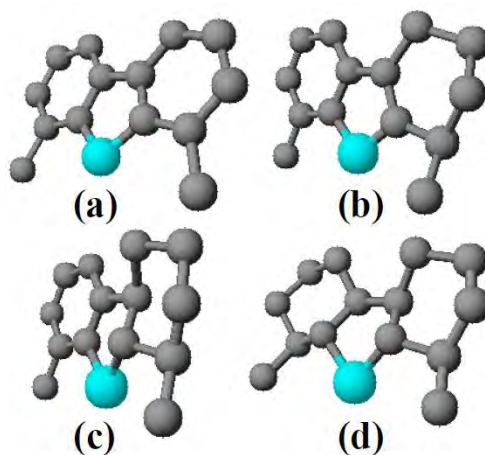


Figura 2-9. Estructuras del (a) 4,6-DMDBT y sus intermediarios hidrogenados, (b) compuesto 4H-DMDBT (tetra-hidrogenado), (c) compuesto 6H-DMDBT (hexa-hidrogenado) y (d) compuesto completamente hidrogenado [17, 18].

La desulfuración directa (DSD) ocurre a través de la adsorción σ (adsorción perpendicular) de la molécula DBT, cuando el átomo de azufre se coordina con la vacancia de azufre presente en el catalizador. HID es a través de la adsorción π del reactivo (adsorción horizontal), ocurre debido a la deslocalización electrónica de los electrones π . Esto podría requerir diferentes sitios y diferentes constantes de adsorción para los pasos de DSD e HID. La HDS de las moléculas refractarias, la adsorción π es más probable que la adsorción σ , ya que los grupos alquilo dificultan la adsorción perpendicular σ del DBT.

El centro activo es un sitio metálico “insaturado”, conocido como vacancia. Los átomos de Mo que no tienen completo su esfera de coordinación y funcionan como aceptores de electrones, son conocidos como vacancias. Bataille *et al.* [18] proponen los sitios donde



se lleva a cabo la hidrogenación (HID) e hidrogenólisis (DSD). Para HID se requiere una vacancia en el grupo SH y con un átomo de hidrógeno adsorbido en un átomo de Mo, mientras para DSD se realiza en dos vacancias en el átomo de azufre aniónico. Estos sitios se muestran en la Figura 2-10.

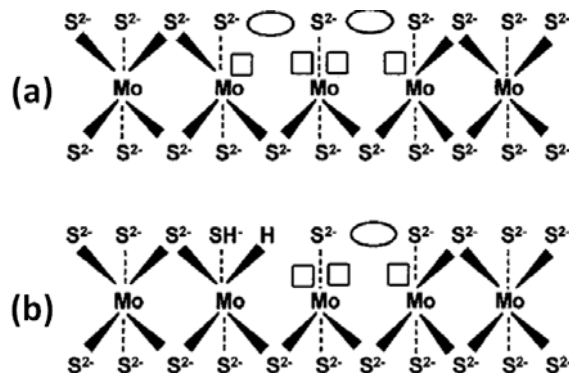


Figura 2-10. Sitios activos para (a) hidrogenación e (b) hidrogenólisis [18].

Como se sabe, la HDS de los compuestos refractarios de azufre ocurre mediante la ruta de HID. Los compuestos aromáticos tienen un efecto inhibitorio, debido a la competencia por la adsorción en los sitios activos de hidrogenación. La ruta HID también es inhibida por compuestos orgánicos con nitrógeno presentes en la alimentación y por H_2S producido de la desulfuración. Sin embargo, para nuestro trabajo estos parámetros no fueron tomados en cuenta, debido a que usamos sólo las moléculas modelo y que no cuantificamos la cantidad de H_2S producido en la desulfuración.

La isomerización de los grupos alquilo presentes en las posiciones 4 y 6 de la molécula DBT puede reducir el impedimento estérico del átomo de azufre y mejorar la reactividad de las especies de azufre refractarias a través de la ruta de DSD [1, 18]. Los catalizadores con función ácida (por ejemplo, zeolita) fueron propuestos para promover la HDS de compuestos refractarios (4,6-DMDBT) a través de la ruta de isomerización.

2.4 Catalizador

En nuestros días, continúa el debate sobre la definición de un catalizador. Algunas definiciones propuestas son las siguientes: un catalizador es un material que convierte los reactivos en productos, a través de una serie de pasos elementales, el catalizador participa en la reacción y se regenera a su forma original cuando esta termina; también se ha definido como: un catalizador cambia la cinética de la reacción, pero no la termodinámica [20].



La principal razón de usar un catalizador heterogéneo es que puede ser separado de los reactivos y productos en fase gas o líquido, debido a que el catalizador se encuentra en la fase sólida. El catalizador heterogéneo involucra sitios activos en la superficie de un sólido, el catalizador requiere de alta área específica ($10\text{-}1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), para maximizar el número de sitios activos. Durante la reacción catalítica (Figura 2-11, ejemplo de una reacción con catalizador heterogéneo), los reactivos y productos se someten a una serie de pasos sobre el catalizador como:

- Difusión de los reactivos a los sitios activos (a).
- Adsorción de los reactivos en los sitios activos (enlaces entre el catalizador y las moléculas de los reactivos) (b).
- Reacción en la superficie (c).
- Desorción de los productos en los sitios del catalizador (d).
- Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.

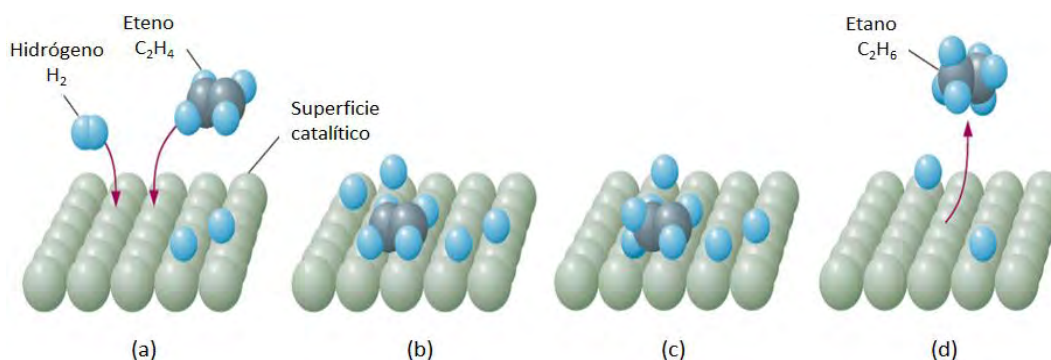


Figura 2-11. Pasos que se llevan a cabo durante una reacción catalítica de hidrogenación de etileno.

Un catalizador no puede alterar el equilibrio químico de una reacción, sólo crea un mecanismo de reacción más favorable al disminuir la energía de activación ($E_{a, cat}$), en comparación con la energía de reacción en fase gas o líquida sin catalizador, aumentando la velocidad de la reacción (Figura 2-12). La reacción puede llevarse a cabo a temperaturas y presiones menores, disminuyendo de esta manera el costo y la energía utilizada.

Los catalizadores juegan un papel muy importante para la economía mundial, tienen numerosas aplicaciones en las industrias química, alimenticia, farmacéutica, automotriz y petroquímica, así como en la purificación del petróleo incluyendo cargas de diésel, a través de HDT para producir combustibles más limpios. Se ha estimado que el 90% de todos los procesos químicos utilizan catalizadores heterogéneos. Inclusive se ha encontrado nuevas aplicaciones en áreas como química verde, nanotecnología y biotecnología, encaminados en abatir los problemas ambientales y energéticos.



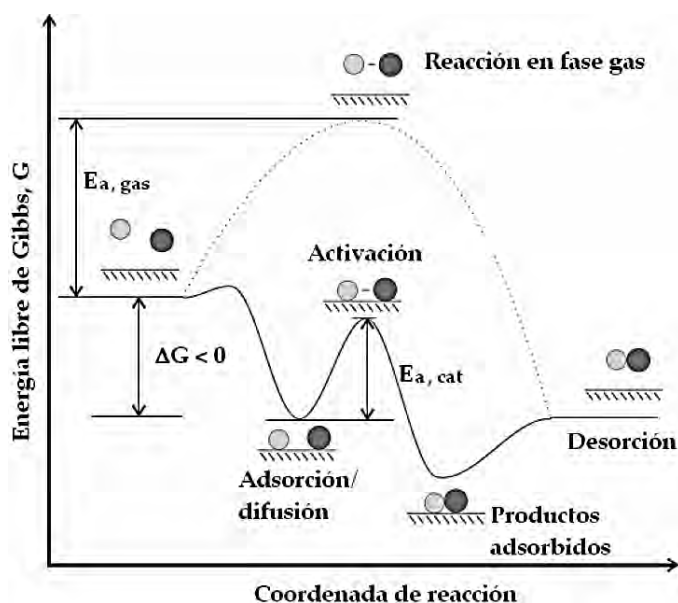


Figura 2-12. Diagrama de energías para una reacción catalizada (línea continua) y sin catalizador (línea punteada).

2.5 Componentes de los catalizadores de HDS

Los catalizadores para HDT tienen principalmente tres componentes, fase activa, promotor y soporte. Como ya se ha mencionado anteriormente, el catalizador tradicional que se usa a nivel industrial es de Ni o Co (promotor), Mo o W (fase activa) y alúmina en fase gamma (soporte). En las siguientes líneas se explican la función e importancia de cada uno de estos componentes.

2.5.1 Fase activa y promotor

La fase activa es un elemento principal en el catalizador, ya que es el responsable de la actividad catalítica. Existen varios modelos que describen los sitios activos en catalizadores de HDS no promovidos y promovidos.

Un cristalito MoS_2 está formado por hexágonos (Figura 2-13) de una capa de átomos de Mo entre dos capas de átomos de azufre, la superposición de estas unidades de MoS_2 forma una estructura cristalina. En cada capa de MoS_2 hay un átomo de Mo(IV) y está coordinado en forma de prisma trigonal con seis iones de S (S^{2-}). Los planos basales están cubiertos de átomos de azufre, y son catalíticamente inactivos.



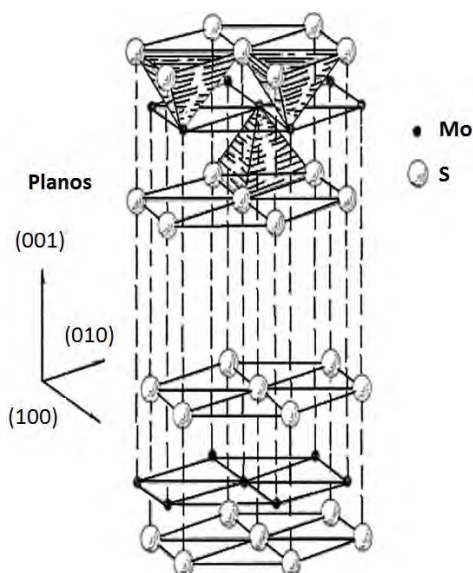


Figura 2-13. Estructura hexagonal de los cristales de MoS₂, y enlaces de Van der Wall entre las capas [21].

Daage y Chianelli [22] inicialmente desarrollaron un modelo donde correlacionan el grado de apilamiento, y las propiedades selectivas para catalizadores MoS₂ no promovidos. Ellos proponen que hay dos tipos de sitios localizadas en las capas de MoS₂, llamadas sitios “rim” y “edge” (Figura 2-14). En español ambos se traducen como borde. No obstante, ellos lo definen de la siguiente manera: “rim” son los sitios que están localizados en la capa superior e inferior de los cristales de MoS₂, en estos sitios se lleva a cabo la hidrogenación de uno de los anillos del DBT (o 4,6-DMDBT), haciendo posible la adsorción plana, y al rompimiento del enlace C-S; “edge” son los sitios localizados en los bordes exteriores de las capas internas, donde se lleva a cabo sólo el rompimiento del enlace C-S.

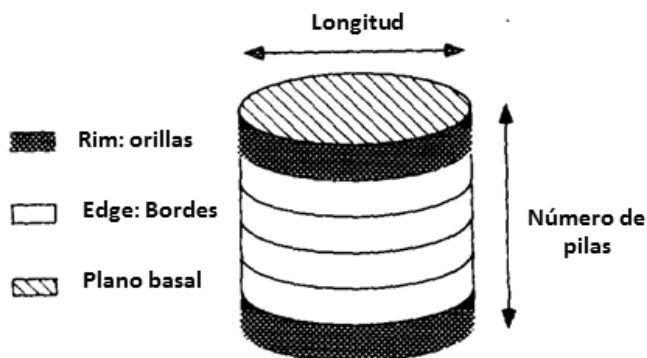


Figura 2-14. Modelo “rim/edge” de una partícula de MoS₂ [22].

En la Figura 2-15 se muestra la relación de los metales en diferentes familias de la tabla periódica y la velocidad de reacción de HDS del DBT. Se observa que los sulfuros de los



metales nobles (Ru, Os, Rh, Pt y Pd) presentan actividades más altas que el MoS_2 . No obstante, el uso de metales nobles como catalizadores involucra altos costos, por lo que se ha limitado su uso en el proceso de HDS. Por tal motivo, la fase activa usada a escala industrial está compuesta por sulfuros de molibdeno (tungsteno) promovidos por Ni o Co.

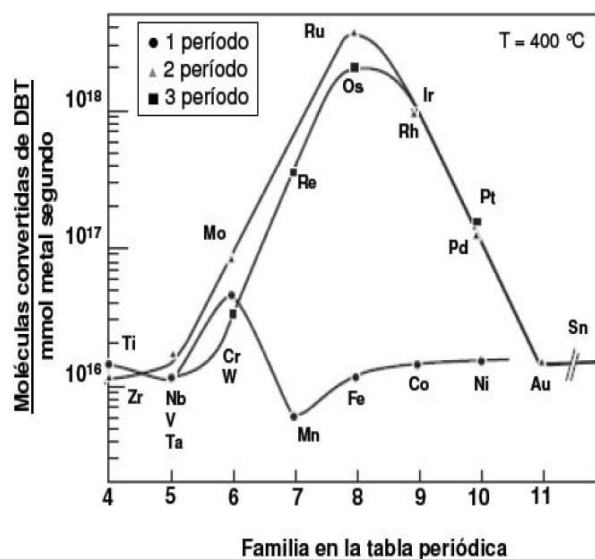


Figura 2-15. Curva de volcán de la HDS de DBT por sulfuros de diferentes metales de transición [23].

El promotor es un elemento químico que por sí mismo no presenta actividad catalítica, sin embargo, al agregarse en pequeñas cantidades durante la preparación de los catalizadores, se incrementa la actividad catalítica. Para catalizadores promovidos (Co o Ni) existen varios modelos para la fase activa, por ejemplo:

1. Modelo de la monocapa, propuesto por Schuit y Gates [24].
2. Modelo de intercalación, por Voorhoeve *et al.* [25].
3. Modelo de contacto sinérgico, desarrollado por Delmon y sus colaboradores [26].
4. Modelo Co-Mo-S (o Ni-Mo-S), Topsøe y su grupo [7, 14, 26].

El modelo más aceptado es el propuesto por Topsøe *et al* [7, 14, 26]. En este modelo se describe la formación de estructuras CoMoS (o NiMoS), estos son cristales de MoS_2 con átomos de Co (o Ni) como promotores localizados en los bordes de las capas del MoS_2 , en el mismo plano que el átomo de Mo. También pueden aparecer sulfuros del promotor, como Co_9S_8 , o el cobalto (o Ni) se puede introducir en la estructura del soporte (Figura 2-16).



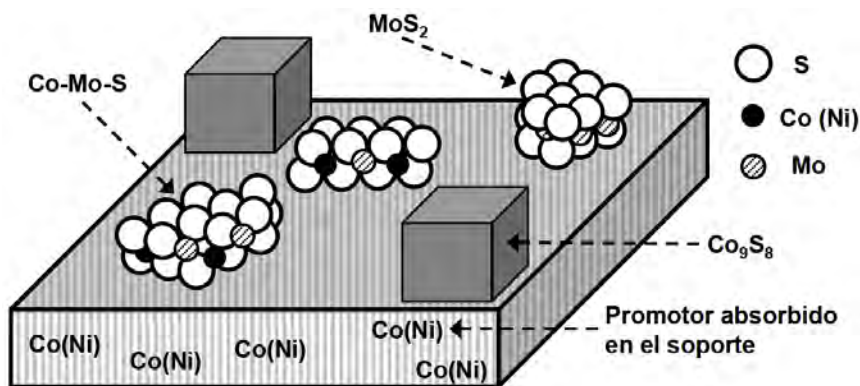


Figura 2-16. Representación esquemática de las diferentes fases presentes en un catalizador sulfurado típico soportado en alúmina.

En la Figura 2-17 se muestra la representación de la fase CoMoS. Se observa que el promotor se encuentra entrelazado en los bordes de la superficie de los cristales de MoS₂, por medio de un puente de sulfuro, dando la formación de bordes CoMoS.

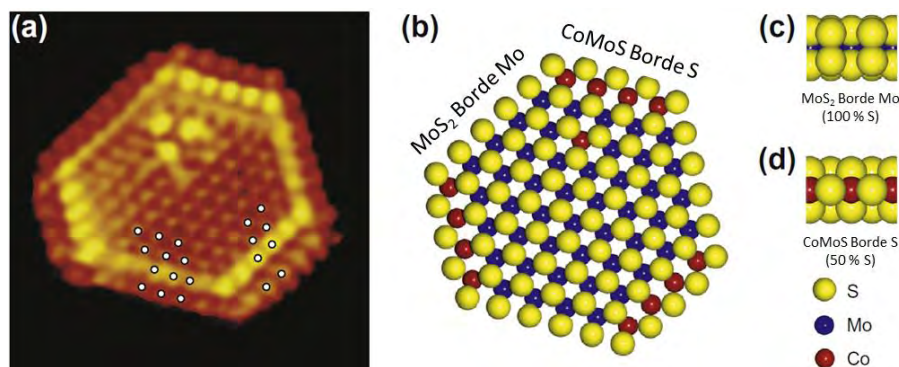


Figura 2-17. (a) Escala atómica por microscopía de tunelaje de la partícula CoMoS, (b) representación de la fase activa CoMoS vista de arriba y (c y d) vista desde los bordes [28].

Con respecto a la correlación estructura-actividad de estos catalizadores se han identificado dos tipos de estructuras Co-Mo-S. La estructura Co-Mo-S tipo I no presenta una sulfuración completa, y además tiene algunos enlaces Mo-O-Al con el soporte catalítico. La presencia de dichos enlaces está relacionada a la interacción que existe entre el Mo en estado calcinado y los grupos OH de la superficie de la alúmina, y por lo tanto, son difíciles de sulfurar completamente.

La fase Co-Mo-S tipo II muestra una interacción débil con el soporte, por consiguiente su estado es completamente sulfurado, es decir, el azufre tiene mayor coordinación con el Mo y el promotor (Co o Ni). El MoS₂ en tipo II Co-Mo-S se encuentra menos disperso, obteniéndose un gran apilamiento (slabs) no enlazado en el soporte. En algunos estudios [28, 29] han mostrado que el grado de apilamiento en MoS₂ y la longitud de las estructuras



Co-Mo-S se pueden controlar si se controlan cuidadosamente las propiedades del soporte y los parámetros de preparación de los catalizadores, logrando así obtener la formación de pequeñas pilas estables de MoS₂. Estos tendrán una dispersión más alta, y por consiguiente los átomos de Co pueden formar fácilmente estructuras de Co-Mo-S tipo II de una sola pila que serán más activos.

Recientemente Okamoto y sus colaboradores [31] reportaron la formación de un tercer tipo de la fase Co-Mo-S con una actividad intrínseca en HDS, cuando el catalizador de CoMo soportado en SiO₂ se sulfura con 10% H₂/He. La estructura de esta fase (Co-Mo-S tipo III) consiste de un dinúcleo de Co sulfurado con dímero de azufre, y se encuentra localizado en el borde de Mo, correspondiente a los cristales de MoS₂.

A partir del modelo CoMoS surgieron varias teorías para explicar el origen electrónico de la sinergia entre el Co y Mo presentes en la fase Co-Mo-S. De forma paralela, Norskov y sus colaboradores [32], propusieron que la variable a considerar es la energía de enlace de un átomo de azufre para poder explicar las tendencias periódicas y los sistemas promovidos. Además, encontraron una relación entre la fuerza de enlace y la actividad catalítica. Esta relación hace referencia a que, cuando el enlace entre el metal y el azufre es débil, la actividad de HDS incrementa, con motivo de que la velocidad de reacción es proporcional al número de los sitios activos (la vacancias de azufre) en la superficie del catalizador.

Harris y Chianelli [33], propusieron que la actividad de la fase activa MoS₂, promovida con Co (o Ni), está relacionada a la donación de un electrón del Co al Mo, lo que produce una disminución de la fuerza de enlace, de tal manera que sea una fuerza óptima para la actividad en HDS. Esta explicación está basada en el principio de Sabatier.

La actividad catalítica de las estructuras CoMoS no sólo depende de su estructura, sino también de la orientación de los cristales de MoS₂ en el soporte, Shimada [34] propone que los sitios de borde superiores de las multicapas de MoS₂, enlazados por los bordes al soporte (Figura 2-18, a) muestran interacciones electrónicas más débiles, que si solo existiera una sola pila de MoS₂ enlazada al soporte en el plano basal (Figura 2-18, b). Los cristales enlazados por el borde tienen menor impedimento estérico que los enlazados en el plano basal, o los que se encuentran enlazados en el plano basal de los cristales de MoS₂ con multicapas (Figura 2-18, c). Sakashita *et al.* [35] reportaron que los cristales de MoS₂ soportados en TiO₂ (fase anatasa) se enlazan en el borde, como se muestra en la Figura 2-18 (a), es decir, la fuerza de interacción del MoS₂ con el soporte es débil, y su orientación sería adecuada para moléculas grandes como DBT, ya que el impedimento estérico es menor.



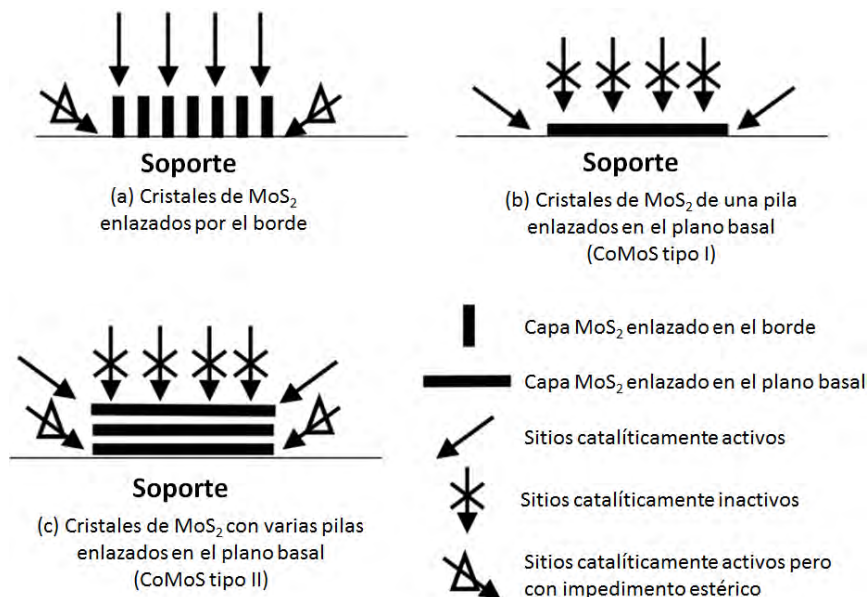


Figura 2-18. Orientación de los agrupamientos de MoS₂ [34].

Catalizador de CoMo

Berhault y sus colaboradores [36], demostraron que el promotor Co disminuye el apilamiento de las capas MoS₂, debido a las condiciones de hidrosulfuración, llevando a cabo la formación de cristales de una sola pila. La morfología de estos cristales apunta que la mayoría de los sitios sean “rim”, y por consiguiente la HDS se lleve a cabo por las rutas HID y DSD. No obstante, el promotor cobalto mejora los sitios involucrados en la escisión del enlace C-S. Houalla *et al.* [37] demostraron que el catalizador NiMo sobre γ -Al₂O₃ hidrogena tres veces más que el catalizador de CoMo/ γ -Al₂O₃, para la reacción de HDS del DBT. La ruta preferente de desulfuración del DBT usando el catalizador NiMo es por HID, mientras que para catalizadores promovidos con Co se prefiere la ruta de DSD.

Muchos estudios se han desarrollado para mejorar la actividad del catalizador de Co-Mo/alúmina (o NiMo/alúmina) para maximizar la cantidad de sitios tipo II, ya que en estas estructuras la actividad de HDS es alta. Algunas de las alternativas para maximizar la formación de los sitios activos son, por ejemplo [1]:

- El uso de soportes modificados.
- Desarrollo de nuevos soportes.
- Mejoramiento en las técnicas de preparación e impregnación de catalizadores.
- Uso de aditivos.



2.5.2 Heteropoliácido de Keggin

Existen diferentes opciones para modificar el comportamiento de los catalizadores durante la HDS, como el uso de nuevos soportes, o cambiando la naturaleza de la fase activa. Una práctica común en la industria es la introducción de aditivos como el fósforo en los catalizadores. Se ha encontrado que la incorporación de estos aditivos mejora la actividad de HDS de los catalizadores de Mo soportados en alúmina [7]. Kwak *et al.* [38] observaron que el fósforo modifica el comportamiento del catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de dos maneras:

- incrementa los sitios activos, mejorando así la dispersión del metal,
- incrementa la acidez de Brönsted.

En la HDS de DBT, el fósforo incrementa la conversión promoviendo el paso de hidrogenación en la reacción; en el caso de la HDS de 4,6-DMDBT, la conversión también incrementa pero se promueve el paso de desulfuración directa; esta tendencia opuesta en los dos compuestos azufrados puede ser debida al incremento en la acidez del catalizador, que permite la migración de los grupos metilo en 4,6-DMDBT.

Otra modificación en los catalizadores es el uso de diferentes precursores de los metales catalíticamente activos. El óxido de molibdeno (MoO_3) o tungsteno (WO_3) son usados comúnmente. Sin embargo, los heteropoliácidos de Keggin (HPAs) también se han utilizado en la preparación de catalizadores para HDS profunda [39]. Se ha mostrado que al depositar HPAs de Keggin en alúmina, su estructura característica se destruye, provocando un comportamiento catalítico similar al de los precursores convencionales [40]. La estabilidad de la molécula de Keggin soportada en alúmina puede ser mejorada usando precursores de Co o Ni reducidos o no reducidos.

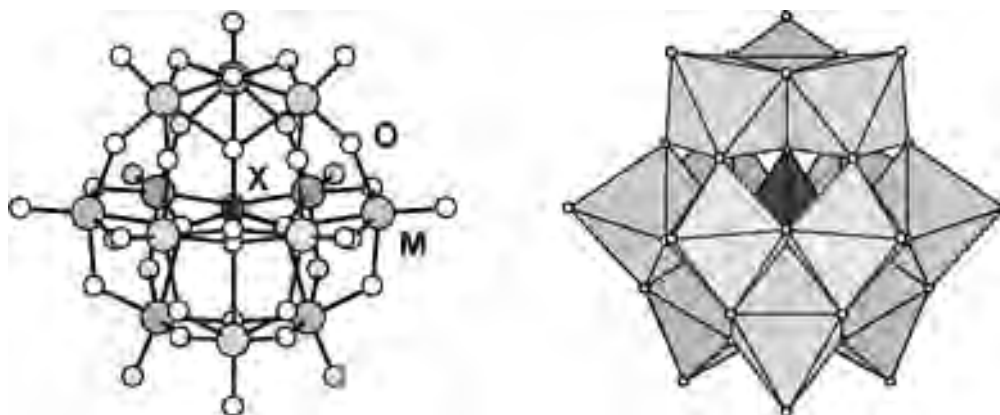


Figura 2-19. Estructura del HPA tipo Keggin [41].

Los HPAs poseen una estructura iónica, constituida por heteropolianiones y cationes (H^+ , H_3O^+ , $H_5O_2^+$, entre otros). La estructura primaria del HPA es el heteropolianión, conformado mediante la condensación de varios oxoaniones. Presentan una estructura tipo Keggin con la fórmula $XM_{12}O_{40}^{x-8}$, donde X es el átomo central, el fósforo (P^{5+}), x es su estado de oxidación y M el ion metálico, en este caso el Mo^{6+} [42], representado en la Figura 2-19. La molécula está compuesta por un tetraedro de XO_4 , rodeado por doce octaedros de MO_6 , distribuidos en cuatro trímeros [43].

2.5.3 Soporte

El soporte es un material que proporciona alta área específica, para maximizar la dispersión de la fase activa, de igual manera proporciona resistencia al catalizador. El soporte usado en la industria para HDT es $\gamma-Al_2O_3$, puesto que es altamente estable, contiene sitios ácidos y básicos, tiene alta área específica y gran porosidad, además de ser económico. A pesar de ello, se requiere desarrollar nuevos soportes para mejorar la actividad de HDS.

Se han desarrollado un gran número de materiales con gran área específica y otras propiedades adecuadas para su uso como soportes. Se han estudiados soportes como TiO_2 , ZrO_2 , MgO , carbón, SiO_2 , zeolitas, etc. Es de destacar que la actividad catalítica y la selectividad se encuentran fuertemente dependientes de la morfología de la fase activa [44], por lo que el estudio de los soportes toman gran importancia para la aplicación industrial.

La diferencia en las actividades catalíticas debidas al cambio del soporte puede ser resultado de las variaciones referentes a las interacciones metal-soporte, que a su vez puede influir en la dispersión de la fase activa, así como en la morfología de los sitios activos. La formación de las fases activas de los catalizadores (como la fase $CoMoS$), y su dispersión en la superficie del soporte depende de la interacción entre el soporte y los metales impregnados. Una fuerte interacción de los metales (Mo , Co o Ni) con el soporte retarda la reducción, por ende, la sulfuración, bajando de esta manera la proporción de las especies activas [45].

Los catalizadores soportados en carbón muestran alta actividad, no obstante, debido a su baja acidez fomenta la formación de coque en la superficie provoca la desactivación del catalizador. Otra desventaja del uso de este soporte es la sinterización de la fase activa, que se lleva a cabo en condiciones de reacción.

El principal problema del uso de las zeolitas como soportes para catalizadores de HDT es la dificultad en la impregnación y dispersión de la fase activa, como consecuencia de los



poros pequeños que posee este material (<2 nm). Asimismo, el tamaño del poro de la zeolita impide el acceso de moléculas voluminosas como 4,6-DMDBT.

Recientemente, se han estudiado materiales de TiO₂ como soportes, debido que muestra alta actividad catalítica. Del mismo modo, se han investigado materiales de sílice mesoporosos ordenados, como MCM-41, Al-MCM-41, SBA-15, debido a su alta área específica, y el tamaño de poro que poseen (5-10 nm), que facilita el acceso de moléculas de gran volumen.

Alúmina

Entre las diferentes estructuras cristalinas conocidas de la alúmina, la γ -Al₂O₃ es la más importante como soporte de los catalizadores para la industria petrolera [1, 8], a consecuencia de sus propiedades texturales, como poseer de gran área específica, el volumen de poro grande, estabilidad química e hidrotérmica y sus características ácido/base.

La fase cristalina γ -Al₂O₃ se obtiene por la deshidratación térmica (calcinación) del hidróxido de aluminio. En la Figura 2-20 se observan las diferentes fases que se forman con la temperatura de calcinación a partir de diferentes hidróxidos de aluminio o las sales de aluminio [46]. Las distintas fases se designan con las letras griegas γ , η , θ , χ , κ , δ y α .

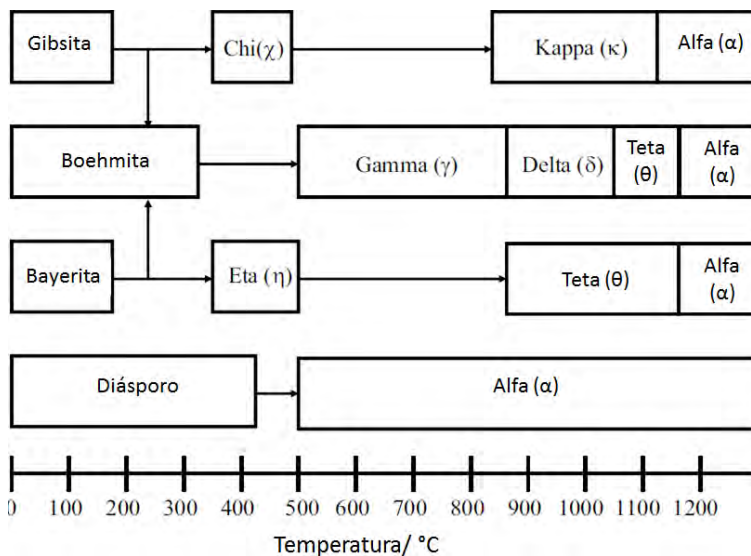


Figura 2-20. Transformación de las estructuras de hidróxidos de aluminio y alúmina [31].

A pesar de que existe una variedad de estudios experimentales y computacionales, aún existe debate acerca de la estructura de la γ -Al₂O₃, así como muchas de las fases de alúmina. La estructura de la γ -Al₂O₃ es tradicionalmente considerada como cúbica.



Este material es usado como soporte debido a su facilidad para la obtención, por poseer sitios ácido-base, y por sus propiedades texturales y mecánicas. Sin embargo, al usar alúmina como soporte no se obtienen estructuras CoMoS del tipo II [47], debido a la fuerte interacción que tienen las especies de Co y Mo con la superficie del soporte, impidiendo de esta forma incrementar la actividad catalítica para la HDS.

Se han desarrollado materiales basados en alúmina nanoestructurada como nanofibras (nanofibers), nanocables (nanowires), nanobastones (nanorods), nanocintas (nanobelts), etc. Estos materiales presentan buena estabilidad térmica e hidrotérmica, alta área específica, gran porosidad y buen diámetro de poro. Recientemente, se realizó un estudio usando nanobarillas de alúmina como soporte para catalizadores NiWS para la HDS de DBT [48] y 4,6-DMDBT [49], donde reportaron que presentan alta actividad que el catalizador convencional.

Díaz de León y colaboradores [47, 48] sintetizaron nanobarillas de alúmina mediante el método sol-gel plantilla suave. El uso del surfactante es para realizar un auto-ensamblaje y obtener fases meso-organizados. Los surfactantes se caracterizan por ser moléculas orgánicas y de carácter anfifílico, están conformados por partes hidrofílicas (cabeza polar) e hidrofóbicas (cola no polar), de tal manera que las cadenas hidrofóbicas se reúnan en el interior de las micelas, y las cadenas polares se dispongan en la superficie, en contacto con el medio acuoso, como se muestra en la Figura 2-21.

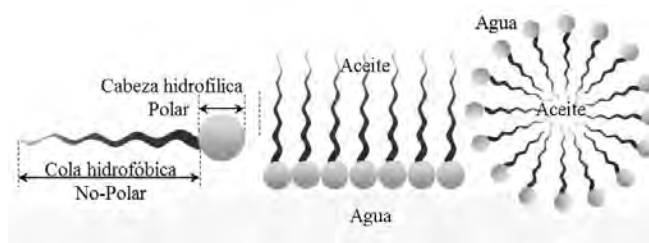


Figura 2-21. Molécula de surfactante y su comportamiento en medio acuoso [50].

Díaz de León *et al* [44] trabajaron con el método sol-gel agregando un surfactante, para cambiar el proceso químico y el mecanismo de la formación de los nanobastones de boehmita. El procedimiento común de síntesis sol-gel inicia con la hidrólisis del tri-sec-butóxido de aluminio y la condensación subsecuente. Los iones de oxígeno están dispuestos en una configuración octaédrica distorsionada, alrededor de los átomos de aluminio; esta red de la boehmita se organiza en capas paralelas unidas por enlaces de hidrógeno. La estructura de la boehmita tiene un crecimiento preferencial hacia una dirección debido a la presencia de enlaces de hidrógeno débiles, que pueden interactuar con el solvente y otros grupos OH en el medio. Este crecimiento está limitado por la estabilidad de las capas, si los grupos de PEO y PPO (Figura 2-24) del tensoactivo pueden interactuar con los grupos OH, el surfac-

tante podría interactuar en la superficie de las capas de la boehmita a través de los átomos de oxígeno de los grupos PEO y PPO en una forma análoga. Por lo tanto, el crecimiento de los nanobastones también puede ser influenciado y limitado no sólo por la estabilidad de las capas planas de la boehmita, sino también por la longitud y el peso molecular promedio del surfactante. En la Figura 2-22 se representa un diagrama esquemático de una parte de la estructura de la red de la boehmita y los bloques poliméricos del tensoactivo, y como podrían interactuar.

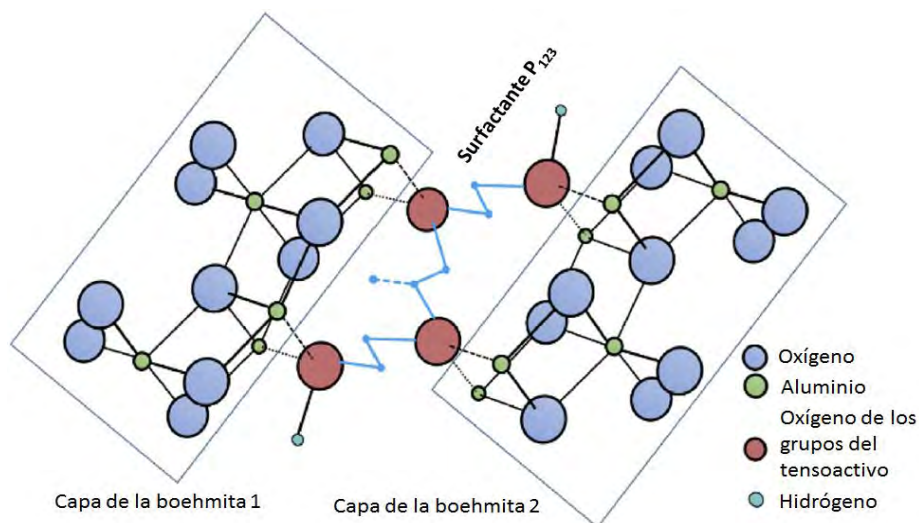


Figura 2-22. Representación esquemática de la interacción de dos capas de boehmita y los oxígenos de los grupos del surfactante copolímero de tres bloques [48].

Sílice mesoestructurada

En 1992, los científicos de la corporación Mobil Oil Corporation sintetizaron un material mesoporoso ordenado de sílice (SiO_4^{4-} tetraédrico). Este material novedoso es conocido como MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41), muestra una matriz hexagonal altamente ordenada de poros unidimensionales con una distribución de tamaño de poro muy estrecha [51]. Las paredes están compuestas de sílice amorfa. Existen otras fases relacionadas a este material, como MCM-48 y MCM-50, ellos tienen una mesoestructura cúbica y lamelar, respectivamente, como se muestra en la Figura 2-23. A esta familia de materiales mesoporosos se le conoce como M41S.



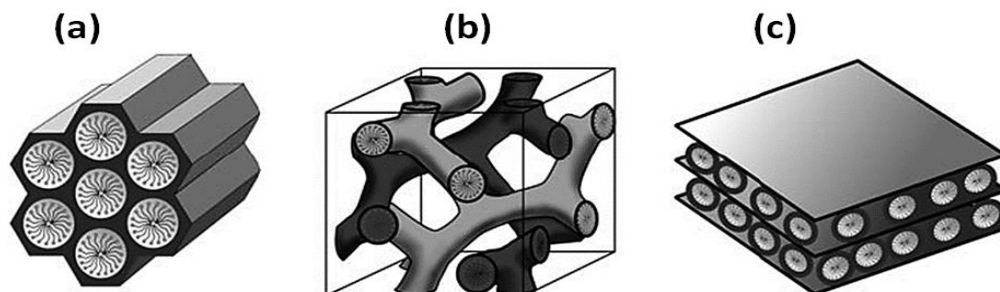


Figura 2-23. Familia M41S (a) MCM-41, (b) MCM-48 y (c) MCM-50 [52].

El descubrimiento de estos materiales fue un progreso en el desarrollo de nuevos sólidos mesoporosos, basados en el mecanismo de plantillas de tensoactivos, método que se utiliza para la síntesis de MCM-41. Dependiendo de las condiciones de síntesis (como la fuerza iónica, pH, concentración del surfactante o temperatura), la fuente de sílice y el tipo de surfactante usados se pueden sintetizar otros materiales mesoestructurados [53].

La cantidad de moléculas del surfactante presentes en la superficie del medio y de las micelas (en el líquido), dependen de la concentración del anfifilo. A concentraciones bajas, éstas se dispondrán en la superficie, a medida que se satura la superficie, más moléculas se agrupan para formar micelas, esta concentración es conocida como concentración micelar crítica (CMC-1). Cuando la concentración del surfactante va aumentando, las micelas esféricas pasa a ser cilíndricas (CMC-2), y a mayor concentración resulta de tipo lamelar.

Para la preparación de los materiales MCM-41 la micela es formada por un surfactante iónico, el más usado es el cetiltrimetil amonio catiónico (CTA^+ , por sus siglas en inglés), cuya función es actuar como un agente dirigente de la estructura. La síntesis puede llevarse a cabo en condiciones básicas, para favorecer la condensación y la posterior polimerización de las cadenas de sílice. El mecanismo está basado en interacciones electrostáticas entre la carga positiva del surfactante y la negativa de las especies de silicato, esquemáticamente es interpretado como S^+I^- . Este mecanismo fue ampliado por Stucky y colaboradores [54], ellos propusieron un mecanismo electrostático inverso ST^+ y un mediador con un contraión S^+XI^- y SX^+I^- .

El tamaño del mesoporo de estos tipos de materiales puede variar, controlando la longitud de la cadena del surfactante usado. El tamaño del poro puede estar entre 20 y 100 Å. El sistema de poros de la red de sílice muestra un arreglo hexagonal, como la formación de gusanos largos; presentan un área específica $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ [56, 57].

Debido que estos materiales tienen propiedades mecánicas pobres para su aplicación en la industria, se propuso que fueran incorporados en una matriz (como alúmina) que le pue-

da proporcionar estabilidad mecánica [57]. Otra alternativa es desarrollar un material mesoporoso SiO_2 con propiedades texturales adecuadas para su uso en la HDS.

Los polímeros es un componente muy versátil en los surfactantes que son usados para la síntesis de materiales mesoporosos, formándose poros ordenados hexagonalmente con tamaño de poro mayor de 50 \AA [58]. Los copolímeros de tres bloques son de los surfactantes no iónicos más usados, cuya composición consiste de poli(óxido etileno) $_x$ -poli(óxido propileno) $_y$ -poli(óxido etileno) $_x$, también se puede representar de la siguiente manera: $(\text{PEO})_x(\text{PPO})_y(\text{PEO})_x$ (Figura 2-24); su nombre comercial es Pluronic P123. En condiciones ácidas y usando este surfactante se pueden sintetizar una gran variedad de materiales mesoporosos, entre ellos se encuentra el SBA-15. Una de las ventajas al usar el surfactante copolímero es que puede ser recuperado por extracción, mediante una extracción simple con etanol [59] o agua acidificado [60].

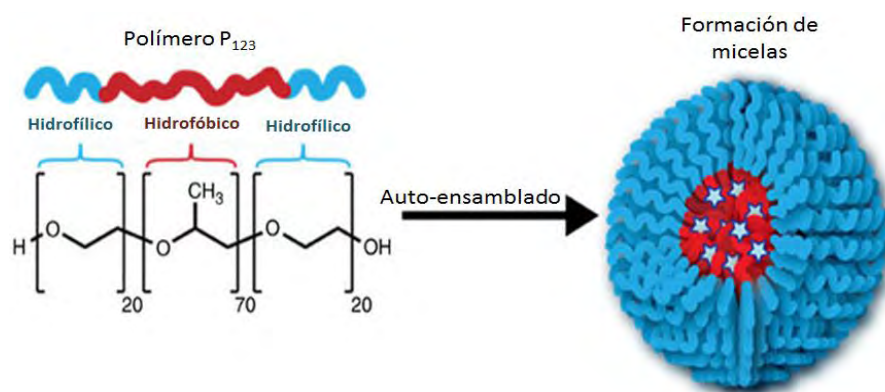


Figura 2-24. Molécula Pluronic P123 [61].

El significado de SBA-15 es Santa Bárbara No. 15, este material presenta un tamaño de espesor de pared entre $30\text{-}70 \text{ \AA}$, sus paredes gruesas le proporcionan mayor estabilidad térmica e hidrotérmica que del MCM-41; el tamaño de poro abarca entre 60 y 150 \AA , aproximadamente. Una de las ventajas del SBA-15 es que durante la síntesis, el EO y PO del copolímero tiene una interacción débil con la superficie inorgánica, por lo que la separación del surfactante (ya sea por extracción o calcinación) es más fácil que al usar un surfactante iónico.

El tamaño del mesoporo del SBA-15 depende de las condiciones de la síntesis de tal manera que, al incrementar la temperatura de maduración del gel se fomenta un aumento del diámetro de poro [59, 60]. Una característica importante del SBA-15 es la microporosidad, estos microporos están presentes en las paredes del mesoporo, ya que las especies PEO del tensoactivo se incrustan en las paredes del mesoporo, cuando se extrae el tensoactivo en

las paredes quedan pequeños huecos, donde se encontraban los etóxidos, formándose de esta manera los microporos.

En general, la preparación de los sólidos mesoporosos de sílice, tanto de MCM-41 como de SBA-15, se lleva a cabo en tres etapas principales (Figura 2-25):

- I. Hidrólisis de las especies de sílice en solución con algún tensoactivo, de tal manera que se promuevan las aglomeraciones de partículas precursoras (etapa de formación del gel).
- II. Cristalización hidrotérmica, que produce compuestos porosos durante la cual da lugar a la condensación y polimerización de cadenas de sílice (etapa de maduración del gel).
- III. Eliminación del tensoactivo, obteniéndose poros cilíndricos del material (calcinación del sólido).

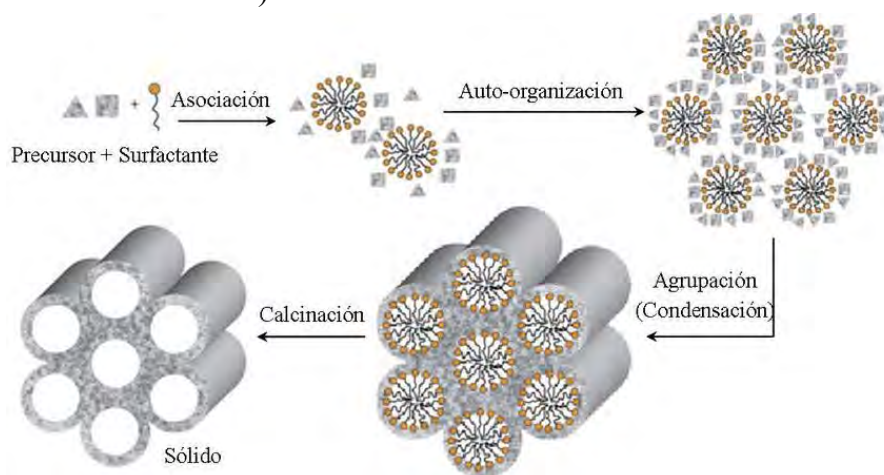


Figura 2-25. Formación de los materiales MCM-41 y SBA-15 [50].

Titania nanoestructurada

El TiO_2 puede presentarse en tres formas cristalinas: rutilo, anatasa y brookita, que son cadenas de octaedros de TiO_6 . Sin embargo la titania anatasa ha mostrado ser el mejor soporte catalítico para HDS, ya que, el catalizador Mo soportado en TiO_2 muestra una actividad mayor en la reacción de HDS que su contraparte $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a consecuencia de que las especies de Mo se reducen más fácilmente [64].

La alta actividad del catalizador Mo soportado en titania es atribuida a la distribución uniforme de los grupos hidroxilo en la superficie de este soporte, proporcionando una buena dispersión para las especies de Mo oxidado. En estudios anteriores, se mostró que el



soporte de óxido de titanio fomenta la reducción y sulfuración de especies oxidadas Mo(VI) fácilmente, [62, 63].

No obstante, el soporte de TiO_2 no tiene aplicación en la catálisis para HDS debido a una serie de desventajas [64, 65]:

- Es un material no poroso.
- El área específica es muy pequeña comparada a la alúmina.
- Es difícil de formar pellets.
- La fase activa anatasa presenta baja estabilidad térmica. A temperaturas mayores a $400\text{ }^\circ\text{C}$, la estructura nanotubular se colapsa, formando nanopartículas de anatasa.

Con el fin de superar estos inconvenientes, se ha trabajado con materiales compuestos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte [69]. Se observó que la actividad catalítica incrementa conforme aumenta la cantidad de TiO_2 cargada en la superficie del soporte. En el caso del DBT se muestra como principal producto el bifenilo. Otras investigaciones se han realizado combinando TiO_2 con materiales de SiO_2 mesoestructurada, como MCM-41, HMS, SBA-15 o SBA-16 [67, 68], o usando catalizadores soportados en materiales híbridos, como alúmina, titania y SBA-15, mostrando alta actividad en la HDS de 4,6-DMDBT [72]

Recientemente, se han preparado materiales a nanoescala basados en titania, como nanocristales, nanopartículas, nanotubos, etc. Estos materiales han atraído gran atención, debido a que tienen una combinación única de propiedades físicas y químicas, la morfología novedosa y mejores propiedades texturales. Escobar *et al.* [73] trabajaron con catalizadores de CoMo soportados sobre TiO_2 nanoestructurada, con área específica de alrededor de $300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, y obtuvieron dos veces más alta actividad en HDS de DBT que el catalizador convencional ($\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). De igual modo, el grupo de Klimova [71, 72] desarrolló catalizadores de NiMo soportados en nanotubos de titania, los probaron en una reacción simultánea de HDS de DBT y 4,6-DMDBT y mostraron que la actividad de DBT fue similar al del catalizador convencional, a pesar de ello, para 4,6-DMDBT, la actividad fue dos veces más alta que del $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos resultados muestran que la titania nanotubular es un soporte prometedor para los catalizadores de HDT.

Los nanotubos de titania o nanotubos de trititanato de hidrógeno (TNT) fueron obtenidos por primera vez por Kasuga *et al.* [73, 74]. Este método comprende en realizar un tratamiento hidrotérmico del precursor TiO_2 (anatasa o rutilo) con una disolución de NaOH a una temperatura de $110\text{ }^\circ\text{C}$ en un reactor batch. En el tratamiento hidrotérmico se forman titanatos de sodio hidratados ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) en forma de nanotubos con paredes enrolladas, formando multiparedes [78]. El sodio juega un papel muy importante, porque estabili-



za la estructura nanotubular. Los cationes de sodio se encuentran localizados en la superficie de los nanotubos, así como en los espacios de la intercapa de los nanotubos [76, 77]. El producto de la reacción es lavado con agua y ácido clorhídrico, para realizar un intercambio iónico de Na^+ por los cationes H^+ , obteniéndose la transformación de trititanato de sodio a trititanato de hidrógeno ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$).

Se han realizado numerosos estudios para determinar el mecanismo de formación de los nanotubos, sin embargo, aún no se sabe con certeza. El mecanismo más aceptado actualmente es el propuesto por Wang y col. [81] En la Figura 2-26 se muestra el proceso de formación de los nanotubos.

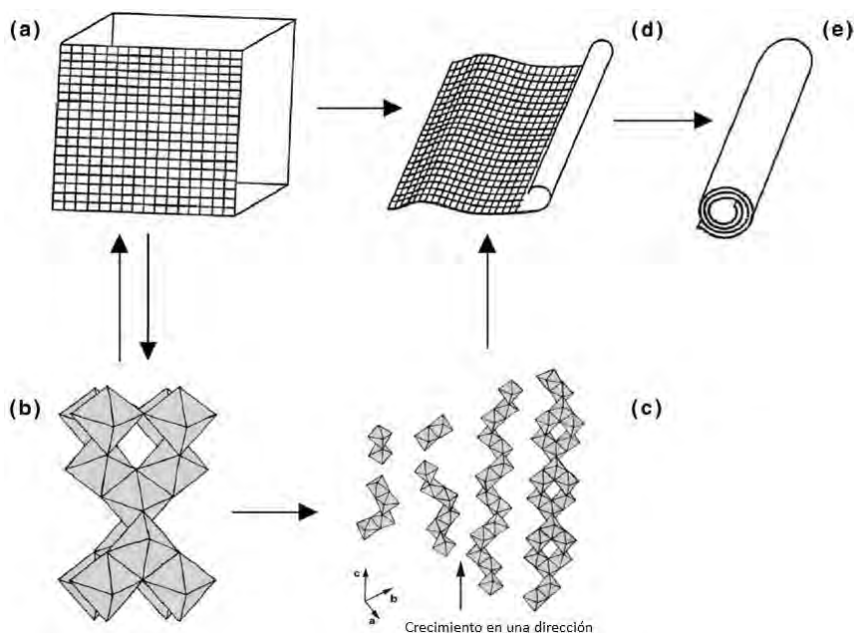


Figura 2-26. Esquema del proceso de formación de los nanotubos de TiO_2 . (a) Cristal TiO_2 anatasa. (b) Disolución de la estructura cristalina de TiO_2 (c) Acoplamiento de los octaedros libres para enlazarse entre sí formando una estructura en forma de zig-zag. (d) Crecimiento lateral para la formación de cristales bidimensionales. (e) Enrollamiento de la hoja para minimizar la energía total y reducir la relación superficie/volumen [81].

El proceso de síntesis de los nanotubos consiste de las siguientes etapas:

- El enlace Ti-O-Ti de la fase anatasa octaédrica (Figura 2-26 a) se rompe mientras ocurre la reacción con NaOH durante el tratamiento hidrotérmico. Figura 2-26 (b).
- Estos octaedros libres (Ti-O-Ti) se enlazan entre sí, formando puentes OH^- con los iones Ti^{4+} , obteniendo una estructura en forma de zig-zag, lo que conduce al crecimiento unidireccional de la fase anatasa (100). Figura 2-26 (c).



- Ocurre un crecimiento lateral por la formación de puentes oxo entre los centros Ti (enlaces Ti-O-Ti) en la dirección (001), esto conduce a la formación de hojas cristalinarias bidimensionales formadas por los octaedros TiO_6 . Figura 2-26 (d).
- Con el tratamiento hidrotérmico a temperaturas altas, el número de enlaces insaturados aumenta sobre la superficie, para saturar estos enlaces y reducir la relación superficie/volumen, las hojas se enrollan disminuyendo así la energía total. El resultado de este proceso es la formación de nanotubos de trititanato de sodio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Figura 2-26 (e).

2.5.4 Técnicas de preparación de catalizadores de HDS

Una impregnación consiste en que un sólido está en contacto con un líquido, que contiene los componentes que se depositaran en la superficie. Durante la impregnación, se llevan a cabo varios procesos, como:

- Adsorción selectiva de especies por fuerzas coulombicas, fuerzas de van der Waals o enlaces de H.
- Polimerización/despolimerización de las especies unidas a la superficie.
- Disolución parcial de la superficie del sólido.

Generalmente los componentes activos del catalizador para HDT (Mo, Co y Ni) son depositados en la superficie del soporte por impregnación de una solución acuosa que contiene los iones de Mo y Co o Ni. Esta etapa de preparación del catalizador es muy importante, dado que influye en la estructura de la fase activa y su dispersión. Existen diferentes métodos de impregnación [82].

Entre estos, el método de adsorción en equilibrio y el método de impregnación incipiente son los más usados. El primero consiste en adsorber Mo de una solución acuosa del precursor y el soporte, durante un periodo de tiempo prolongado, hasta que se alcanza el equilibrio, seguidamente por la filtración de líquido sobrante. El método de impregnación incipiente consiste en depositar una solución que contiene las sales precursoras de Mo y Co o Ni al soporte, con un volumen específico de agua, suficiente para llenar los poros. Posterior a la impregnación, se realiza el secado, a temperaturas bajas, entre 20 a 100 °C, y por último la calcinación, en ambiente de aire, a temperaturas altas, entre 300-600 °C [82]. En la Figura 2-27 se presenta un esquema de la preparación de los catalizadores. Para el caso de impregnación incipiente, los pasos que se siguen son 1, 3 y 4, mientras para adsorción en equilibrio se incluye el paso 2.



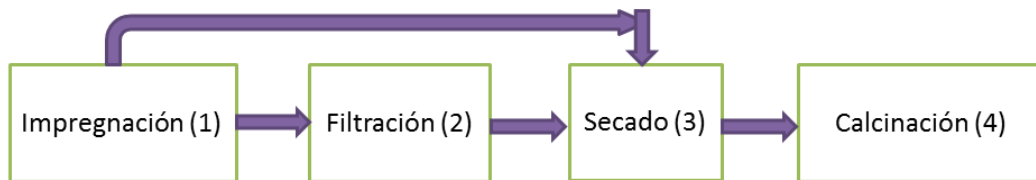


Figura 2-27. Esquema general de la preparación del catalizador [82].

Dentro del método de impregnación existen diferentes técnicas, pero solo abordaremos dos de ellas, la técnica de co-impregnación e impregnación secuencial: La primera consiste en introducir en un solo paso dos o varios componentes, seguido de los pasos 3 y 4 de la Figura 2-27. No obstante, se tienen ciertas desventajas al usar esta técnica, ya que las especies pueden segregarse en la superficie, así como también, la dificultad en conseguir una distribución uniforme de los metales. El segundo involucra la adición de dos o varios componentes secuencialmente, entre cada impregnación se llevan a cabo los pasos 3 y 4, para la segunda impregnación, las propiedades de la superficie que se toman en cuentas son las del sólido obtenido después de la primera impregnación.

3. Hipótesis

Hipótesis

El orden de adición de los metales de la fase activa (Mo y Co) puede afectar el desempeño catalítico de la formulación obtenida. Del mismo modo, al cambiar la composición química, las propiedades texturales y estructurales del soporte se podrán modificar la interacción metal-soporte y la dispersión de la fase activa, así como reducir el impedimento de las moléculas refractarias para interactuar con la fase activa. Una combinación adecuada del soporte seleccionado y del método de preparación resultará en un mejor desempeño catalítico.



4. Objetivos

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo general evaluar el desempeño de diferentes materiales nanoestructurados como soportes para catalizadores de CoMo de hidrodesulfuración profunda de diésel.

Para cumplir con este objetivo se plantearon los siguientes objetivos particulares:

Realizar una comparación de los métodos de impregnación incipiente secuencial y co-impregnación de los metales Mo y Co en los soportes seleccionados.

Este estudio se realizó para seleccionar el método de preparación que permita alcanzar mejor dispersión de la fase activa y mejorar la actividad catalítica de los catalizadores. Para definir el método de preparación de los catalizadores se llevaron a cabo las siguientes actividades:

1. Preparación de los catalizadores por impregnación secuencial y co-impregnación en los soportes. En esta parte del trabajo fueron seleccionados los soportes con diferente naturaleza química (alúmina, sílice y titanía):
 - a. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
 - b. MCM-41
 - c. TNT
2. Caracterización de los soportes y catalizadores en su estado oxidado mediante:
 - a. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución (HRTEM).
 - b. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).
 - c. Fisisorción de N_2 .
 - d. Difracción de rayos X de polvos (DRX polvos) y de ángulos bajos (DRX a.b.).
 - e. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis).



- f. Reducción a temperatura programada (TPR)
- 3. Sulfuración de los catalizadores y caracterización por HRTEM
- 4. Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción simultánea de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

Una vez definido el método de preparación de los catalizadores se pudo plantear el siguiente objetivo particular:

Evaluar el efecto de la composición química, las propiedades texturales y estructurales del soporte nanoestructurado sobre el desempeño de catalizadores de CoMo en HDS profunda.

Para cumplir con este objetivo particular se plantearon las siguientes actividades:

1. Síntesis de los soportes
 - a. Alúmina convencional (γ -Al₂O₃) y nanoestructurada (nA).
 - b. Sílice mesoestructurada (MCM-41 y SBA-15).
 - c. Titania nanoestructurada (TNT).
2. Síntesis de catalizadores de CoMo por el método de co-impregnación.
3. Caracterización de los soportes y catalizadores en su estado oxidado.
4. Sulfuración de los catalizadores preparados y su caracterización por HRTEM.
5. Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción simultánea de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.



5. Desarrollo experimental

En este capítulo se describe las síntesis del soporte alúmina convencional ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y nanoestructurada (nA), sílice mesoestructurada (MCM-41 y SBA-15) y titanía nanoestructurada (TNT); del mismo modo se detallará la preparación de los catalizadores de CoMo. Se abordarán las técnicas para la caracterización de los soportes y catalizadores, la activación del catalizador y la determinación de la actividad catalítica. En la Figura 5-1 se resume el desarrollo experimental de este trabajo.

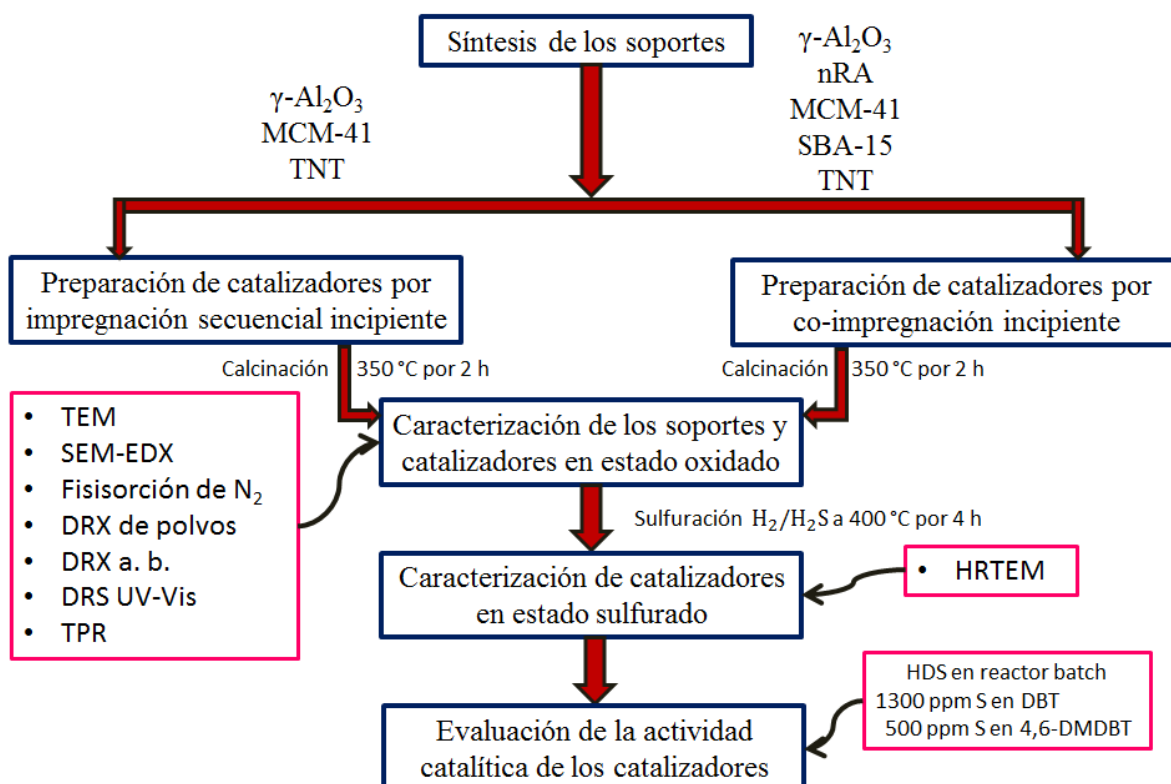


Figura 5-1. Diagrama de las actividades realizadas en este trabajo.



5.1 Síntesis de soportes

Se sintetizaron diversos materiales para estudiar el efecto de las propiedades físicas y químicas en la actividad catalítica, que se describen a continuación:

5.1.1 Alúmina

Convencional (γ - Al_2O_3)

El soporte de γ - Al_2O_3 convencional fue sintetizado por medio de calcinación de la Boehmita Catapal B a 700 °C por 4 h. Después de la calcinación el material fue tamizado a 0.15-0.25 mm.

Alúmina nanoestructurada (nA)

Los nanobastones de alúmina (nA) se sintetizaron de acuerdo con el procedimiento utilizado por Díaz de León y sus colaboradores [49]. Los reactivos utilizados para la preparación de los nanobastones de alúmina fueron: tri-sec-butóxido de aluminio ($Al[OCH(CH_3)C_2H_5]_3$, Aldrich 97%), el surfactante copolímero de tres bloques Pluronic P123, $(HO-(CH_2CH_2O)_{20}-(CH_2CH(CH_3)O)_{70}-(CH_2CH_2O)_{20}H$, Sigma-Aldrich), 2-propanol ($CH_3-CHOH-CH_3$, Aldrich 98%) y ácido nítrico (HNO_3 , J. T. Baker 65%).

El procedimiento para la obtención de la alúmina nanoestructurada se describe a continuación: se disolvió 10 mL de tri-sec-butóxido de aluminio y 1 g de P123 en 166 mL de 2-propanol, esta mezcla se mantuvo en agitación por 2 h a 0 °C. Mientras pasaba este tiempo se preparó la solución para la hidrólisis, para ello se usó 11.5 mL de H_2O desionizada y 0.8 mL de HNO_3 , esta disolución fue añadida gota a gota a la mezcla que contiene el precursor alúmina, manteniéndose agitando hasta añadir la última gota. El sol obtenido se mantuvo a 0 °C por 24 h para formar el gel. Transcurrido este tiempo, el gel obtenido se mantuvo a 70 °C por 48 h en una mufla, para eliminar el solvente. Por último, los sólidos obtenidos fueron calcinados en atmósfera de aire a 500 °C por 4 h en una mufla, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.



5.1.2 Sílice mesoestructurada

MCM-41

El MCM-41 se preparó de acuerdo a J. Méndez y sus colaboradores [83] usando los siguientes reactivos: hidróxido de sodio (NaOH, $\geq 97.0\%$, Reactivo Química Meyer), sílice fumante (SiO_2 , Sigma-Aldrich), hidróxido tetraetilamonio (TEMAOH, Sigma-Aldrich), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, Sigma-Aldrich) y ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-98%, J.T. Baker Chemicals).

El procedimiento para la obtención de este material fue el siguiente: se preparó la solución NaOH/ SiO_2 (SOL-I) con 16 g de NaOH en 80 mL de agua desionizada, se agregó 12.016 g de SiO_2 , esta disolución se mantuvo en agitación a 70 °C hasta obtener una solución homogénea, la mezcla permaneció en agitación mientras llegaba a temperatura ambiente. Simultáneamente al paso anterior, se preparó una solución del surfactante (SOL-II), se disolvió 5.89 g de TMAOH en 150 mL de agua desionizada, posteriormente se añadió 18.22 g de CTMABr, se mantuvo en agitación hasta quedar completamente disperso. Después, la SOL-I fue añadida a la SOL-II, se ajustó el pH a 9.0 con H_2SO_4 , manteniéndose en agitación por 2 h. La mezcla obtenida se dejó madurar por 24 h, por último, el gel formado fue filtrado a vacío, el sólido obtenido fue secado y calcinado a 550 °C por 8 h.

SBA-15

La síntesis del soporte SBA-15 se realizó de acuerdo con la metodología establecida por Zhao *et al.* [55, 59]. Los reactivos utilizados para la síntesis de este material fueron: Copolímero Pluronic P123 (Sigma-Aldrich), ácido clorhídrico (HCl, J. T. Baker, 37%) y tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Sigma-Aldrich, 98%).

Procedimiento para la obtención del SBA-15 fue el siguiente: se pesó 4 g de Pluronic P123 y se disolvió en 30 mL de agua desionizada, posteriormente se agregaron 120 mL de la disolución acuosa de HCl de concentración 2 M, se mantuvo en agitación constante durante 2 h a temperatura ambiente. Una vez disuelto el copolímero, la mezcla fue colocada en un reactor por lotes a 35 °C y con agitación constante. Manteniéndose a esta temperatura, se agregó 8.5 g de TEOS, se disminuyó la agitación y se dejó reaccionar durante 20 h. Posteriormente, se detuvo la agitación y se elevó la temperatura a 80 °C durante 48 h. El producto resultante fue filtrado y lavado con agua desionizada, asimismo, fue secado a vacío por 4 h. Finalmente, el sólido obtenido fue pulverizado y calcinado en atmósfera de aire a 550 °C durante 6 h, con velocidad de calentamiento de 0.8 °C/min.



5.1.3 Nanotubos de trititanato de hidrógeno (TNT)

La preparación de los nanotubos de trititanato de hidrógeno (TNT) se realizó de acuerdo a la metodología propuesta por Kasuga y colaboradores [73, 74]. Se usó óxido de titanio como materia prima. Se usaron los siguientes reactivos: nanopulvo de titania (TiO_2 , Aldrich), hidróxido de sodio (NaOH , Meyer) y ácido clorhídrico (HCl , Baker).

El procedimiento para la síntesis de TNT se describe a continuación: se pesó 10 g de TiO_2 nanopulvo y se depositó en un vaso de teflón, se agregó 150 mL de una disolución de NaOH a 10M, se mantuvo en agitación durante 30 minutos. Se llevó a cabo el tratamiento hidrotérmico de la mezcla en una autoclave a 140 °C por 20 horas con agitación vigorosa. Transcurrido este tiempo, el sólido obtenido se lavó con agua destilada y se filtró a vacío (este paso se repitió dos veces), en el último lavado con agua se dejó filtrando durante 6 horas, posteriormente, el sólido se molió en un mortero y se secó a 120 °C por 6 h con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. De esta manera se obtuvieron titanatos de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). Se realizó un lavado con una disolución de HCl 0.1 M, se decantó y se filtró a vacío, posteriormente se realizaron tres lavados con agua destilada, como en el paso anterior. El sólido obtenido se dejó secar durante 24 h, por último se calcinó a 120 °C durante 6 h con velocidad de calentamiento de 1 °C/minuto.

5.2 Síntesis de los catalizadores

Una vez sintetizados los soportes, se prepararon las disoluciones acuosas para la síntesis de los catalizadores. La incorporación de las fases metálica se llevó a cabo usando el método de impregnación incipiente húmeda, trabajamos con dos técnicas de impregnación, denominadas como impregnación secuencial y co-impregnación (sección 2.5.4). Las sales precursoras para la preparación de las disoluciones Co y Mo fueron:

- Nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, J. T. Baker
- Ácido fosfomolibdico $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich

Para la incorporación de los metales se siguió el siguiente procedimiento: primeramente se determinó el volumen de impregnación de los soportes, que representa el volumen mínimo necesario para llenar los poros de los sólidos. En la Tabla 5-1 se presentan los volúmenes de impregnación para cada soporte.



Tabla 5-1. Volumen de impregnación para 1 g de soporte.

Soporte	Volumen de impregnación (mL/g _{sólido})
γ -Al ₂ O ₃	0.80
nA	0.99
MCM-41	2.75
SBA-15	1.98
TNT	1.30

Con el volumen de impregnación, se calculó la cantidad requerida de HPA y nitrato de cobalto, para preparar 1 g de soporte (ver Anexo A). Se prepararon las disoluciones de los precursores, para las composiciones de 12% y 3% en peso de MoO₃ y CoO, respectivamente. En este trabajo se utilizaron dos métodos de impregnación incipiente, secuencial y co-impregnación. El procedimiento para cada impregnación se describe a continuación:

- *Impregnación incipiente secuencial.* Se pesó 1 g de soporte, y se adicionó gota a gota la disolución preparada con el precursor de Mo, se depositó la cantidad equivalente al volumen de impregnación del soporte. Luego, fue secado a temperatura ambiente por 24 h, transcurrido este tiempo, se secó a 120 °C por 6 h, y se calcinó a 350 °C por 2 h en atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. Posteriormente de la adición de Mo, se volvió a medir el volumen de impregnación del soporte con MoO₃, en la Tabla 5-1 se muestra este volumen. Posteriormente, se prepararon las disoluciones con la cantidad necesaria de nitrato de cobalto (para depositar 3% en peso de CoO), la adición de esta disolución se realizó igual a la impregnación del Mo.
- *Co-impregnación.* Se prepararon las disoluciones acuosas de Mo y Co. La disolución se agregó gota a gota en el soporte, el sólido obtenido se secó y calcinó manteniendo las condiciones mencionadas en la técnica anterior.

Tabla 5-2. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Soporte	Preparación
CoMo/A (s)	γ -Al ₂ O ₃	Secuencial
CoMo/A (c)	γ -Al ₂ O ₃	Co-impregnado
CoMo/nA (c)	nA	Co-impregnado
CoMo/M (s)	MCM-41	Secuencial
CoMo/M (c)	MCM-41	Co-impregnado
CoMo/S (c)	SBA-15	Co-impregnado
CoMo/T (s)	TNT	Secuencial
CoMo/T (c)	TNT	Co-impregnado



En la Tabla 5-2 se muestra la nomenclatura de los catalizadores preparados, los soportes donde están depositados y la técnica de impregnación para la preparación de los catalizadores.

5.3 Métodos de caracterización

Los soportes y catalizadores de CoMo en estado oxidado y sulfurado, fueron caracterizados para obtener la información sobre sus propiedades físicas y químicas. A continuación se describen las técnicas usadas.

5.3.1 Fisisorción de N₂

Los soportes y catalizadores en estado oxidado fueron caracterizados por fisisorción de N₂. Las propiedades texturales de los materiales que se determinan por esta técnica son: área específica (S_{BET}), calculada por el método BET; el volumen de poro (V_{p}), determinado por adsorción de nitrógeno a una presión relativa de 0.98 y la distribución del tamaño de poro que fue obtenida de la isoterma de adsorción y desorción por el método BJH. Los diámetros de poro de adsorción (D_{pads}) y desorción (D_{pdes}), corresponden al máximo de las distribuciones de tamaño de poro.

Las isotermas de adsorción/desorción fueron medidas con el equipo Micromeritics ASAP 2020 automatic analyser a temperatura de N₂ líquido (-196 °C). Antes de la medición, las muestras fueron desgasificadas a 270 °C por 6 h, a presiones menores a 10^{-1} Pa, para eliminar los gases y agua adsorbidos en el sólido.

Los poros son clasificados dependiendo de su tamaño:

- Microporos: con tamaño menor a 2 nm (<20 Å).
- Mesoporos: con tamaño entre 2 nm a 50 nm (20 a 500 Å).
- Macroporos: con tamaño mayor a 50 nm (>500 Å)

Los poros puede tener una forma regular, o irregular. Las formas geométricas más usadas para representar las formas los poros son: rendijas, cilíndricos, y los espacios vacíos conectados entre esferas sólidas (Figura 5-2).

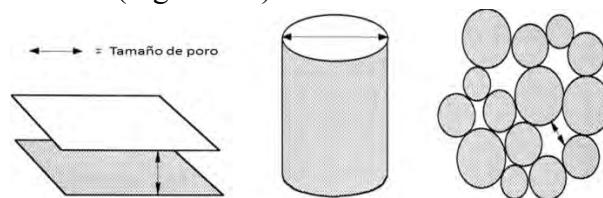


Figura 5-2. Modelos comunes que representan la geometría de los poros [84].

Los poros anteriores asumen que cada poro tiene un tamaño uniforme, pero frecuentemente los poros pueden tener diferentes arreglos, formas, tamaños y volúmenes, esto depende del método de preparación del material. Las formas típicas de los poros se muestran en la Figura 5-3.

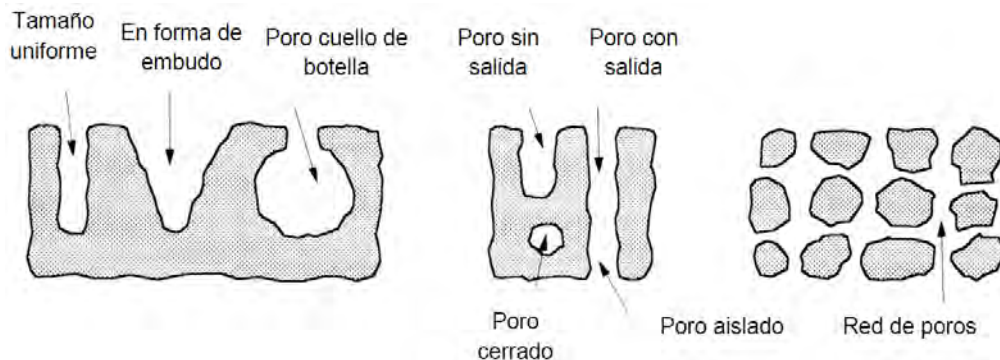


Figura 5-3. Tipos de poros [84].

Las isothermas de adsorción/desorción de N₂ proporcionan información sobre el tamaño y forma del poro. La isoterma se obtiene graficando el volumen adsorbido de N₂ en función de P/P^o.

Donde:

P = presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas.

P^o = presión de saturación del gas.

De acuerdo a la IUPAC, existen seis tipos de isothermas (Figura 5-4), dependiendo de la forma que presentan los poros, así como su tamaño [81, 82].

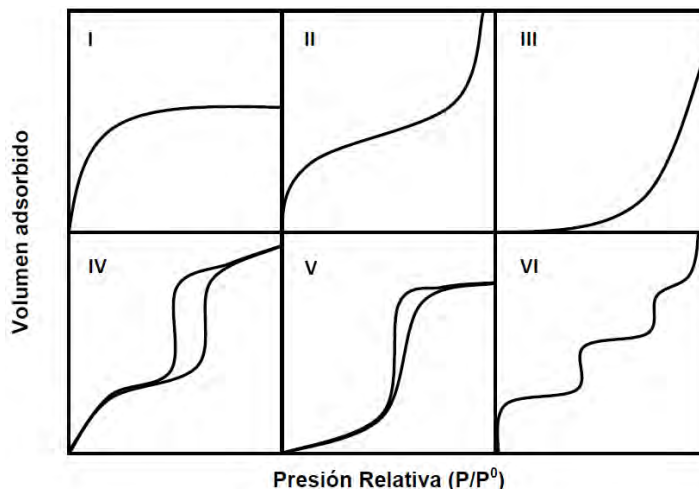


Figura 5-4. Clasificación de isothermas [85].



Tipo I. Corresponde a una isoterma tipo Langmuir, indica la formación de una monocapa y es característica de sólidos no porosos o microporosos.

Tipo II: Indica la formación de multicapas, sobre sólidos no porosos o macroporosos.

Tipo III: Indica fuertes interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas e interacciones débiles adsorbato-adsorbente.

Tipo IV: Presenta fenómeno de histéresis, indica la formación de multicapas y es característica de sólidos mesoporosos.

Tipo V. Presenta histéresis, formación de multicapas e interacción débil adsorbato-adsorbente.

Tipo IV: Indica la formación de multicapas y una adsorción en pasos, característico de sólidos con ultramicroporos uniformes.

La condensación- evaporación (desorción) del gas dentro de los poros se le conoce como fenómeno de histéresis, la histéresis depende de la forma del poro, y es muy común en materiales mesoporosos. La IUPAC clasificó cuatro tipos de histéresis (Figura 5-5).

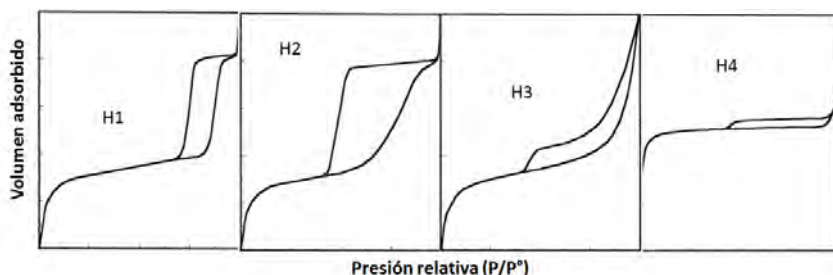


Figura 5-5. Clasificación de los ciclos de histéresis [84].

H1: Característica de poros en forma cilíndrica y esférica abiertos por ambos lados, de tamaño y forma no uniforme.

H2: Característica de poros en forma cilíndrica y esférica abiertos por ambos lados, de tamaño y forma no uniforme

H3: Característica de sólidos que consisten en agregados o aglomerados de partículas, con poros en forma de rendijas, de tamaño y forma uniforme.

H4: Característica de poros en forma de rendijas, de tamaño y forma no uniforme.



El modelo usado para el cálculo del área específica (S_{BET}), es un modelo de multicapas adsorbidas sobre un sólido, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller en 1938 [86]. Este modelo fue basado en el mecanismo de formación en una monocapa, propuesto por Langmuir en 1916. El modelo BET realiza las siguientes suposiciones:

- I. Todos los sitios de adsorción son iguales. La adsorción se lleva a cabo en un sólido homogéneo, donde se adsorbe una molécula de adsorbato por cada sitio de adsorción con la misma interacción (superficie ideal).
- II. Las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas son despreciables.
- III. La cantidad máxima adsorbida corresponde a la monocapa completa.
- IV. La primera capa sirve como sitio de adsorción para la siguiente capa, y así sucesivamente.

La ecuación BET se presenta de la siguiente manera:

$$\frac{P/P^{\circ}}{V_{ads}(1-P/P^{\circ})} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C-1)}{C \cdot V_m} \left(\frac{P}{P^{\circ}} \right) \quad (5-1)$$

Donde:

V_{ads} = volumen del gas adsorbido a condiciones STP (22414 mL/mol).

V_m = volumen de N_2 correspondiente a la formación de la monocapa (mL/g STP).

C = constante de BET, relación de la constante de equilibrio de adsorción de la formación de la primera capa adsorbida (K_1) y la constante de equilibrio de licuefacción (k).

La pendiente (m) y la ordenada al origen (b) de la ecuación BET (ecuación 5-1), se determina el volumen de la monocapa (V_m), mediante la ecuación 5-2. Finalmente se obtiene el área específica del sólido (ecuación 5-3).

$$V_m = \frac{1}{m+b} \quad (5-2) \quad S_{BET} = \frac{V_m}{V} * N_A * \sigma \quad (5-3)$$

Donde:

S_{BET} = área superficial específica (m^2/g)

N_A = número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol)

σ = área ocupada por una molécula de N_2 adsorbida (1.6×10^{-20} $m^2/molécula$)

Para determinar el volumen y la distribución de los poros se utilizó el modelo desarrollado por Barret, Joyner y Halenda (BJH). Este modelo supone que:



- I. La forma del poro es cilíndrica con una misma longitud.
- II. La cantidad de adsorbato retenida por el adsorbente se lleva a cabo por dos mecanismos:
 - a. Ocurre una adsorción física en las paredes de los poros.
 - b. Ocurre una condensación capilar dentro de los poros.

Cuando un líquido llena un capilar se forma un menisco cóncavo, donde la presión de vapor es menor que la presión de vapor sobre una superficie plana. Esto se demuestra por la ecuación de Kelvin. Si los capilares se están vaciando, forman meniscos en forma cóncava, se supone que el radio del menisco es igual al radio de un poro. En la experimentación los valores del radio son menores a los reales, porque los poros se llenan a partir de los más pequeños, conforme aumenta la presión. El radio del poro (ecuación 5-4) se calcula de la ecuación de Kelvin y el espesor t_e que corresponde a la capa adsorbida:

$$r_v = t_e + r = t_e + \frac{2\gamma w_m \cos \alpha}{RT \rho \ln \frac{P}{P^0}} \quad (5-4)$$

Donde:

r = radio de la curvatura del menisco (cm)

t_e = espesor de la capa de gas condensado que recubre al poro (cm)

γ = tensión superficial del adsorbato (para N_2 , 8.85 erg/cm²)

w_m = volumen molar (para N_2 líquido, 34.65 cm³/mol)

α = ángulo de contacto (tiene un valor de cero para la desorción)

R = constante de los gases (8.314x10⁷ erg/K mol)

T = temperatura (77.2 K)

Para determinar el valor de t_e se usa la ecuación semi-empírica de Halsey (Ecuación 5-5).

$$t = 3.54 \left| \frac{5}{\ln(P/P^0)} \right|^{1/3} \quad (5-5)$$

El diámetro de poro se calcula finalmente por la siguiente:

$$D = 2r_v \quad (5-6)$$



5.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Esta técnica es utilizada para obtener información sobre la morfología de los catalizadores, asimismo, para realizar un análisis químico de los mismos. En el presente trabajo el análisis por SEM se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL 5900 LV, el análisis químico se realizó en el equipo OXFORD ISIS.

La técnica SEM consiste en realizar un barrido mediante un rastreo programado de la superficie del sólido, con un haz de electrones de energía elevada, a consecuencia, se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, fotones debido a la fluorescencia de rayos X, y otros fotones de diferentes energías. El más importante en el caso del microscopio electrónico de barrido, son aquellas que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios.

La espectroscopia de dispersión de rayos X, acopladas a un microscopio de barrido, es una técnica empleada en el análisis elemental de una muestra, esta técnica se basa en la interacción de radiación electromagnética con la materia, con un posterior análisis de los rayos X emitidos por la muestra se determina de que compuesto se encuentra conformada la muestra, ya que estos rayos son característicos de la estructura atómica de cada elemento.

5.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La técnica TEM fue empleada para la caracterización los soportes sintetizados, para poder observar la estructura y morfología de los materiales sintetizados. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV, y una resolución de punto a punto de 1.9 Å.

En la técnica TEM se emplea un haz de electrones de alto voltaje, para crear una imagen ampliada de hasta un millón de veces de la muestra. Este microscopio consiste de una fuente de emisión de electrones de tungsteno, el cañón se conecta a una fuente de alto voltaje (aproximadamente 120 kV), la emisión de electrones se realiza a vacío. En la parte superior del microscopio se encuentran unas lentes que manipulan los haces de electrones, para permitir su focalización al tamaño deseado y su localización sobre la muestra. Este microscopio está conformado por tres conjuntos de lentes, denominadas como lentes condensadoras, lentes objetivo y lentes de proyección.

Para lograr observar estructuras a escala atómica se usa la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Esta técnica se empleó para la caracterización de los catalizadores de CoMo sulfurados, para poder determinar el tamaño y apilamiento de los cristales de la fase activa (MoS₂).



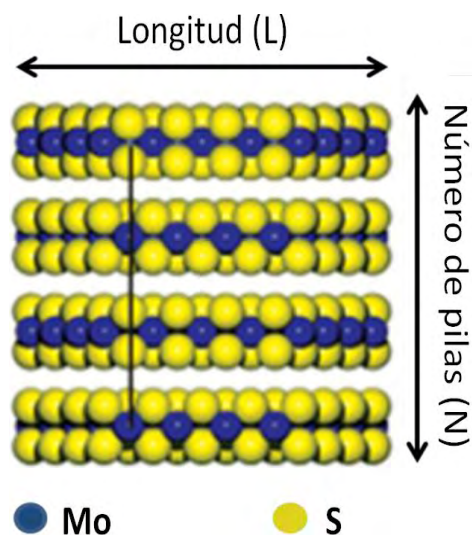


Figura 5-6. Morfología de los cristales de MoS₂.

A partir de los valores promedios obtenidos de longitud y número de pilas (Figura 5-6), se calculó la fracción de átomos de Mo catalíticamente activos para la reacción de HDS, f_M , donde M es Mo. Se usaron las siguientes ecuaciones para su cálculo [87].

$$W_e = (6n_i - 12)N \quad (5-7)$$

$$n_i = \frac{L}{6.4} + 0.5 \quad (5-8)$$

$$W_c = 6N \quad (5-9)$$

$$W_T = (3n_i^2 - 3n_i + 1)N \quad (5-10)$$

$$f_M = \frac{(W_e + W_c)}{W_T} \quad (5-11)$$

Donde:

n_i = número de átomos de Mo a lo largo de un cristal de MoS₂.

W_c = número de átomos de Mo en los sitios esquina (corner) de un cristal de MoS₂.

W_e = número de átomos de Mo en los sitios borde (egde) de un cristal de MoS₂.

W_T = número total de átomos de Mo en promedio en un cristal de MoS₂.

5.3.4 Difracción de rayos X de polvos y ángulos bajos (DRX y DRX a.b.)

La técnica DRX de polvos se usó para detectar las fases cristalinas de los soportes y catalizadores. Las fases cristalinas son detectables si el tamaño del cristal es mayor a 50 Å. El equipo utilizado fue SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA. El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80°, en la escala de 2θ, con una velocidad de 1° (2θ)/min. La prueba de DRX



a.b. fue realizada en un difractómetro BRUKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA. En ambas técnicas se utilizó la radiación de $\text{CuK}\alpha$, con longitud de onda $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta (0.1 a 10 nm), y con gran cantidad de energía. Los rayos X son producidos por la desaceleración de partículas cargadas de alta energía, o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos.

La difracción de rayos X es un método no destructivo, para en análisis de una amplia gama de materiales. El principio de las técnicas de difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos es el mismo. Estas técnicas son utilizadas para la determinación cualitativa (identificación de fases) y cuantitativa de los compuestos cristalinos de los óxidos metálicos en arreglos cristalinos presentes en los catalizadores preparados.

Muchos de los materiales tienen una estructura cristalina, es decir, representan un conjunto de un gran número de átomos distribuidos en el espacio de manera ordenada, formando así una red cristalina. Los índices de Miller especifican la orientación de un plano cristallino paralelo entre sí, h , k y l que representan los índices de Miller (Figura 5-7).

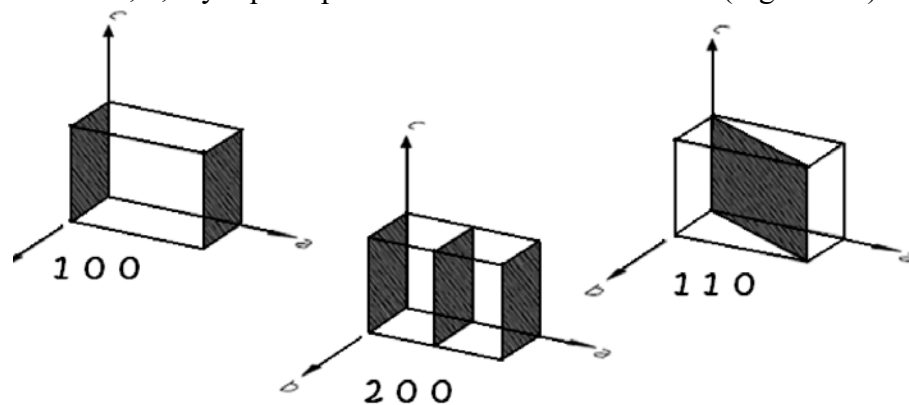


Figura 5-7. Planos cristalinicos con diferentes índices de Miller (h , k , l).

Los cristales están conformados por capas, cada capa es similar a un espejo. Cuando los rayos X son emitidos a la muestra, algunos de ellos son reflejados con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, los otros rayos X son transmitidos y subsecuentemente reflejados por las siguientes capas que conforman el cristal, a este fenómeno se le conoce como difracción.

W. L. Bragg (1913) fue el primero en demostrar el proceso de dispersión de la difracción [88]. En la Figura 5-8 se muestra el esquema del fenómeno de difracción de rayos X por los planos de un cristal con índices de Miller (hkl), cuando un haz de radiación choca contra la superficie del cristal se forma un ángulo θ ; la dispersión ocurre en los átomos O,



B y E. Para que se lleve a cabo la difracción de rayos X es necesario que la distancia entre las capas de átomos sea aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de la radiación, y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular.

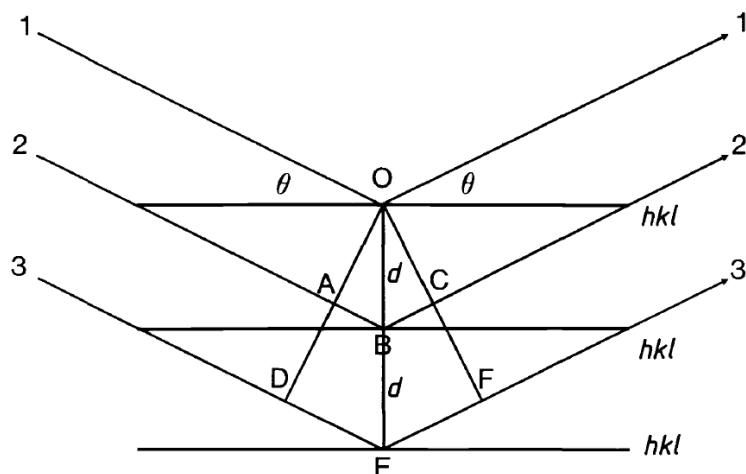


Figura 5-8. Difracción de rayos X producida en un cristal [88].

La ecuación 5-12 describe las condiciones de la interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal. Esta ecuación es conocida como la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5-12)$$

La DRX a.b. es empleada en materiales nanoestructurados, como los soportes SBA-15 y MCM-41 (Figura 5-9), esta técnica permite determinar las distancias entre los planos (100), (110) y (200). Al combinar los datos obtenidos de fisisorción de N_2 con los resultados de DRX a.b., se puede calcular el espesor de la pared (δ) [89]. La magnitud del espacio entre los planos es función de los índices de Miller; en nuestro caso, se usó la ecuación de los materiales con arreglo de poro hexagonal (ecuación 5-13).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5-13)$$

Si se toma el plano (100), la expresión anterior se puede simplificar de la siguiente manera:

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (5-14)$$

$$\delta = a_0 - D_{ads} \quad (5-15)$$



d_{hkl} = distancia interplanar definida con los índices de Miller (hkl) (Å).

a_0 y c = parámetros de celda (Å).

D_{ads} = diámetro de poro obtenido de fisisorción de N_2 (Å).

δ = espesor de pared de poro del material nanoestructurado (Å).

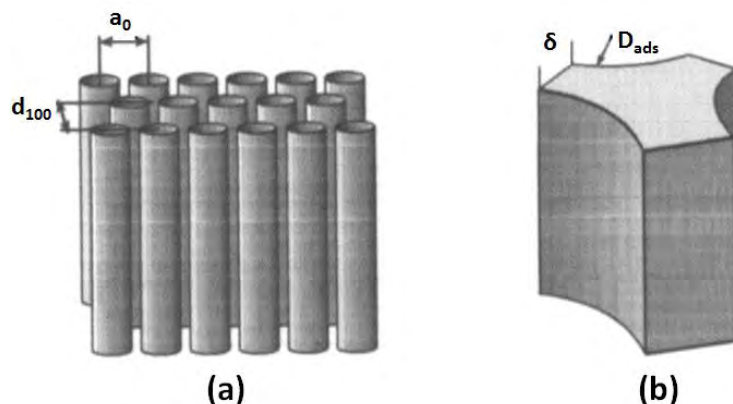


Figura 5-9. (a) Representación esquemática de la estructura hexagonal de poros del MCM-41 y SBA-15 y (b) la celda unitaria de la fase sólida [89].

5.3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-vis)

Las muestras fueron secadas y pulverizadas en un mortero ágata. Los espectros DRS se obtuvieron en un espectrómetro Cary (E5) UV-Vis-NIR marca Varian con aditamento Harrick Praying Mantis y politetrafluoroetileno como referencia.

Esta técnica toma lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. Se promueve la excitación de una transición electrónica por medio de un fotón en la región de longitudes de onda de 200 a 800 nm, sin la modificación de la radiación entrante.

Lambert-Beer propusieron que la luz absorbida es determinada como la absorbancia relacionada con la concentración y el grosor de la muestra, en el caso de polvos, los efectos de dispersión (reflexión, refracción y difracción) causan severas pérdidas en transmitancia, por lo que para caracterizar estos sólidos debe emplearse la técnica de reflectancia difusa.

La preparación de la muestra influye en el espectro obtenido, algunos factores que alteran la medición son por ejemplo, el tamaño de partícula, el índice de refracción, la homogeneidad y empaquetamiento. El modelo que se emplea es el de SKM (Schuster, Kubelka y Munck).



Con la técnica de DRS se puede determinar la energía de borde de absorción, la cual está relacionada con la dispersión de las especies de óxido de molibdeno presentes en el catalizador. Para obtener la energía de borde de absorción (E_g) se realiza la gráfica $(F(R_\infty) hv)^2$ en función de la energía en eV, como se muestra en la Figura 5-10 (ver Anexo C). Donde $F(R)$ es la función de SKM, que se obtiene en DRS, R es el cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente, h es la constante de Planck (4.135732×10^{-15} eVs) y ν es la frecuencia en s^{-1} ; y la energía se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$E(eV) = h \frac{c}{\lambda} = hv \quad (5-16)$$

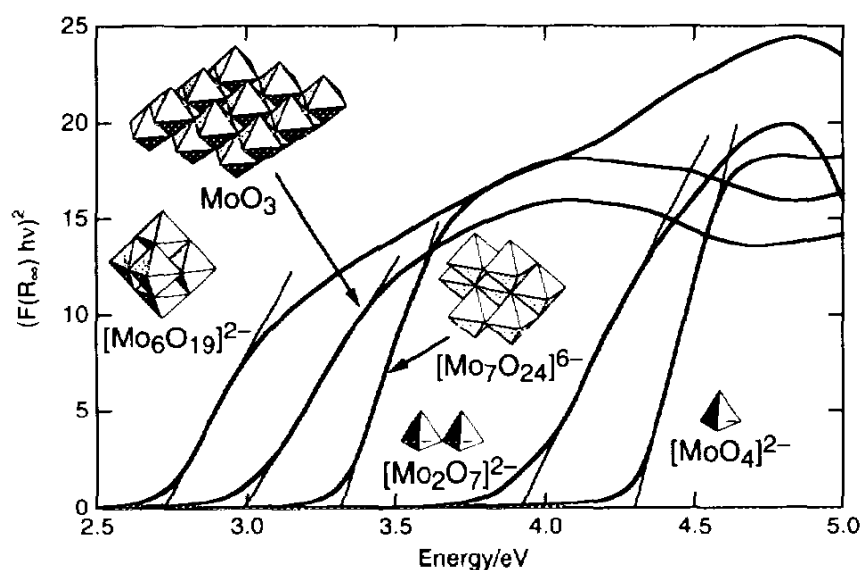


Figura 5-10. Espectros de absorción de UV-Vis de especies de Mo [90].

5.3.6 Reducción a temperatura programada (TPR)

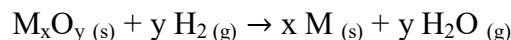
Para realizar la caracterización de catalizadores por la técnica de TPR se usó el equipo AutoChem II 2920 de Micromeritics, equipado con un detector de conductividad térmica. Se usó una mezcla de Ar/H_2 (10% vol. H_2), con una rapidez de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de temperatura ambiente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Esta técnica que está basada en reacciones óxido-reducción, es útil para la caracterización de catalizadores sólidos, para conocer las especies oxidadas presentes en el sólido, del mismo modo, la temperatura de reducción de las especies. El TPR consiste en someter una muestra en su estado oxidado a un aumento de temperatura programada, mientras que una mezcla de gases con propiedades reductora (H_2 diluido en un gas inerte) fluye sobre la muestra. Se monitorea la composición de la mezcla gaseosa, y se puede determinar el con-

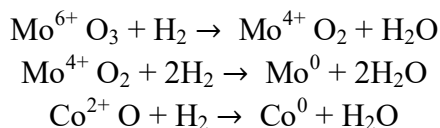


sumo total de hidrógeno durante la reducción de las especies presentes en la muestra. Para detectar la composición del gas reductor se usa un detector de conductividad térmica (TCD).

La reacción de reducción general de un óxido metálico (M_xO_y) y el hidrógeno está representada por la siguiente ecuación:



La reducción para el Mo y el Co se llevan a cabo de la siguiente manera:



A través de la técnica de TPR se obtienen los perfiles de reducción, representados por picos, que corresponden a la reducción de las especies presentes el catalizador. El área bajo la curva es el consumo de hidrógeno utilizado para la reducción de las especies. También, se puede determinar la temperatura de reducción de las especies presentes.

El grado de reducción de la muestra es una relación entre el consumo de hidrógeno experimental y el consumo de hidrógeno teórico (ver Anexo D). La siguiente ecuación muestra el cálculo del grado de reducción:

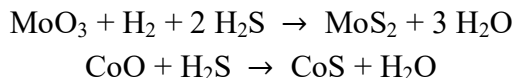
$$\alpha = \frac{\text{Consumo de } H_2 \text{ exp. del catalizador} - \text{Consumo de } H_2 \text{ exp. del soporte}}{\text{Consumo de } H_2 \text{ teórico del catalizador}} \quad (5-17)$$

5.3.7 Evaluación de la actividad catalítica

Antes de la evaluación catalítica, se llevó a cabo una etapa de activación del catalizador, para formar las especies sulfuradas MoS_2 , las cuales son las especies activas para la reacción de HDS. La activación del catalizador se llevó a cabo en un sistema continuo, en un reactor en forma de “U” de vidrio, en donde se depositó 0.15 g del catalizador de CoMo. El catalizador fue sometido a un flujo de nitrógeno de 20 mL/min durante 30 minutos, mientras se alcanza la temperatura de 150 °C, posteriormente se hizo pasar un flujo de H_2S/H_2 (con 15% en volumen de H_2S) a 15 mL/min durante 4 h, y a una temperatura de 400 °C. Al finalizar este tiempo y bajar la temperatura a 150 °C, se realizó un cambio de flujo, suministrando nitrógeno nuevamente.



Las reacciones que ocurren durante la etapa de activación de los catalizadores son:



Después de la activación, se realizó la determinación de la actividad de los catalizadores en una reacción simultánea de HDS de los compuestos azufrados DBT y 4,6-DMDBT. Los reactivos utilizados para la reacción fueron: hexadecano (HXD, Aldrich 99%), dibenzotiofeno (DBT, Aldrich 98%) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, Aldrich 97%).

La reacción se llevó a cabo en un reactor por lotes, se usó 40 mL de la solución DBT (1300 ppm) y 4,6-DMDBT (500 ppm) en hexadecano. La reacción se llevó a cabo a 300 °C, en presencia de H₂ a 50 bar (700 Psia) con agitación constante durante 8 h. Cada hora fue recolectada una muestra del reactor, para ser analizada en un cromatógrafo de gases marca Agilent serie 6890.

En el cromatógrafo se pudo cuantificar la concentración de los reactivos y productos, que tienen diferentes tiempos de retención. La conversión de DBT y 4,6-DMDBT a cualquier tiempo se calculó mediante la ecuación 5-18.

$$\% \text{ conversión de } A = \frac{[A]_0 - [A]_t}{[A]_0} * 100\% \quad (5-18)$$

Donde:

A = DBT o 4,6-DMDBT

t = tiempo en el que se realizó el muestreo.

Para el cálculo de la constante de rapidez se supuso que la reacción es de orden uno con respecto al compuesto azufrado, debido que la concentración del hidrógeno se encuentra en exceso, y permanece prácticamente constante. La constante fue normalizado con respecto a 0.04 L de solución y 0.15 g de catalizador. La constante de rapidez se calculó ajustando todos los valores a la siguiente ecuación:

$$-\ln(1 - x_A) = kt \quad (5-19)$$

Donde:

x_A = Conversión de A obtenido experimentalmente.



La relación de los productos que se formaron en la reacción en un determinado tiempo, se calculó de acuerdo a la ecuación 5-20, esta relación es utilizada para determinar el producto desulfurado que se forma en mayor proporción.

$$\text{Relación de productos} = \frac{\% \text{ producto formado por DSD}}{\% \text{ producto formado por HID}} = \frac{\text{BF o DMBF}}{\text{CHB o MCHT}} \quad (5-20)$$

Donde:

BF = Bifenilo, producto de HDS del DBT por la ruta de DSD.

CHB = Ciclohexilbenceno, producto de HDS del DBT por la ruta de HID.

DMBF = Dimetilbifenilo, producto de HDS del 4,6-DMDBT por la tura de DSD.

MCHT = Metilciclohexiltolueno, producto de HDS del 4,6-DMDBT por la ruta de HID.

La relación entre las rutas de desulfuración directa (DSD) e hidrogenación (HID) se obtiene a partir de la ecuación 5-21. La suma de los productos formados por HID para DBT son: THDBT, CHB y DCH; para 4,6-DMDBT los productos son: THDMDBT, HHDMDBT, MCHT y DMDCH.

$$\text{Relación de rutas} = \frac{\% \text{ producto formado por DSD}}{\sum \% \text{ productos formados por HID}} = \frac{\text{DSD}}{\text{HID}} \quad (5-21)$$

La relación de rutas será el criterio utilizado para caracterizar la selectividad de los catalizadores sintetizados en este trabajo.



6. Resultados

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos de la caracterización y evaluación catalítica de los catalizadores de CoMo soportados. Para una mejor comprensión, los resultados se dividirán en cuatro secciones; los primeros tres son las caracterizaciones de los soportes sintetizados, los catalizadores en su estado oxidado y catalizadores sulfurados, y por último se mostrarán los resultados de la actividad catalítica obtenidos en la hidrodesulfuración del DBT y 4,6-DMDBT.

6.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 6-1 se muestran las imágenes del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y nA. Se observa que la alúmina convencional (Figura 6-1 a) no presenta una forma definida, pero se sabe que los poros de este material tienen forma de tintero. En la Figura 6-1 (b) se observa que la alúmina nanoestructurada no se formó completamente, donde la alúmina no muestra una forma definida como en el caso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la Figura 6-1 (c) se muestra que la alúmina nanoestructurada tiene forma de esferas, las cuales están desordenadas y aglomeradas, con diámetro de 7.8 nm, aproximadamente. En la Figura 6-1 (d) se observan las partículas de alúmina que si formaron nanobastones, estos materiales son unidimensionales, asimismo, en la micrografía se aprecia que los nanobastones están aglomerados. Estas partículas tienen una longitud entre 15-25 nm, con diámetro de 3.5 nm. En la literatura [49] se reportó que los nanobastones tienen un promedio de longitud y diámetro de 16.6 nm y 2.4 nm, respectivamente. De acuerdo a las micrografías mostradas, sabemos que la alúmina nanoestructurada no se formó completamente, se tienen partículas en forma de esferas y alúmina como del soporte convencional.



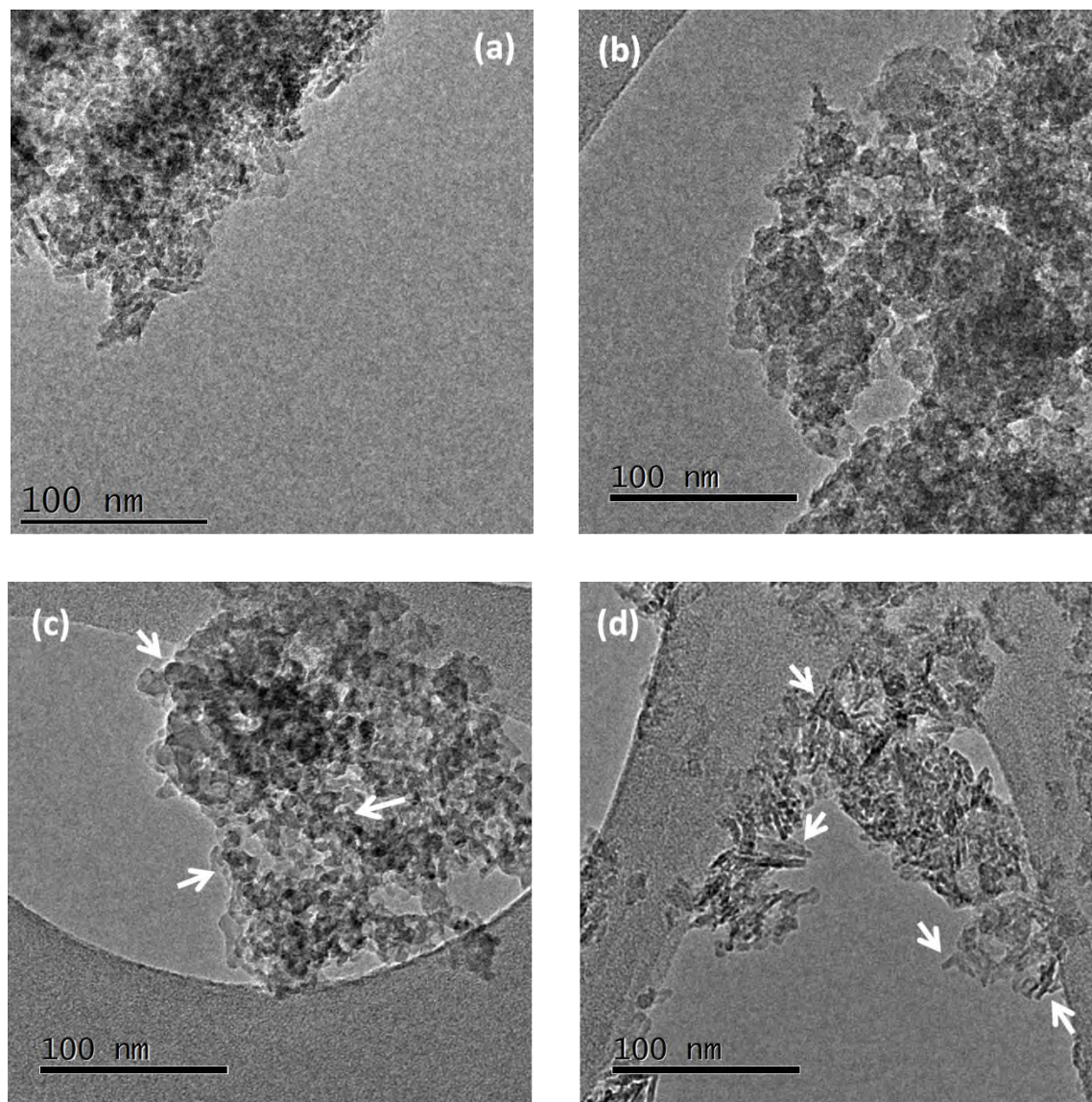


Figura 6-1. Microscopías del soporte (a) γ - Al_2O_3 y (b, c y d) nA.

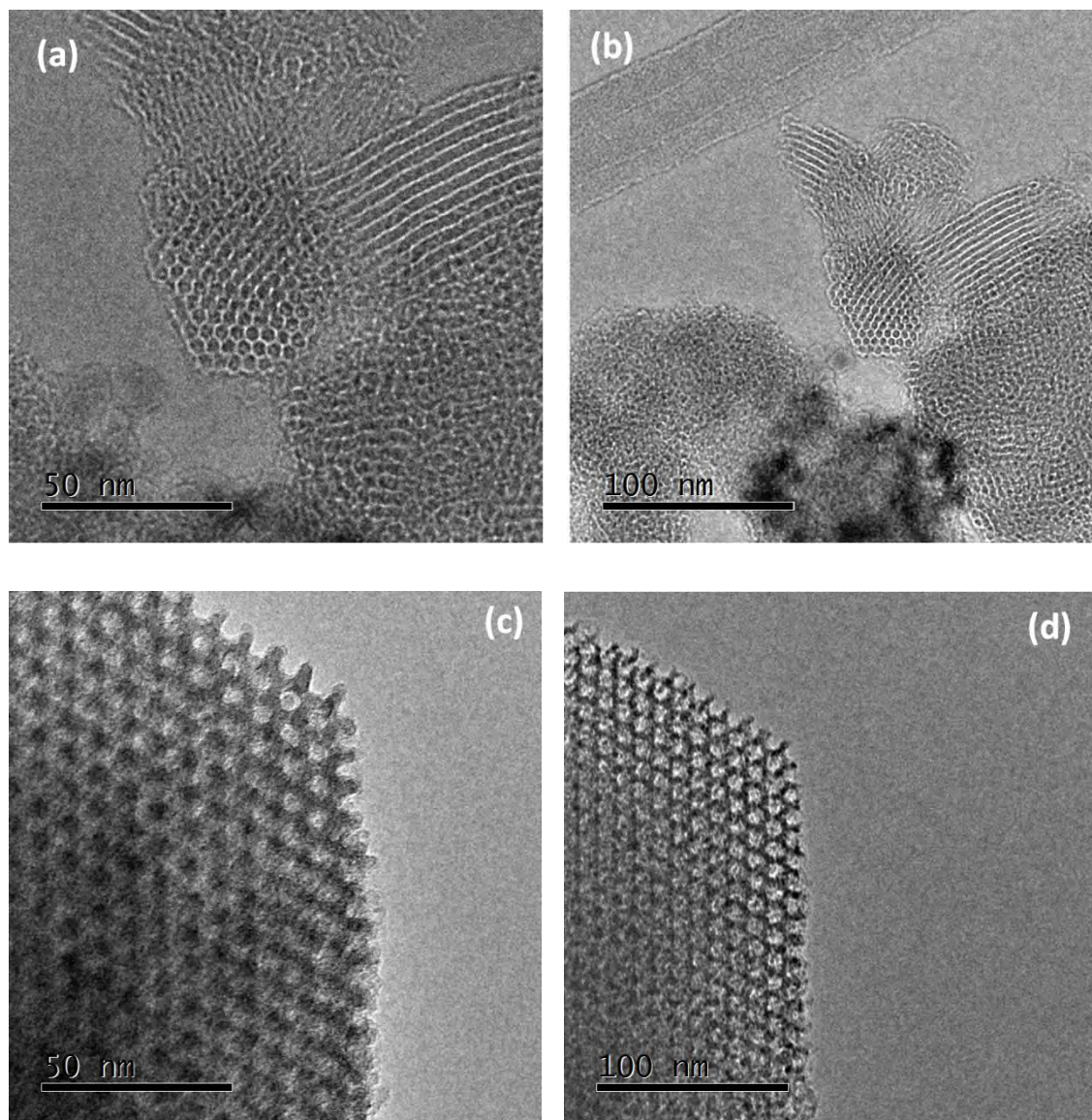


Figura 6-2. Micrografía de los soportes (a y b) MCM-41 y (c y d) SBA-15 con arreglo hexagonal de los poros.

En las micrografías de la Figura 6-2 se confirmó el arreglo hexagonal de poros presentes en los soportes MCM-41 (a y b) y SBA-15 (c y d). Se logra distinguir que el soporte MCM-41 tiene espesor de pared más delgado que en SBA-15, de la misma manera, se observa que el material MCM-41 presenta diámetro de poro más pequeño que en SBA-15.



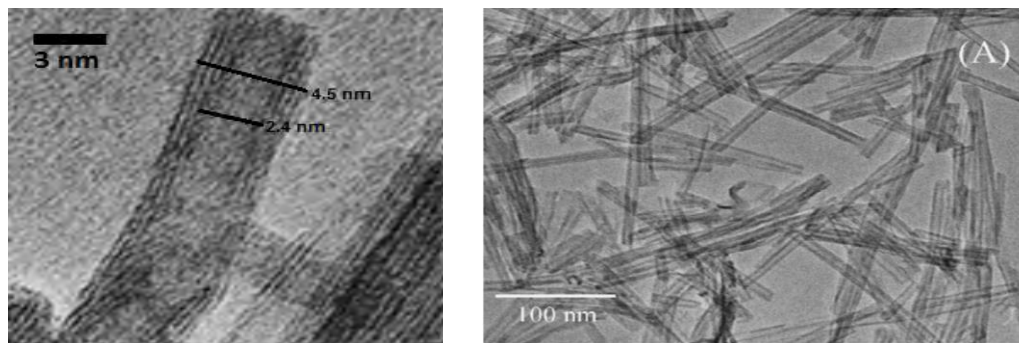


Figura 6-3. Micrografía del soporte TNT.

En la Figura 6-3 se observa la forma y estructura presente en los nanotubos de trititanato de hidrógeno, estos se encuentran desordenados y aglomerados. Los nanotubos presentan multicapas (de 3 a 5 capas) con diámetro de poro interior y exterior entre 2-3 nm (20-30 Å) y de 4-6 nm (40-60 Å), respectivamente, con longitud de 100 a 150 nm.

6.2 Caracterización de soportes

6.2.1 Fisisorción de N₂

Por esta técnica se obtuvieron las características texturales de los soportes. En la Figura 6-4 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidos. De acuerdo a la IUPAC, todas las isothermas son del tipo IV, que pertenece a materiales mesoporosos.

Cada tipo de material, presenta una histéresis característico. Para el caso de la alúmina convencional (γ -Al₂O₃) y alúmina nanoestructurada (nA) presentaron histéresis tipo H2, como se observa en la Figura 6-4 (a), ese tipo de histéresis está relacionada a materiales con poros cilíndricos o espacio entre las estructuras no uniformes, también puede estar relacionado a materiales con poro en forma de tintero. Para el soporte nA, se presentó un pequeño pico alrededor de 0.9 P/P°, esto indica que existen macroporos en el material, esto puede estar relacionado a los espacios que hay entre los nanobastones.

En la Figura 6-4 (b) se muestran las isothermas de los materiales de sílice nanoestructurado. Se observa claramente que el soporte MCM-41 no presentó histéresis, debido a que tiene poros cilíndricos de forma uniforme. Sin embargo, para el material SBA-15 presenta histéresis H1, relacionada a materiales con poros cilíndricos de tamaño uniforme.

En el caso del soporte de nanotubos de trititanato de hidrógeno (TNT), Figura 6-4 (c), la histéresis de este material puede ser interpretado como una combinación de H1 y H3. El tipo H1 es característico de materiales con poros cilíndricos de tamaño uniforme (como el



caso de SBA-15), está relacionados a los huecos de los nanotubos; mientras la histéresis H3 está asociada con sólidos que presentan aglomeraciones o agregados de partículas que forman poros de tamaño no uniforme, son los poros que se presentan entre los nanotubos de trititanato de hidrógeno [75].

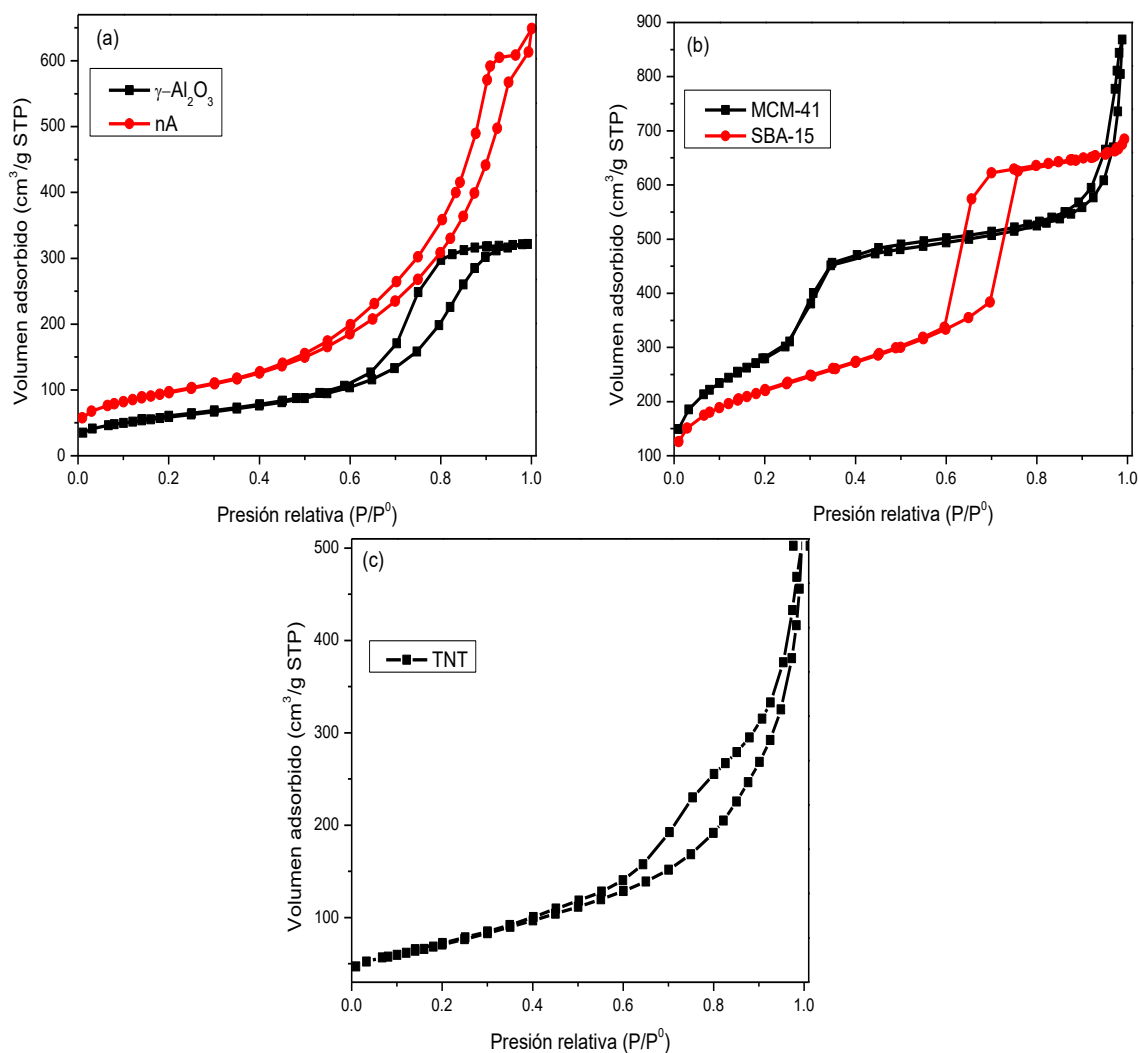


Figura 6-4. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y nA; (b) MCM-41 y SBA-15; (c) TNT.

La distribución del diámetro de poro de adsorción y desorción corresponden a los diámetros internos y externos, respectivamente. En la Figura 6-5 se muestran las distribuciones de tamaño de poro de adsorción obtenidos de los soportes. Los soportes alúmina convencional (Figura 6-5 a), MCM-41 y SBA-15 (Figura 6-5 b) presentaron distribuciones de tamaño de poro monomodal y homogénea.



Por otro lado, para el soporte nA se mostró una distribución de poro amplia (Figura 6-5 a), entre 90 y 179 Å. Díaz de León y sus colaboradores [49] mostraron que la distribución del diámetro de poro es bimodal en 68 y 90 Å, debido a las cavidades que se generan entre las partículas y la alúmina que no dio la formación de los nanobastones. En nuestro caso, no se mostraron estas señales, esto puede ser resultado de que los nanobastones no se formaron en su totalidad, sino que también se obtuvieron alúmina en forma de esferas, con distribución de poro no homogénea. Los poros pueden corresponder a las aglomeraciones entre las partículas de alúmina.

En el soporte TNT se observa que la distribución de poro es bimodal, los poros más pequeños (27 Å) son atribuidos a los poros que están en los nanotubos, en la Figura 6-3 se observó que los nanotubos presentan diámetros internos entre 2 y 3 nm (20-30 Å). Los poros de mayor tamaño pueden corresponder a las cavidades que se forman entre los nanotubos (126 Å).

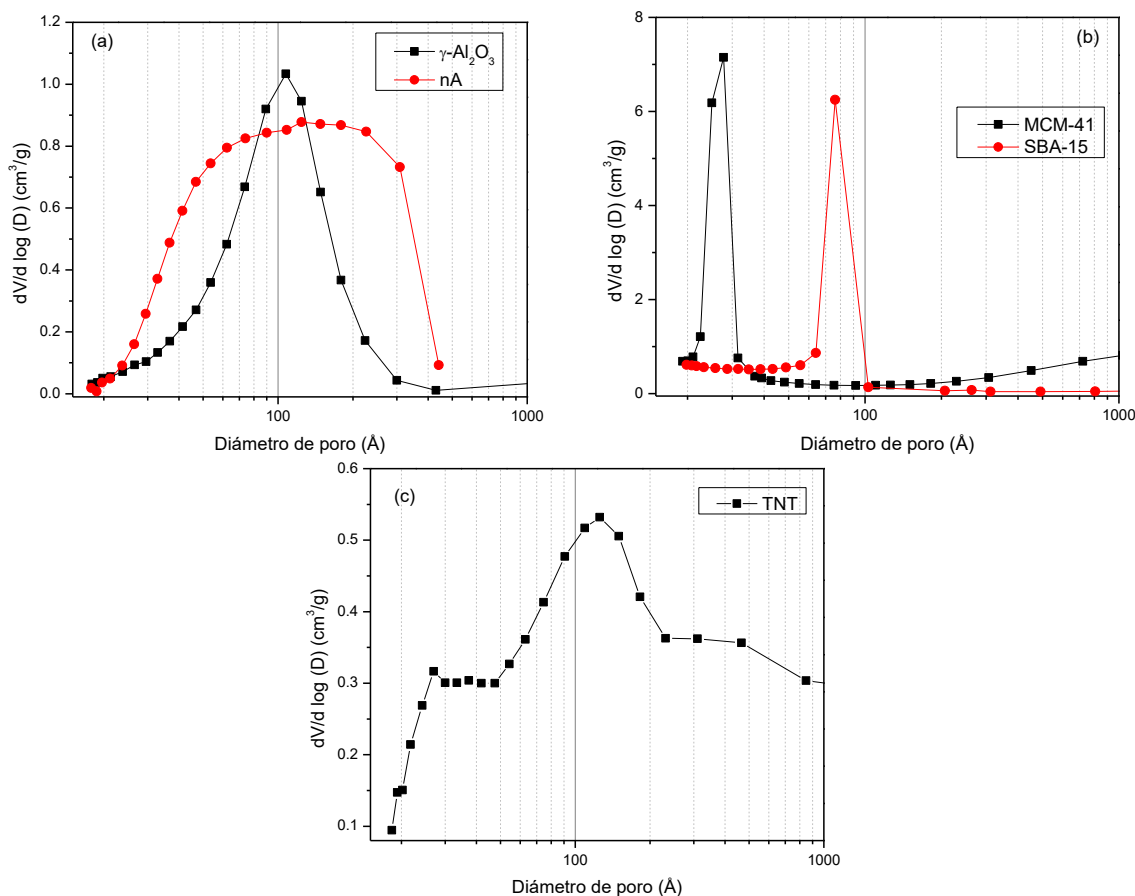


Figura 6-5. Distribución de tamaño de poro de adsorción de los soportes (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y nA; (b) MCM-41 y SBA-15; (c) TNT.



Los resultados de las características texturales de todos los soportes se muestran en la Tabla 6-1. Se puede observar que los soportes presentan valores de área específica BET semejantes a los que se reportan en la literatura [50, 61, 73, 82]. El valor del área específica está relacionado con la superficie disponible para la dispersión de las especies activas catalíticamente; es decir, a un valor mayor de área específica estas especies pueden dispersarse mejor. En los soportes de alúmina convencional y nA presentaron diferentes S_{BET} , para el primero se muestra un área de 212 m²/g, mientras para nA es de 344 m²/g, es claro que los materiales nanoestructurados muestran áreas específicas mayores. Por otro lado, en los materiales de sílice mesoestructurada (MCM-41 y SBA-15) presentan áreas superficiales altas, 1022 m²/g y 794 m²/g respectivamente, esta diferencia en área específica es consecuencia del método de preparación que se utiliza, como se mencionó en la sección 2.5.3. En los materiales de titania nanoestructurada se presentó área específica de 253 m²/g, más alta que de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 6-1. Características texturales de los soportes.

Muestra	S_{BET}^a (m ² /g)	V_p^b (cm ³ /g)	D_{ads}^c (Å)	D_{des}^d (Å)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	212	0.50	107	74
nA	344	0.95	90, 179	62, 182
MCM-41	1022	1.04	27	27
SBA-15	794	1.03	76	56
TNT	253	0.59	27, 126	32, 74

^a Área superficial específica calculado por el método BET.

^b Volumen de poro total.

^c Diámetro de poro correspondiente al máximo de la distribución de tamaño de poro calculado de la isoterma de adsorción por el método BJH

^d Diámetro de poro determinado de la isoterma de desorción por el método BJH

6.2.2 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX ab)

En la Figura 6-6 se muestran los difractogramas de rayos X de ángulos bajos de los soportes de sílice mesoestructurada (MCM-41 y SBA-15). Este análisis se llevó a cabo para confirmar la periodicidad de la estructura, es decir, el ordenamiento hexagonal de poros que presentan estos materiales. El patrón de DRX a.b. del soporte MCM-41 se muestra en Figura 6-6 (a). Este soporte presentó una señal muy intensa en 2.31° 2 θ y dos más débiles en 4.04, y 4.55° 2 θ , estas señales son característicos del MCM y representan los planos (100), (110) y (200), respectivamente. En la Figura 6-6 (b) se observa el patrón de difracción típico del SBA-15, al igual que el soporte anterior, se observan tres señales en 1.02, 1.69 y 1.92° 2 θ , estas señales corresponden a los planos (100), (110) y (200), respectivamente.



Estas reflexiones están relacionadas con materiales con simetría hexagonal de poros cilíndricos.

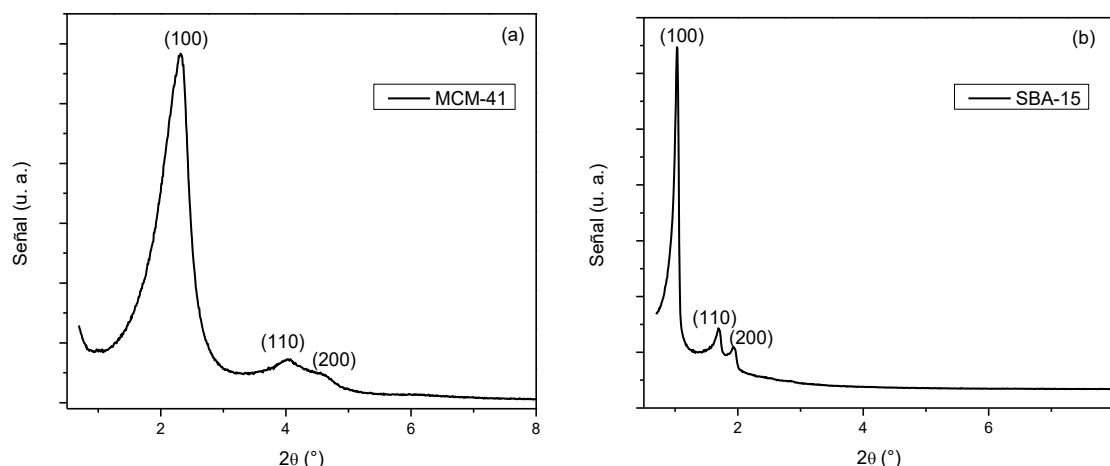


Figura 6-6. Patrones de DRX ángulos bajos de los soportes (a) MCM-41 y (b) SBA-15.

Con los datos obtenidos de DRX a.b. se determinaron los valores de parámetro de celda (a_0) usando la ecuación de Bragg (ecuación 5-12), del mismo modo, con los datos obtenidos de diámetro de poro en fisisorción de nitrógeno se calculó el espesor de pared (δ), estos datos se resumen en la Tabla 6-2. Podemos observar que el soporte SBA-15 muestra valores mayores para a_0 y δ que en MCM-41; estos valores representan las características típicas de ambos materiales.

Tabla 6-2. Parámetro de celda (a_0) y espesor de pared (δ) de los soportes MCM-41 y SBA-15.

Soporte	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	δ (Å)
MCM-41	38	44	17
SBA-15	87	100	24

6.2.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los soportes fueron analizados con la técnica de difracción de rayos X de polvos, para determinar las estructuras cristalinas de los materiales. En la Figura 6-7 (a) se observan los picos en 19° , 32° , 37° , 39° , 46° , 60° y 67° 2θ . Estas señales (*) son características de la fase cristalina γ del soporte de Al_2O_3 . Asimismo, en dicha figura se muestra el patrón de DRX del material nA. Se pueden observar las señales en 40° y 65° 2θ , a pesar de ello, estas señales son poco pronunciadas y muy anchas, lo que de acuerdo al trabajo [49] indica que la fase Al_2O_3 es amorfa.



Los patrones de DRX de los soportes de sílice mesoestructurada (MCM-41 y SBA-15) se muestran en la Figura 6-7 (b). Los difractogramas no mostraron la presencia de alguna fase cristalina, ambos materiales presentaron una señal ancha entre 15° y 35° 2θ , que corresponde a la sílice amorfa del MCM-41 y SBA-15.

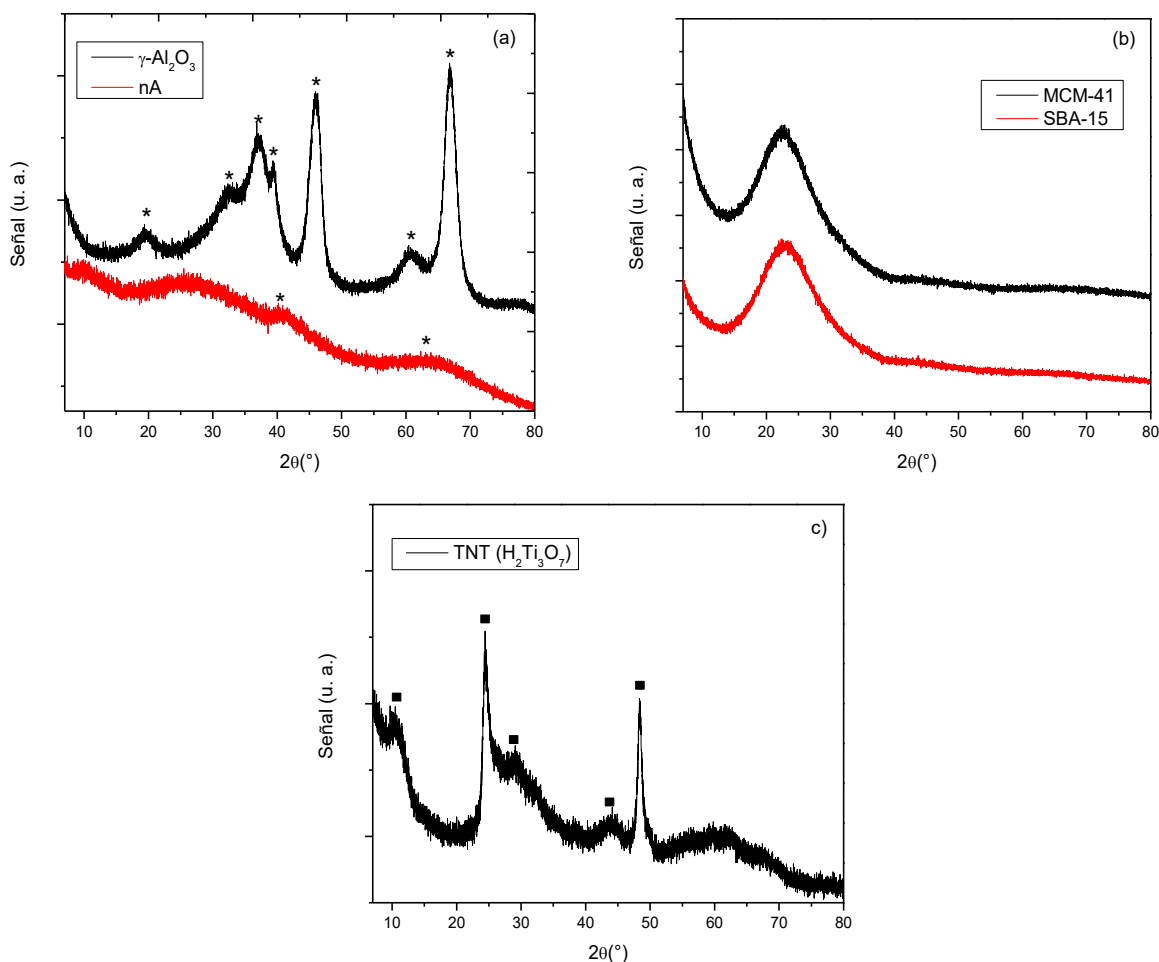


Figura 6-7. Difracción de rayos X de polvos de soportes (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y nA, * $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tarjeta JCPDS 029-0063); (b) MCM-41 y SBA-15; (c) TNT, \blacksquare $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (tarjeta JCPDS 047-0561), ver Anexo B.

En la Figura 6-7 (c) se muestra el patrón DRX para los nanotubos. Se observaron tres señales principales localizadas en 10.8 , 24.4 y 48.4° 2θ , estas reflexiones son típicas de una fase de trititanato de hidrógeno (\blacksquare $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) que forma las paredes nanotubulares, ya que corresponden a los planos cristalinos (200), (110) y (020), respectivamente. La señal en 10.8° 2θ es atribuida a la distancia interplanar de trititanato de hidrógeno, que es 8.6 \AA .



6.2.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

Todos los soportes fueron analizados por esta técnica, sin embargo, solamente el soporte TNT presentó una señal en la región UV-Visible (Figura 6-8). En el espectro se observa una banda de absorción amplia, con un máximo cerca de 320 nm, que puede ser atribuida a la transferencia de la carga del ligante O^{2-} al metal titanio(IV). Esta señal muestra la presencia de los iones Ti^{4+} en coordinación octaédrica, característica de TiO_2 anatasa, precursor de los TNT [71]. La energía de borde (E_g) es de 3.27 eV, esto es debido que a la remoción de Na y la calcinación llevan a las propiedades electrónicas de los nanotubos que se acerquen a los de titania anatasa, que es un semiconductor.

El espectro para el soporte $\gamma-Al_2O_3$ presenta un pequeño pico en 212 nm, esta señal es característica de la alúmina, que corresponde a un LMTC de $O^{2-} \rightarrow Al^{3+}$ [48]. En los materiales de óxido de sílice no se observó la absorción en la región del espectro UV-vis, lo que indica que estos materiales son aislantes.

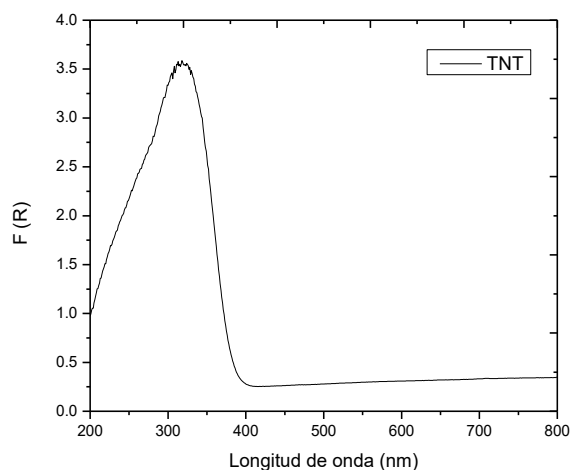


Figura 6-8. Espectro de reflectancia difusa del soporte de nanotubos de trititanato de hidrógeno (TNT).

6.3 Catalizadores en su estado oxidado

En esta sección se muestran los resultados de caracterización que se realizaron a los catalizadores de CoMo soportados en diferentes materiales, alúmina convencional ($\gamma-Al_2O_3$), alúmina nanoestructurada (nA), sílice mesoporosa (MCM-41 y SBA-15) y titania nanoestructurada (TNT).



6.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Los resultados del análisis químico de los catalizadores se presentan en la Tabla 6-3, donde se muestra la composición química (% en peso de CoO y MoO₃) de los catalizadores soportados en diferentes materiales. Los valores mostrados son cercanos a la composición nominal establecida, 12% en peso de MoO₃ y 3% en peso de CoO.

Tabla 6-3. Composición química de catalizadores de CoMo determinada por SEM-EDX.

Muestra	Composición química (% en peso)	
	MoO ₃	CoO
CoMo/A (s)	11.83	3.06
CoMo/A (c)	10.58	3.01
CoMo/nA (c)	10.92	2.89
CoMo/M (s)	12.41	2.79
CoMo/M (c)	12.10	3.15
CoMo/S (c)	11.16	3.00
CoMo/T (s)	10.67	2.96
CoMo/T (c)	10.60	3.12

6.3.2 Fisisorción de N₂

En la Figura 6-9 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores de CoMo soportados en diferentes materiales. La forma de las isotermas no cambió después de la adición de los metales Co y Mo en la preparación de los catalizadores, lo anterior indica que la incorporación de los metales no afectó la estructura porosa de los soportes correspondientes.

Las características texturales de los catalizadores de CoMo soportados en diferentes materiales se muestran en la Tabla 6-4. Se puede observar una disminución de S_{BET} con respecto a los soportes, debido a la inclusión de los metales Mo y Co, ya sea por impregnación secuencial o co-impregnación. A pesar de ello, para los catalizadores preparados secuencialmente (s) el área específica disminuye en mayor porcentaje, a esto se le puede asociar a la pérdida de la estructura porosa durante los tratamientos de calcinación, ya que estos materiales fueron calcinados dos veces: la primera fue después de impregnar el precursor de Mo, y la segunda después de depositar Co sobre los soportes.



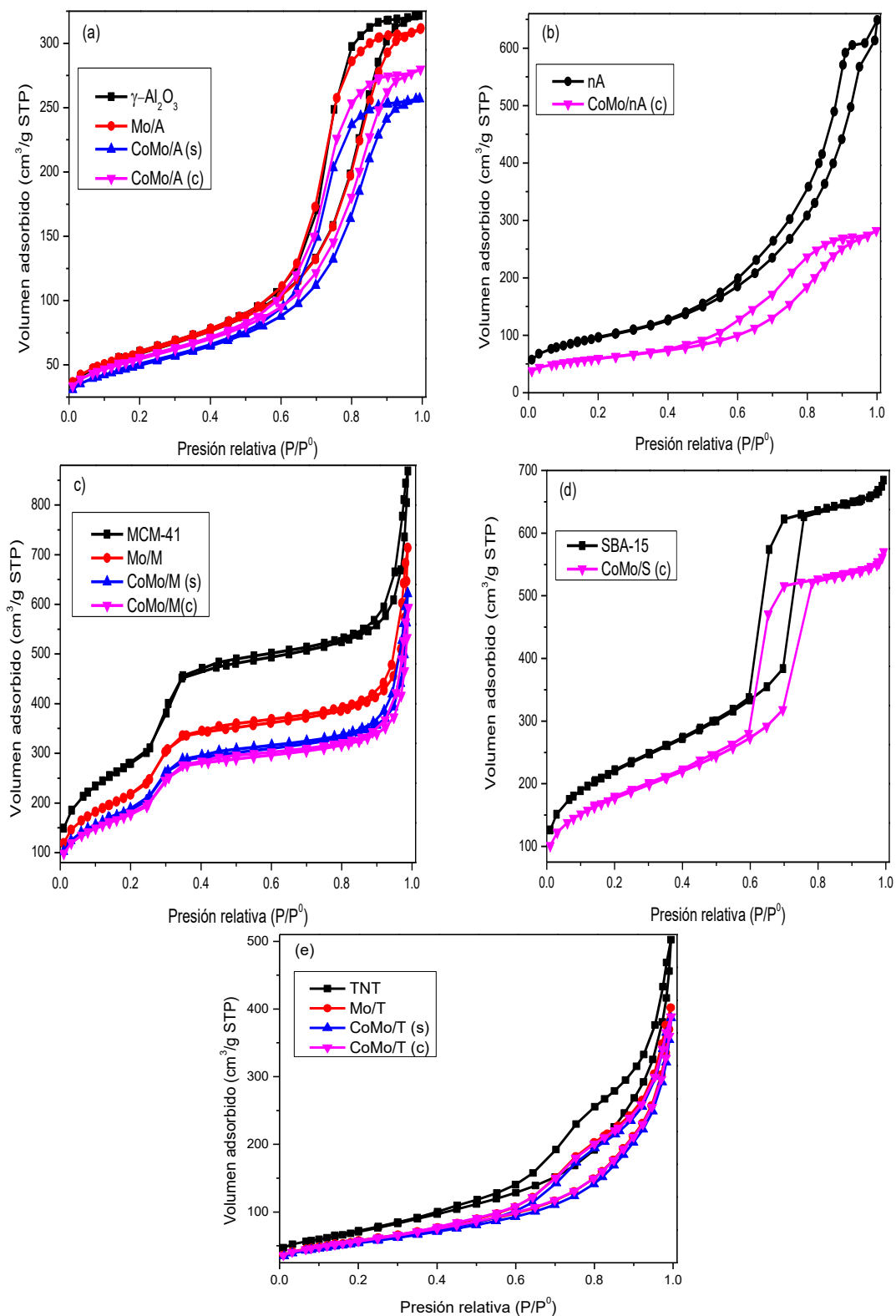


Figura 6-9. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores de CoMo soportados en (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) nA, (c) MCM-41, (d) SBA-15 y (e) TNT.



Tabla 6-4. Características texturales de los catalizadores de Mo y CoMo.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_{ads}^a (Å)	D_{des}^b (Å)	Dism. del S_{BET}^c (%)
Mo/A	198	0.46	108	73	6
CoMo/A (s)	179	0.40	108	74	15
CoMo/A (c)	196	0.43	109	74	7
CoMo/nA (c)	211	0.42	92	47, 73	39
Mo/M	788	0.79	26	25	23
CoMo/M (s)	675	0.68	26	26	34
CoMo/M (c)	642	0.64	26	26	37
CoMo/S (c)	606	0.81	76	55	20
Mo/T	203	0.47	28, 125	33, 74	20
CoMo/T (s)	193	0.45	28, 125	33, 75	24
CoMo/T (c)	204	0.46	28, 125	33, 74	20

^a Diámetro de poro determinado de la isoterma de adsorción por el método BJH

^b Diámetro de poro determinado de la isoterma de desorción por el método BJH

^c Porcentaje de disminución del área del soporte después de la incorporación de los metales (Mo y Co).

En los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se presentó una disminución en el área específica de 15 y 7% para los catalizadores preparados secuencialmente y por co-impregnación, respectivamente. Para el catalizador soportado en nA el S_{BET} se redujo en un 39%, mucho más a los soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esto puede deberse a que las cavidades que hay entre los nanobastones se redujeron por la adición de los metales, lo que respalda con la disminución del diámetro de poro. Los catalizadores impregnados en MCM-41 mostraron una disminución del área específica de 34 y 37% preparados secuencialmente y por co-impregnación; en SBA-15 el área disminuyó 20%. Como se puede observar, el soporte MCM-41 presentó mayor disminución en el área específica que el catalizador soportado en SBA-15, el taponamiento de los poros al impregnar los metales es mayor en MCM-41. Los catalizadores soportados en los nanotubos de trititanato de hidrógeno (TNT) mostraron un decremento en el área específica de 24 y 20% para las técnicas de impregnación secuencial y co-impregnado, respectivamente.

El volumen de poro para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuyó ligeramente después de la incorporación de los metales. Por otro lado, en el soporte nA ocurre una mayor reducción, del mismo modo como ocurrió en el área específica para este material. Esto indica que la incorporación de los metales provoca una disminución de ambas propiedades texturales. En el caso de los catalizadores soportados en MCM-41 (impregnados por ambas técnicas) mostraron valores bajos en V_p cuando se depositaron los metales. Por otro lado, en los catalizadores soporta-



dos en SBA-15 se obtuvo una disminución del V_p menor que en los catalizadores en MCM-41. Estos datos concuerdan con el análisis que realizamos en el área específica, donde se pudo suponer que en MCM-41 tuvo lugar un bloqueo parcial en los poros al depositar las sales precursoras de Mo y Co. En la impregnación de las especies Mo y Co en TNT presentó una disminución en el volumen de poro con respecto al soporte, obteniendo el mismo valor de V_p en ambas técnicas de impregnación.

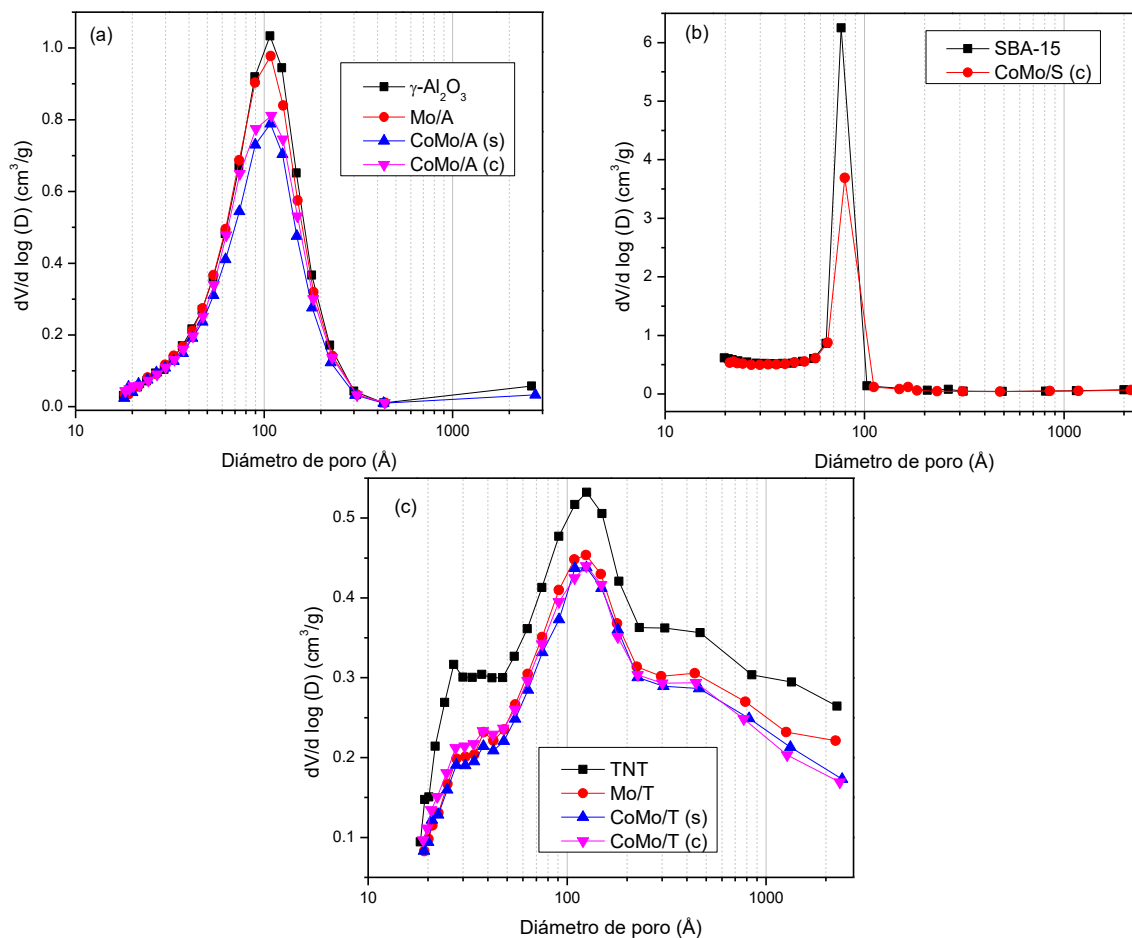


Figura 6-10. Distribución de tamaño de poro de adsorción de los catalizadores de CoMo soportados en (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) SBA-15 y (c) TNT.

La distribución del diámetro de poro de adsorción y desorción de los soportes no fue afectado por la incorporación de los metales. En la Figura 6-10 se muestran las distribuciones de los tamaños de poros de algunos catalizadores. Se observó que para los catalizadores soportados en alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y nA) se mantuvo una distribución uniforme del tamaño de poro, en la Figura 6-10 (a) se muestra la distribución de diámetro de poro para los catalizadores en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la Figura 6-10 (b) se muestra un ejemplo de catalizador soportado en sílice mesoestructurada SBA-15. El soporte y el catalizador soportados en SBA-15 y



MCM-41 presentaron una distribución uniforme que no se vio afectada por la impregnación de los metales. En el caso de los catalizadores impregnados en nanotubos de trititanato de hidrógeno, en la distribución de poro se observa que el pico de 27 Å que presentó el soporte desaparece en el catalizador, debida a que los poros en el interior de los tubos se tapan.

6.3.3 Difracción de rayos X ángulos bajos (DRX a.b.)

En la Figura 6-11 se muestran los patrones de DRX a.b. de los catalizadores soportados en MCM-41 (preparados por la técnica secuencial y por co-impregnación) y SBA-15 (co-impregnado). Las posiciones de las señales casi no variaron en comparación a los soportes (Figura 6-6), no obstante, para los catalizadores soportados en MCM-41 (Figura 6-11 a) se observó un decremento en las intensidades de las reflexiones en los planos (110) y (200), esto podría deberse a un deterioro del arreglo hexagonal de poros durante la preparación de los catalizadores, lo que probablemente puede deberse a la aglomeración de especies metálicas en las entradas de los poros del material.

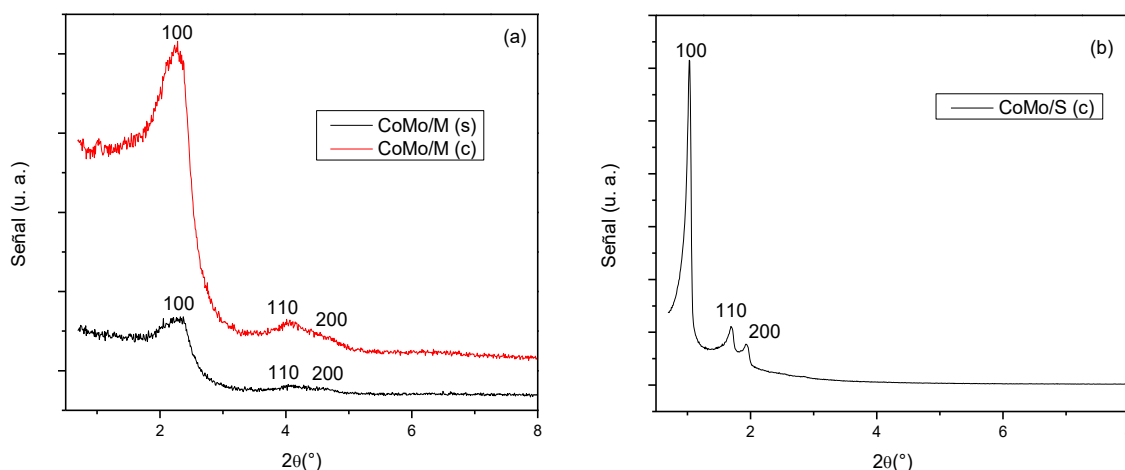


Figura 6-11. DRX de ángulos bajos de los catalizadores de CoMo soportados en (a) MCM-41 y (b) SBA-15.

Los valores del espesor de pared y parámetro de celda (Tabla 6-5) de los catalizadores casi no cambiaron en comparación con los soportes correspondientes.

Tabla 6-5. Parámetro de celda (a_0) y espesor de pared (δ) de los catalizadores de CoMo soportados en MCM-41 y SBA-15.

Catalizador	a_0 (Å)	δ (Å)
CoMo/M (s)	45	19
CoMo/M (c)	46	20
CoMo/S (c)	100	23



6.3.4 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los catalizadores de CoMo soportados sobre diferentes materiales sintetizados fueron analizados con la técnica de difracción de rayos X de polvos (DRX); estos resultados se muestran en la Figura 6-12. En todas las figuras no se observaron fases cristalinas relacionadas a las especies metálicas depositadas (MoO_3 , Co_3O_4 , CoMoO_4), solo se observaron reflexiones de los soportes correspondientes (Figura 6-7). Este resultado demostró la buena dispersión de los precursores oxidados en los diferentes soportes.

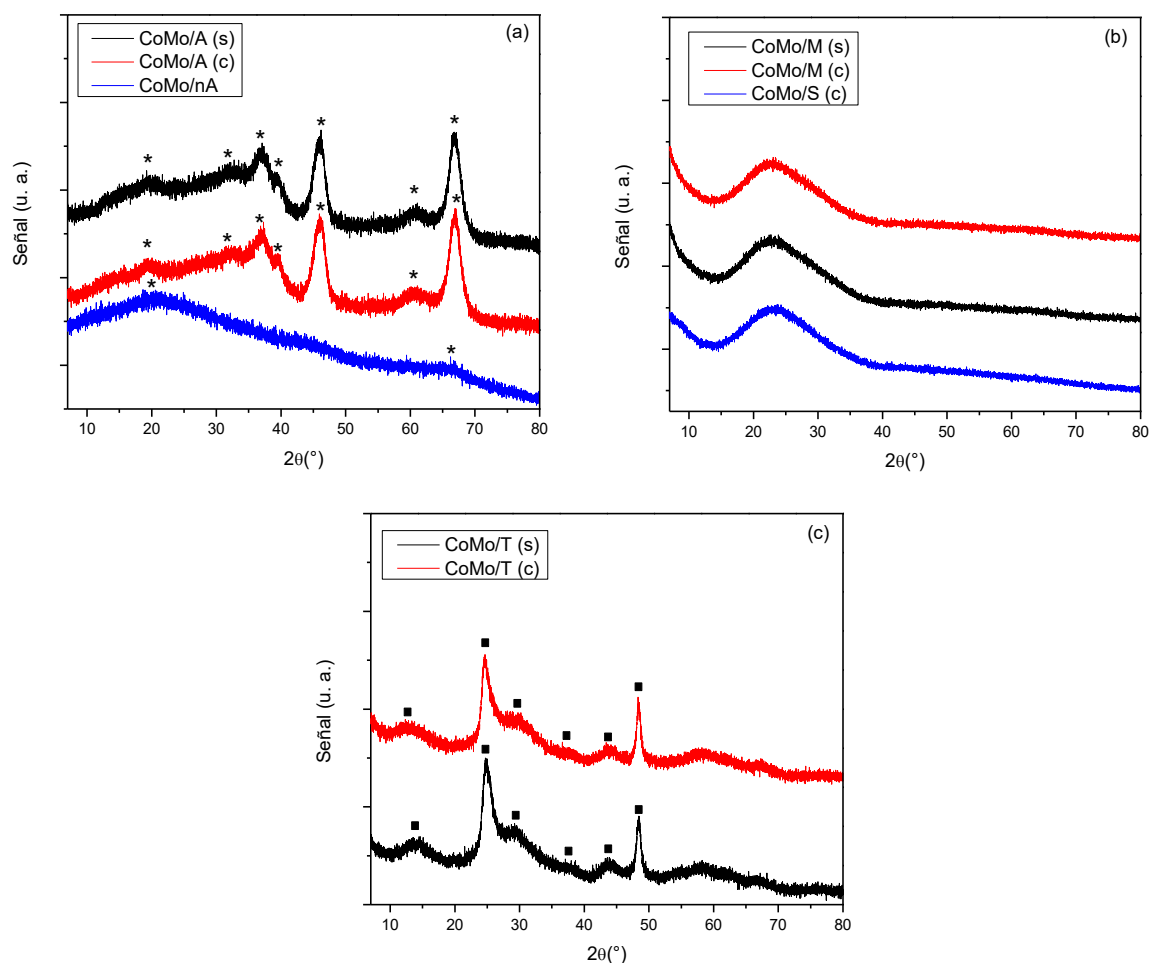


Figura 6-12. Patrones DRX de polvos de catalizadores de CoMo soportados en (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y nA, * $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tarjeta JCPDS 029-0063); (b) MCM-41 y SBA-15; (c) TNT, ▪ $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (tarjeta JCPDS 047-0561), ver Anexo B.

Los patrones DRX de los catalizadores soportados en alúmina convencional y nanoestructurada (Figura 6-12 a) mostraron picos en 19° , 32° , 37° , 39° , 46° , 60° y 67° (2θ), característicos de la fase cristalina del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*). Asimismo, en CoMo/nA no presentó



señales características de la fase cristalina γ -Al₂O₃, este soporte mantuvo su estructura amorfa. En los catalizadores de CoMo preparados en MCM-14 y SBA-15, los patrones de DRX (Figura 6-12) mostraron una señal ancha, entre 15 y 40° (2 θ), representativa de la sílice amorfa de los soportes. El mismo caso se presentó para los catalizadores en TNT, las reflexiones que se muestran en la Figura 6-12 son típicas de una fase de trititanato de hidrógeno (\blacksquare H₂Ti₃O₇).

6.3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

Los espectros DRS UV-Visible de los catalizadores de CoMo se muestran en la Figura 6-13. Esta técnica muestra las bandas de absorción que corresponden a la transferencia de la carga del ligante al metal (LMTC) O²⁻ \rightarrow Mo⁶⁺, que se observan en una región de 200-400 nm. La posición de estas señales da información respecto a la simetría, coordinación y estado de aglomeración del Mo(VI) en su estado oxidado (MoO₃) [90]. Los diferentes tipos de especies de Mo(VI) presentan señales de absorción en DRS UV-Vis:

- 220 nm: Especies Mo(VI) en coordinación tetraédrica y octaédrica.
- ~ 250 nm: Especies aisladas de Mo(VI) en coordinación tetraédrica.
- Entre 280 y 330 nm: Especies poliméricas de Mo(VI) en coordinación octaédrica de diferentes grados de polimerización.

En los catalizadores de CoMo/ γ -Al₂O₃ (s) y (c) (Figura 6-13 a) se aprecia una banda amplia por debajo de 400 nm. El catalizador impregnado secuencialmente mostró un máximo en aproximadamente 327 nm y dos señales poco visibles en 252 y 360 nm. En CoMo/ γ -Al₂O₃ preparado por co-impregnación presentó una señal en 297 nm y un hombro en 250 nm. Con estos resultados se puede afirmar que en ambos catalizadores se tiene la presencia de ambas especies de óxido de molibdeno octaédrico y tetraédrico. Asimismo, podemos observar que el catalizador impregnado secuencialmente presenta mayor proporción de especies de Mo⁶⁺ aglomeradas que en el caso del catalizador preparado por co-impregnación, debido al desplazamiento que se observó en la banda de absorción de Mo octaédrico. A alta longitud de onda, el espectro DRS mostró una banda ancha entre 500-700 nm, compuesto por tres señales: 540, 580 y 640 nm aproximadamente. Estas señales son características del cobalto soportado con simetría tetraédrica (CoAl₂O₄), indica la interacción entre el Co y el soporte [91]. En esta misma figura, se presenta el espectro del catalizador soportado en nA, se puede apreciar una señal en 236 nm, esta señal corresponde a las especies de Mo tetraédrico y octaédrico, al igual que en el caso anterior, se observa una banda muy amplia (550-700 nm) que representa el cobalto tetraédrico, en esta región se presentaron dos señales en 580 y 640 nm, del mismo modo, representan la interacción del Co y el soporte.



En la Figura 6-13 (b) se presentan los resultados DRS UV-vis de los catalizadores soportados en MCM-14 y SBA-15. En CoMo/MCM-41 (s) se observó una señal intensa en 238 nm y dos más débiles en 305 y 347 nm. El primero corresponde a especies de Mo tetraédrico, las dos últimas a Mo octaédrico, no obstante la banda en 347 nm representa el Mo octaédrico aglomerado. El catalizador de CoMo/MCM-41 (c) presentó señales en 236 y 303, compuesto de especies de óxido de Mo en coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente. El catalizador de CoMo/SBA-15 (c) también presentó absorción en 259, 298 nm, correspondiente a ambas especies. Las intensidades en la región de absorción del Co corresponde a la formación de Co_3O_4 en fase octaédrica [57].

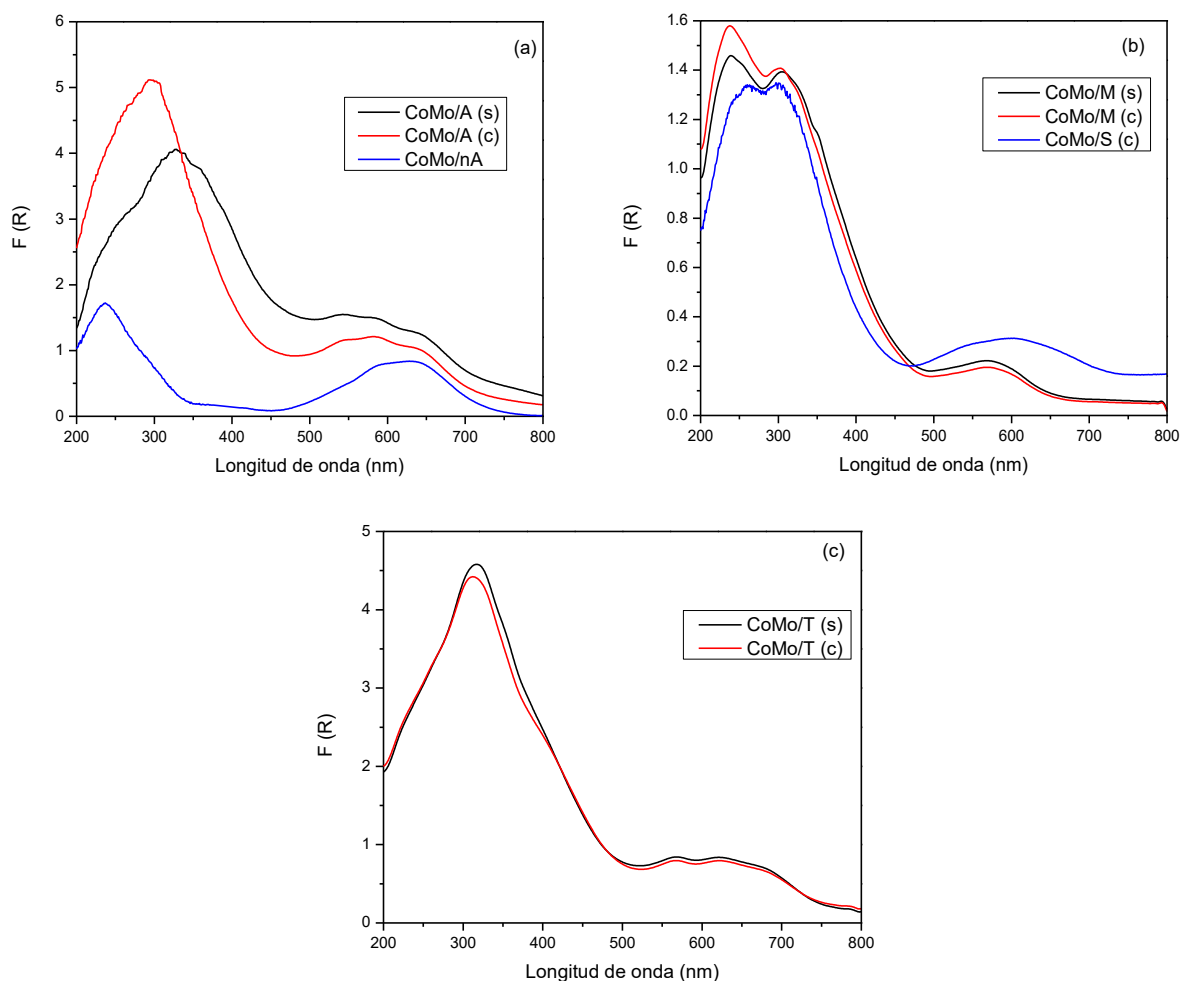


Figura 6-13. Espectros de reflectancia difusa de catalizadores de Co-Mo soportados en (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y nA; (b) MCM-41 y SBA-15; (c) TNT.

En los catalizadores de CoMo/TNT (s) y (c) las absorciones son muy similares (Figura 6-13 c). Se observó un hombro en 230 nm para ambos catalizadores, indicando la presencia de las especies de Mo tetraédrico; las señales en 316 y 312 nm (secuencial y co-



impregnado, respectivamente) apuntaron que los catalizadores también tienen las especies de Mo en coordinación octaédrica. Sin embargo, el catalizador preparado secuencialmente presentó una banda de absorbancia desplazada ligeramente hacia la derecha, este cambio de longitud de onda se puede atribuir a que las especies de Mo se encuentran más aglomerados. Del mismo modo, dichos catalizadores mostraron la absorción que representa a las especies de Co(III) en fase octaédrica (Co_3O_4) [92].

En la Tabla 6-6 se resumen los valores de energía de borde de absorción determinados para los catalizadores de CoMo. Como se abordó anteriormente, la energía de borde es un parámetro que proporciona información sobre el grado de dispersión y la simetría de las especies de Mo. Como se observa en la Tabla 6-6 y en la Figura 6-13 (a) para los catalizadores soportados en alúmina, el valor de E_g es más alta en $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) que en (s). A esto se le asocia la buena dispersión de las especies de Mo en este catalizador. No obstante, en el catalizador soportado en nA la energía de borde es aún mayor que de los catalizadores en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo tanto, este material el que proporciona la mejor dispersión al Mo. Por otro lado, en los catalizadores soportados sobre los materiales mesoporosos, el SBA-15 mostró mayor valor de E_g , demostrando que en este material las especies de Mo están mejor dispersadas que en MCM-41. En los catalizadores soportados en TNT las energías de borde son muy parecidas, no obstante en el catalizador de CoMo/TNT (c), mostró mejor dispersión con energía de borde (3.14 eV).

Tabla 6-6. Energía de borde de absorción (E_g) de los catalizadores de CoMo soportados en diferentes soportes.

Catalizador	E_g (eV)
CoMo/A (s)	2.63
CoMo/A (c)	3.21
CoMo/nA (c)	3.56
CoMo/M (s)	3.08
CoMo/M (c)	3.14
CoMo/S (c)	3.23
CoMo/T (s)	3.09
CoMo/T (c)	3.14

6.3.6 Reducción a temperatura programada (TPR)

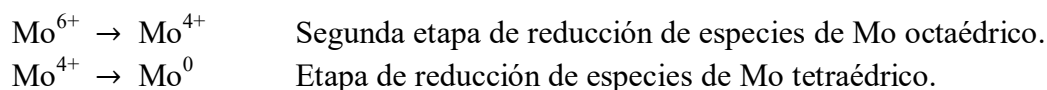
La técnica TPR (reducción a temperatura programada) proporciona información sobre las diferentes especies de MoO_3 presentes en la superficie del catalizador, y su facilidad de reducción, es decir la fuerza de las interacciones soporte-fase activa. Esta información es importante, debido a que la activación del catalizador se lleva a cabo a temperatura de 400



°C en atmósfera de H₂-H₂S, las especies que se reducen a una temperatura cercana darán lugar a la formación de especies activas en la reacción de HDS. Las señales presentes a temperaturas bajas (200-600 °C) son atribuidas a la primera etapa de reducción de las especies de Mo octaédrica dispersa, aquellas que presentan enlace débil con la superficie del soporte:



Las señales a altas temperaturas (600-1000 °C) son asignadas a la segunda etapa de reducción de las especies de Mo octaédrica poliméricas y a la primera etapa de reducción de Mo tetraédrico, debido a que estas especies presentan interacciones fuertes con el soporte.



A partir de la integración del área bajo la curva de los termogramas se determinó el consumo de H₂. Esto es la cantidad de hidrógeno utilizada para la reducción de las especies de Mo, que está relacionada con la cantidad de especies metálicas presentes (Tabla 6-7). Además de reportar el consumo de hidrógeno también se calculó el grado de reducción (α). Este resultado relaciona la cantidad experimental de H₂ consumido para la reducción de las especies de Mo con el consumo teórico de hidrógeno (ecuación 5-17). El consumo de hidrógeno se evaluó en dos intervalos de temperatura 200-600 °C y 600-1000 °C.

Los termogramas de TPR de los catalizadores de CoMo soportados en diferentes materiales sintetizados se muestran en la Figura 6-14. El catalizador de CoMo/ γ -Al₂O₃ (s) presentó el primer pico de reducción en 445 °C, a temperatura menor que el catalizador preparado por co-impregnación (461 °C). Este último catalizador presentó mayor interacción de las especies Mo⁶⁺ con el soporte. Por otro lado, el catalizador soportado en nA presentó una temperatura mayor que los anteriores (499 °C), indicando que la interacción soporte-Mo es más fuerte en nA que en la de alúmina convencional. Los picos a altas temperaturas están localizados en 814, 826 y 800 °C, para los catalizadores en alúmina (convencional y nanoestructurada), y representan a la segunda etapa de reducción de Mo octaédrico y primera etapa de reducción de Mo tetraédrico. Se observa que el catalizador de CoMo/ γ -Al₂O₃ (s) tuvo una temperatura menor que al catalizador co-impregnado, no obstante, usando nA como soporte la temperatura es menor a los catalizadores en alúmina convencional.



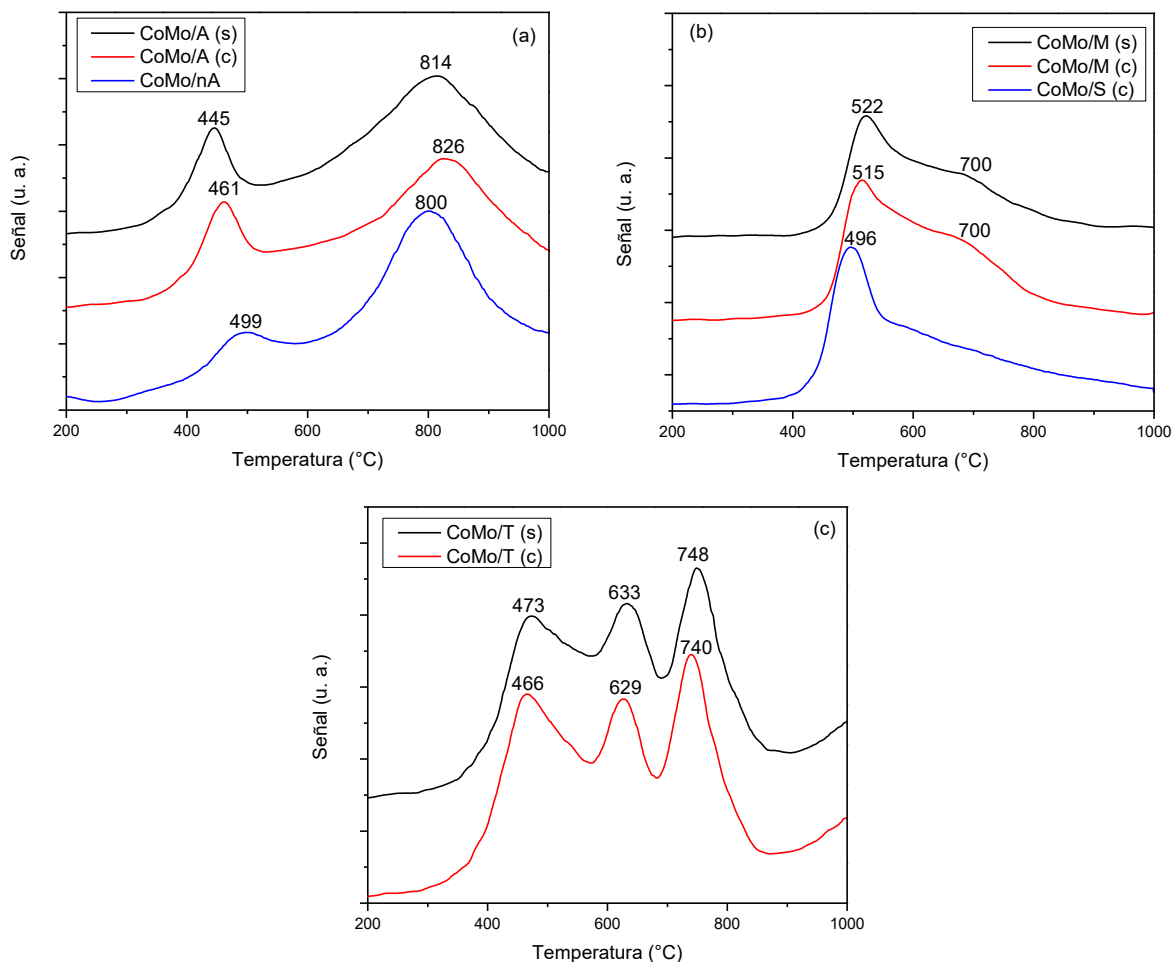


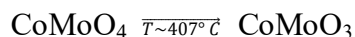
Figura 6-14. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores CoMo sobre (a) γ -Al₂O₃ y nA; (b) MCM-41 y SBA-15; (c) TNT.

En la Figura 6-14 (b) se muestran los termogramas de reducción de los catalizadores de CoMo en materiales de sílice mesoestructurada. En todos los catalizadores se observó un pico principal alrededor de 500 °C, representativo de la reducción de especies de Mo octaédricas. También, en los catalizadores soportados en MCM-41 se observó un hombro aproximadamente en 700 °C, debido a la reducción de especies de Mo tetraédricas. El catalizador de CoMo/SBA-15 (c) no mostró señal de reducción de especies de Mo tetraédrica. Los catalizadores en MCM-41, exhibieron mayor proporción de especies Mo tetraédricas.

Los perfiles de reducción para los catalizadores soportados en nanotubos de trititanato de hidrógeno (Figura 6-14 c) mostraron tres picos, para interpretar estas señales se realizó un análisis de TPR de Co/TNT y Mo/TNT, mostrado en la Figura 6-15. Se observó un pico a 550 °C, que corresponde a la reducción del Co [57]; y dos señales en Mo/TNT, a 435 °C y 731 °C. Al comparar los perfiles de reducción del catalizador de CoMo/TNT de la Figura 6-14 con el perfil de reducción de Mo/TNT de la Figura 6-15, se puede atribuir las señales



de reducción en 466-473°C y 740-748 °C a la reducción de especies de Mo octaédricas y tetraédricas, respectivamente. Sin embargo, los picos 629-633 °C están muy desplazados en comparación con la red de Co/TNT. M. de Boer y colaboradores [93] reportaron que la reducción de CoMoO_4 se lleva a cabo a partir de la siguiente ecuación:



Estos perfiles de reducción pertenecen al catalizador soportado en SiO_2 . Podemos apoyarnos de estos valores para saber a qué fase representa, para el caso de TNT, la señal en 633 y 629 °C, pueden corresponder a la reducción de la fase CoMoO_4 .

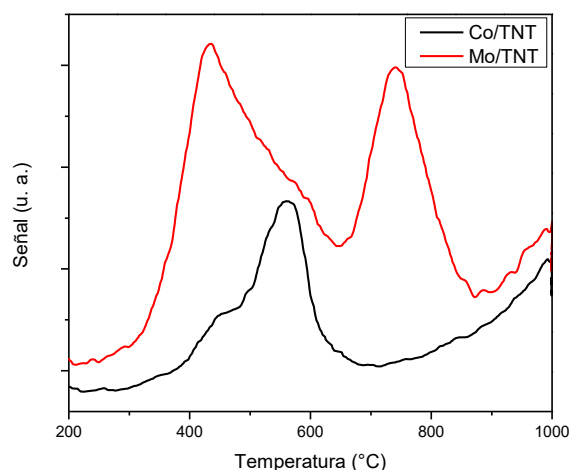


Figura 6-15. Perfiles de reducción a temperatura programada de catalizadores monometálicos Co/TNT y Mo/TNT.

Los catalizadores analizados presentaron diferentes grados de reducción, de acuerdo al material usado como soporte. Para los catalizadores soportados en alúmina convencional y los materiales de sílice mesoestructurada mostraron valores muy similares (0.8-0.9), a pesar de ello, el catalizador de CoMo/nA presentó el valor más alto. En los catalizadores soportados en sílice mesoestructurada, el catalizador de $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$ (c) mostró mayor grado de reducción. En TNT también el grado de reducción fue más alto para el catalizador preparado por co-impregnación. En los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, nA, MCM-41 y TNT el consumo de hidrógeno fue mayor a temperaturas altas, correspondientes a la reducción de Mo tetraédrico. El catalizador con mayor proporción de estas especies de Mo tetraédrico fue el soportado en nA. Para MCM-41, SBA-15 y TNT las proporciones de Mo octaédrico y tetraédrico fueron casi iguales.



Tabla 6-7. Consumo de hidrógeno y grado de reducción de los catalizadores de CoMo soportados en diferentes materiales.

Catalizador	Consumo H ₂ (mL/g)		Consumo total (mL/g)	α
	200-600 °C	600-1000 °C		
CoMo/A (s)	13.09	40.56	53.64	0.82
CoMo/A (c)	13.78	39.90	53.68	0.83
CoMo/nA (c)	11.18	53.41	64.60	0.99
CoMo/M (s)	23.37	26.91	50.28	0.77
CoMo/M (c)	26.78	29.53	56.31	0.87
CoMo/S (c)	26.47	26.32	52.79	0.81
CoMo/T (s)	25.56	27.94	53.50	0.82
CoMo/T (c)	28.51	29.17	57.68	0.89

6.4 Catalizadores sulfurados

Los catalizadores de CoMo sulfurados fueron analizados mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), para obtener información sobre la dispersión de las especies de MoS₂ activas catalíticamente y determinar su morfología, como la longitud y apilamiento promedios.

En la Figura 6-16 se muestran las micrografías de los catalizadores de CoMo soportados en diferentes materiales y preparados por co-impregnación y el catalizador de CoMo/TNT (s). En todas las micrografías se observan que las especies de MoS₂ que se encuentran conformadas por franjas paralelas, ubicadas a 6.1 Å de distancia una de otra. En cada micrografía se señalan los sulfuros de Mo con flechas blancas. Se determinaron la longitud y apilamiento de al menos 300 sulfuros de molibdeno en cada muestra, con base en estos resultados se construyeron las distribuciones de apilamiento y longitud (Figura 6-17).



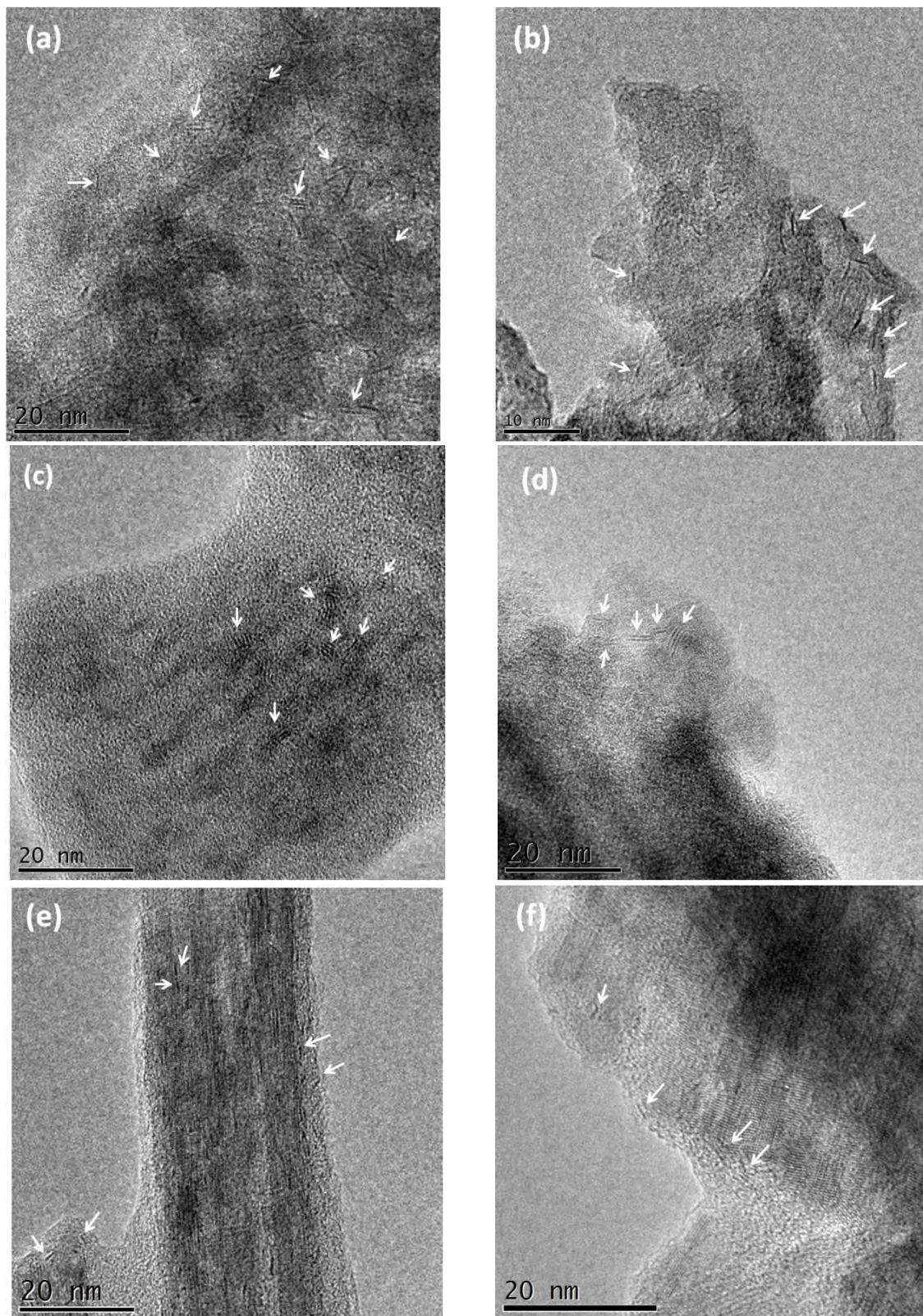


Figura 6-16. Micrografías de los catalizadores sulfurados de CoMo soportados en (a) γ - Al_2O_3 , (b) nA, (c) MCM-41, (d) SBA-15, (e) TNT (s) y (f) TNT (c).



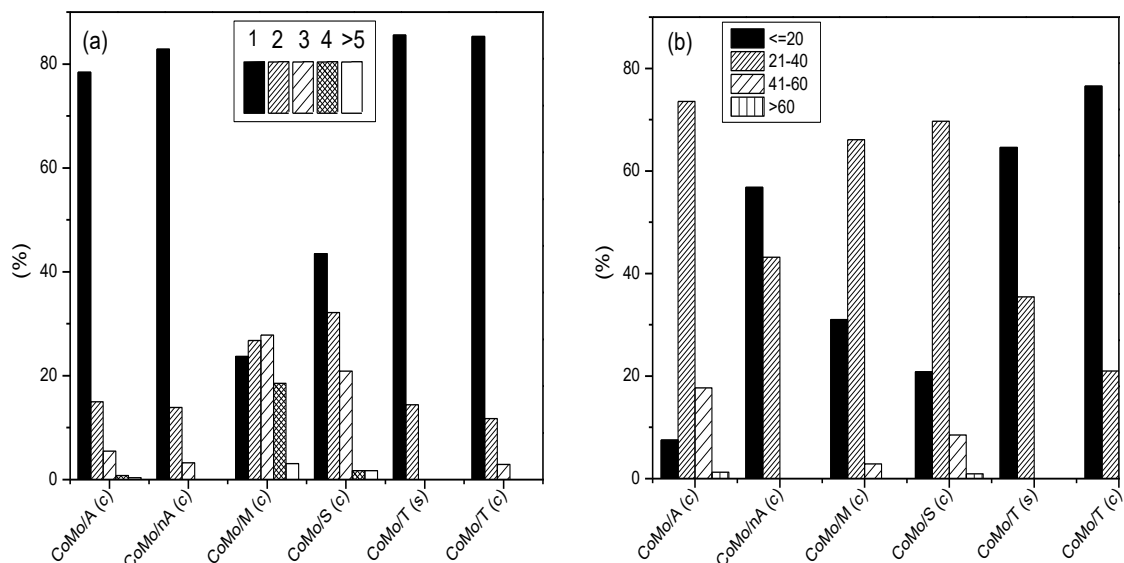


Figura 6-17. Distribuciones de (a) apilamiento y (b) longitud de MoS₂ de los catalizadores de CoMo soportados en diferentes materiales.

Los cristales de MoS₂ observados en el catalizador de CoMo en γ -Al₂O₃ presentan longitud entre 20-60 Å con apilamiento entre 1-5 pilas, presentando mayor proporción de cristales de 1 pila y de longitud de 21 a 40 Å. Para el catalizador soportado en nA, el tamaño de los cristales fueron entre <20 Å a 40 Å, la mayoría de los sulfuros son de 1 pila.

Los cristales de MoS₂ del catalizador preparado en MCM-41 tiene entre 1 a 5 pilas, con una distribución de tamaño entre <20 y 60 Å, mientras para CoMo/SBA-15 la proporción de sulfuros de 1 y 2 pilas aumenta ligeramente y disminuye en 4 y 5 pilas; en la distribución de longitud no se observó gran variación.

Los catalizadores en TNT preparados secuencialmente y por co-impregnación mostraron distribuciones de apilamiento y tamaño de sulfuros muy similares. En el catalizador TNT co-impregnado presentan cristales de 1 a 3 pilas, mientras que para el secuencial se muestran pilas entre 1 y 2; la longitud <20 Å aumenta ligeramente en el catalizador de CoMo/TNT (c), mientras que a 20-40 Å disminuye. En estos catalizadores no se observaron cristales mayores a 40 Å de longitud.

A partir de las distribuciones de longitud y número de pilas se calcularon los valores promedio (L y N). La fracción de Mo (f_M) se calculó de acuerdo a la ecuación 5-11. Estos valores obtenidos (promedios y f_M) se reportan en la Tabla 6-8. De acuerdo a estos resultados se observa que los catalizadores soportados en TNT presentaron cristales de MoS₂ con mayor dispersión, porque la longitud y apilamiento son menores. Sin embargo, en el catalizador de CoMo/TNT (s) tiene cristales de MoS₂ de menor tamaño que en el catalizador de



CoMo/TNT (c). Asimismo, los catalizadores soportados en TNT presentaron valores más altos de f_M (0.58 y 0.53), demostrando una vez más la mayor dispersión de MoS₂. Los catalizadores de CoMo/nA mostraron mayor dispersión de los sulfuros que los catalizadores de CoMo/ γ -Al₂O₃. Y para los materiales de sílice mesoestructurada, el catalizador en MCM-41 mostró cristales pequeños pero muy apilados, con valor de f_M mayor que en SBA-15.

Tabla 6-8. Valores promedio de longitud y apilamiento de MoS₂ de los catalizadores de CoMo soportados en diferentes materiales.

Catalizador	Longitud (Å)	Apilamiento	f_M
CoMo/A (c)	34	1.3	0.34
CoMo/nA (c)	21	1.2	0.51
CoMo/M (c)	24	2.5	0.46
CoMo/S (c)	28	1.9	0.40
CoMo/T (s)	18	1.1	0.58
CoMo/T (c)	20	1.2	0.53

6.5 Evaluación de la actividad catalítica

Tabla 6-9. Conversiones de DBT obtenidas con diferentes catalizadores de CoMo.

Catalizador	Conversión DBT (%)			
	2 h	4 h	6 h	8 h
CoMo/A (s)	34	63	81	91
CoMo/A (c)	24	52	74	87
CoMo/nA (c)	26	60	85	93
CoMo/M (s)	7	16	25	33
CoMo/M (c)	6	13	22	28
CoMo/S (c)	22	50	75	84
CoMo/T (s)	40	77	92	98
CoMo/T (c)	32	75	94	98

En el presente trabajo, la actividad catalítica de los catalizadores de CoMo fueron evaluada en reacciones de hidrodesulfuración simultánea de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotifeno (4,6-DMDBT). Estas moléculas fueron seleccionadas como compuestos con azufre representativos de la fracción del diésel del petróleo [14]. Los resultados de la actividad de los catalizadores de CoMo en HDS de DBT y 4,6-DMDBT a 2, 4, 6 y 8 horas se enlistan en las Tablas 6-9 y 6-10.



En todos los casos, la conversión alcanzada para el compuesto DBT fue mayor que del compuesto 4,6-DMDBT (Tabla 6-10). Debido a la presencia de los grupos metilo en las posiciones 4 y 6 de la molécula de dibenzotiofeno (4,6-DMDBT), esta molécula resulta ser menos reactiva y más difícil de eliminar el S.

Tabla 6-10. Conversiones de 4,6-DMDBT obtenidas con diferentes catalizadores de CoMo.

Catalizadores	Conversión 4,6-DMDBT (%)			
	2 h	4 h	6 h	8 h
CoMo/A (s)	8	20	31	41
CoMo/A (c)	7	11	21	31
CoMo/nA (c)	4	9	24	44
CoMo/M (s)	2	7	12	17
CoMo/M (c)	2	7	13	16
CoMo/S (c)	10	26	49	59
CoMo/T (s)	15	40	64	79
CoMo/T (c)	11	40	68	86

Los catalizadores de CoMo en γ -Al₂O₃ preparados por ambas técnicas dieron conversiones similares para HDS de DBT (91 y 87% a 8 h de reacción). No obstante, para HDS de 4,6-DMDBT se obtuvieron conversiones diferentes al variar el método de impregnación, obteniendo mayor conversión en el catalizador preparado por impregnación secuencial (41%) que en el co-impregando (31%). El catalizador soportado en nA alcanzó una conversión a 93% para DBT y 44% para 4,6-DMDBT a 8 h de reacción.

Los catalizadores soportados en MCM-41 presentaron conversiones muy bajas, comparadas a los catalizadores impregnados en los materiales de alúmina (γ -Al₂O₃ y nA). En MCM-41 como soporte, la máxima conversión obtenida para DBT fue la del catalizador preparado secuencialmente (33%). Para la reacción de 4,6-DMDBT las conversiones obtenidas fueron iguales en las dos técnicas de impregnación utilizadas (16 y 17 % en 8 h). Al utilizar SBA-15 como soporte, se pudo alcanzar conversiones de 84 y 59% a 8 h de reacción para DBT y 4,6-DMDBT, más altas que en el catalizador de CoMo/MCM-41.

Los catalizadores soportados en TNT presentaron conversiones más altas que todas la demás muestras: 98% de conversión de DBT y entre 79 y 86% de 4,6-DMDBT a 8 h de reacción.



Con los valores de las conversiones de DBT y 4,6-DMDBT se determinaron las constantes de rapidez de reacción de pseudo-primer orden (k). Este parámetro es usado como medida de la actividad catalítica de los catalizadores. Las constantes de rapidez para ambas moléculas azufradas se muestran en la Tabla 6-11. En todos los casos, el valor de la constante de rapidez (k) es mayor para la molécula DBT que para el 4,6-DMDBT. Lo que confirma que la HDS de compuestos de DBT sustituidos se lleva a cabo a menor rapidez, en comparación con la HDS del DBT.

Tabla 6-11. Constantes de rapidez de reacción de pseudo-primer orden obtenidas para la HDS de DBT y 4,6-DMDBT para los catalizadores de CoMo.

Catalizador	$k \times 10^{-5}$ [L/(g _{cat} s)]	
	DBT	4,6-DMDBT
CoMo/A (s)	1.90	0.45
CoMo/A (c)	1.46	0.28
CoMo/nA (c)	1.89	0.34
CoMo/M (s)	0.35	0.16
CoMo/M (c)	0.29	0.15
CoMo/S (c)	1.41	0.71
CoMo/T (s)	2.53	1.11
CoMo/T (c)	2.28	1.16

Los catalizadores impregnados secuencialmente sobre alúmina, nA, y TNT mostraron mayores constantes de rapidez (k) para DBT. Por otro lado, para 4,6-DMDBT las constantes de rapidez fueron mayores para los catalizadores soportados en TNT. Cabe mencionar que el efecto de la naturaleza del soporte fue mucho más importante en la actividad del catalizador de CoMo que el efecto del método de impregnación.

6.6 Relación de productos

Además de la actividad catalítica, también se determinaron las relaciones de productos formados por las rutas de DSD e HID. El esquema general de reacción para la HDS de los compuestos DBT y 4,6-DMDBT se mostró en la Figura 2-7. Se sabe que la reacción se lleva a cabo a través de dos rutas: hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD). Para el DBT, el producto desulfurado obtenido por la ruta de DSD es el bifenilo (BF), para la ruta de HID el producto es el ciclohexilbenceno (CHB), como primer producto desulfurado, seguido de los productos THDBT y BCH. Los productos principales para 4,6-DMDBT por la ruta DSD es el dimetilbifenilo (DMBF) y para HID es el metilciclohexiltolueno



(MCHT), también se pueden obtener productos como THDMDBT, HHDMDDBT y DMDCH.

En las Tablas 6-12 y 6-13 se muestran las composiciones de los productos obtenidos al 50% de conversión de DBT y 30% de 4,6-DMDBT. Al obtener conversiones bajas en los catalizadores de CoMo/MCM-41 (s) y (c) las relaciones se realizaron a 25 y 15% de conversión de DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente. Los productos obtenidos en la HDS de DBT fueron sólo BF y CHB, por lo tanto, para determinar la relación entre las rutas de DSD e HID se usó la ecuación 5-20. El caso de la HDS de 4,6-DMDBT se obtuvieron todos los productos, para calcular la relación DSD/HID se utilizó la ecuación 5-21. Si los valores de los cocientes (CHB/BF o HID/DSD) son mayores a uno, indica que la ruta que gobierna en la reacción es de DSD; si es menor a uno, la ruta de desulfuración que predomina es de HID.

Tabla 6-12. Composición de productos obtenidos al 50% de conversión de DBT con los catalizadores de CoMo.

Catalizador	Formación de productos (%)		Relación	
	BF	CHB	$\frac{BF}{CHB}$	$\frac{DSD}{HID}$
CoMo/A (s)	41.85	8.15		5.13
CoMo/A (c)	42.24	7.76		5.44
CoMo/nA (c)	45.61	4.39		10.39
CoMo/M (s) ^a	18.62	6.38		2.92
CoMo/M (c) ^b	20.62	4.38		4.71
CoMo/S (c)	37.14	12.86		2.89
CoMo/T (s)	38.60	11.40		3.39
CoMo/T (c)	39.29	10.71		3.67

^{a, b} 25% de conversión de DBT

En la HDS del DBT, todos los catalizadores mostraron mayor porcentaje de formación de BF que CHB (Tabla 6-12). Los catalizadores de CoMo/ γ -Al₂O₃ (s) y (c) presentaron relaciones BF/CHB muy parecidas. Si las comparamos con la relación obtenida con CoMo/nA, la relación BF/CHB fue más alta entre todos los catalizadores analizados. Los catalizadores de CoMo/MCM-41 (s) y (c) presentaron diferente relación, en el catalizador preparado por co-impregnación dominó la ruta DSD. Asimismo, la relación de productos es menor en el catalizador de CoMo/SBA-15 que en CoMo/MCM-41. Para el catalizador soportado en TNT por co-impregnación, la relación BF/CHB fue ligeramente mayor, que para el impregnado secuencialmente.



Para la HDS del 4,6-DMDBT, todos los catalizadores dieron MCHT como principal producto desulfurado, producto de la ruta HID. Este resultado concuerda con los que se reportan en la literatura, debido a que los grupos metilos presentes en las posiciones 4 y 6 de la molécula impiden la eliminación del átomo de S a través de la ruta de DSD. Todos mostraron relaciones de productos similares. El catalizador de CoMo/TNT se fomentó la ruta de DSD, esto puede estar asociado a la morfología del soporte y la orientación de los cristales de MoS₂ [33, 34].

Tabla 6-13. Composición de productos obtenidos al 30% de conversión de 4,6-DMDBT de los catalizadores de CoMo.

Catalizador	Formación de productos (%)					Relación DSD/HID
	DMBF	THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMCH	
CoMo/A (s)	3.59	2.18	0.00	22.84	1.39	0.14
CoMo/A (c)	4.39	1.63	0.00	23.98	0.00	0.17
CoMo/nA (c)	4.57	4.35	0.00	21.08	0.00	0.18
CoMo/M (s) ^a	2.18	5.83	1.58	5.41	0.00	0.17
CoMo/M (c) ^b	2.34	0.98	0.00	11.68	0.00	0.18
CoMo/S (c)	3.90	5.52	0.00	17.67	2.91	0.15
CoMo/T (s)	4.92	2.90	0.00	19.48	2.70	0.20
CoMo/T (c)	6.41	2.37	0.00	19.27	1.95	0.27

^{a, b} 15% de conversión de 4,6-DMDBT



7. Discusión

7.1 Soportes sintetizados

En el presente trabajo se evaluaron diferentes materiales nanoestructurados como soportes para catalizadores de CoMo para la hidrodesulfuración. También se realizó la comparación con el soporte convencional de γ -alúmina.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de cada soporte tuvieron características de cada material, y son las que se reportan en la literatura. Para el soporte nA, la isoterma mostró un pequeño pico aproximadamente en 0.9 P/P^o, esto indica que existen macroporos en el soporte, que puede estar relacionado con las aglomeraciones que hay en el material.

Las características texturales de los soportes se mostraron en la Tabla 6-1. Las áreas específicas de los materiales nanoestructurados poseen valores más altos, que el obtenido para la alúmina convencional. El material que presentó mayor área específica y volumen de poro es el soporte MCM-41 con 1022 m²/g y 1.04 cm³/g, respectivamente, mientras que su diámetro de poro fue el más pequeño (28 Å) que los demás soportes. El SBA-15 presentó área específica de 794 m²/g, y diámetro de poro más grande que el MCM-41. Los diámetros de poro de adsorción y desorción fueron diferentes (76 y 56 Å, respectivamente), lo que demuestra que los poros cilíndricos no son perfectamente uniformes. Las características texturales (S_{BET} y V_p) de los soportes γ -Al₂O₃ y nA mostraron mucha diferencia, obteniendo como resultado mayor área específica en alúmina nanoestructurada (344 m²/g), asimismo el volumen de poro es más grande en este material (0.95 cm³/g). Sin embargo, las micrografías de la muestra nA mostraron que no se formaron completamente los nanobastones, ya que se observaron partículas en forma de esferas, los poros que presenta este material son las cavidades que hay entre los nanobastones y la alúmina en forma de esferas. También se mostró que en alúmina la distribución de diámetro de poro es monomodal, presentando los D_{ads} y D_{des} de 109 y 74 Å, respectivamente. El diámetro más pequeño es de la boca del poro, el más grande representa el cuerpo del poro. El soporte nA presentó una dis-



tribución de diámetro de poro (adsorción) muy amplia, entre 90 y 179 Å, no hay homogeneidad en los tamaños de los poros. Por otro lado, en la distribución de poro de desorción fue bimodal, la primera señal (62 Å) es representativo del material que no se convirtió en nanobastones, el segundo son los huecos que hay entre las partículas. Los TNT mostraron área específica de 212 m²/g y una distribución de diámetro de poro bimodal, el D_p más pequeño corresponde a los poros dentro de los nanotubos (este valor es muy cercano al D_p del MCM-41), el más grande se le atribuye a los espacios que existen entre los nanotubos. Los valores del área específica aumentan en el siguiente orden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{TNT} < \text{nA} < \text{SBA-15} < \text{MCM-41}$.

Para confirmar el arreglo hexagonal de poros de los materiales MCM-41 y SBA-15 se analizaron con la técnica de DRX a.b. La celda unitaria y espesor de pared fueron mayores para SBA-15, lo que está de acuerdo con la información bibliográfica [57, 56].

Los patrones de difracción de rayos X mostraron las especies cristalinas presentes en los soportes, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MCM-41 y SBA-15 (sílice amorfa), TNT ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). No obstante, las especies en nA son las de alúmina amorfa, lo que concuerda con la información reportada por Díaz de León [49].

El espectro de reflectancia difusa del TNT se presentó una banda de absorción en 320 nm y valor de E_g de 3.28 eV, que es similar al valor de la titania anatasa [71]. Los espectros para el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se mostró un pequeño pico en 212 nm, que es característico de la alúmina, en los materiales de sílice no presentaron ninguna banda de absorción en la región del espectro UV-vis.

7.2 Efecto del método de impregnación

Para el estudio del efecto de método de impregnación secuencial y co-impregnado, se sintetizaron seis catalizadores de CoMo, dos para cada soporte, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MCM-41 y TNT. En estos catalizadores se utilizaron las cargas nominales de 12% y 3% en peso de MoO₃ y CoO, respectivamente. Los valores obtenidos por SEM-EDX de la composición de molibdeno y cobalto son semejantes a las cargas nominales, indicando que ambas impregnaciones fueron adecuadas, sin mostrar diferencia entre los métodos de impregnación.

La forma de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes se conservó al depositar las especies de molibdeno y cobalto, ya sea por co-impregnación o secuencial. El área específica (S_{BET}) de los catalizadores preparados por co-impregnación mostró menor disminución con respecto al área específica del soporte, obteniendo 7 y 20% de disminución de S_{BET} para alúmina convencional y TNT, respectivamente. La disminución de S_{BET}



para los catalizadores impregnados secuencialmente fue mayor, 15 y 24%. Esto puede ser resultado de la pérdida de la estructura porosa durante los tratamientos de calcinación. Esta deducción no se aplica para los catalizadores soportados en MCM-41, donde el porcentaje de reducción del área específica en la co-impregnación (37%) y secuencial (34%) no varió mucho, en ambos catalizadores hubo taponamiento de los poros. El volumen de poro disminuyó en cada catalizador, con la misma tendencia que el área específica. Los diámetros de poro de adsorción y desorción no variaron, los valores se mantuvieron cerca de los reportados para los soportes.

En los difractogramas de rayos X de ángulos bajos de los catalizadores de Co-Mo/MCM-41 secuencial y por co-impregnación se observaron los picos característicos del ordenamiento hexagonal de poros. En ambos catalizadores se observó el decremento en las intensidades de las reflexiones, resaltando una mayor disminución en el catalizador preparado por impregnación secuencial en los planos (110) y (200). Esto podría deberse a un mayor deterioro de la estructura hexagonal durante la preparación del catalizador. Sin embargo, podemos concluir que la periodicidad del arreglo de poros se conservó en la impregnación de los metales en el soporte. Con los resultados, parámetro de celda y espesor de pared, se puede decir que el molibdeno y cobalto se depositaron dentro de los poros, debido que existe un aumento en el espesor de pared. Este aumento es mayor para el catalizador preparado por co-impregnación, donde existe mayor taponamiento de poros que en el secuencial.

Los resultados de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores soportados en γ - Al_2O_3 , MCM-41 y TNT (c) y (s) no mostraron especies cristalinas, asociados a los metales impregnados (óxido de molibdeno y cobalto). Sólo se mostraron las señales cristalinas asociadas a los soportes; esto demuestra que las especies de Mo y Co tuvieron buena dispersión.

Los espectros de DRS de los catalizadores de CoMo preparados con ambas técnicas de impregnación mostraron una mezcla de especies de Mo^{6+} tetraédrico y octaédrico. Los catalizadores preparados por co-impregnación mostraron mejor dispersión de las especies de molibdeno que en secuencial. También los catalizadores mostraron bandas de adsorción asociadas a las especies de Co en su coordinación octaédrica.

El termograma de TPR del catalizador de CoMo/ γ - Al_2O_3 (s) presentó menor temperatura de reducción de Mo octaédrico (445 °C), en el catalizador de CoMo/ γ - Al_2O_3 (c) la reducción de estas especies ocurrió a la temperatura es de 461 °C. Los picos a altas temperaturas están localizados en 814 y 826 °C, para los catalizadores en alúmina impregnados secuencialmente y por co-impregnación, respectivamente. Esta señal representa a la segunda etapa de reducción de Mo octaédrico y la primera etapa de reducción de Mo tetraédrico.



Ambos valores son muy cercanos, es difícil poder decir cómo cambia la dispersión del Mo en TPR, pero de acuerdo a los resultados de DRS, el catalizador preparado por co-impregnación fue el más disperso. Los catalizadores de CoMo/MCM-41 (c) y CoMo/TNT (c) presentaron temperaturas de reducción de Mo octaédrico menores (515 y 466 °C), que de los preparado por impregnación secuencial, mostrando mejor dispersión del Mo en co-impregnación. Este resultado concuerda con el obtenido en DRS.

Como se sabe, las especies octaédricas de Mo^{6+} se reducen en el intervalo de 200-600 °C, estas especies tienen interacciones débiles con el soporte y son fáciles de reducir, en cambio, las especies tetraédricas de Mo^{6+} tienen interacción fuerte con el soporte y son más difíciles de reducir. Si se tiene la presencia de especies fáciles de reducir (Mo octaédrico) es benéfico, porque la etapa de activación de los catalizadores se lleva a cabo a 400 °C y las especies reducibles a esta temperatura darán la formación de sulfuros de molibdeno, responsables de la actividad. No obstante, en los catalizadores evaluados presentaron una mayor proporción de especies tetraédricas, los catalizadores en alúmina mostraron mayor cantidad de Mo tetraédrico, en MCM-41 y TNT la proporción de ambas especies de molibdeno fue parecido. Los catalizadores de CoMo/A (c) y (s) mostraron el mismo grado de reducción (α), en MCM-41 y en TNT mostraron mayor α cuando preparados por co-impregnación (0.87 y 0.89, respectivamente).

El análisis de los sulfuros sólo se realizó para los catalizadores de CoMo/TNT (c) y (s) y para los catalizadores soportados en alúmina y MCM-41 preparados por co-impregnación, ya que las caracterizaciones obtenidas hasta ahora no muestran mucha diferencia. En este apartado se hará una discusión de los catalizadores de CoMo/TNT (c) y (s). El tamaño y apilamiento de los cristales de MoS_2 no presentaron gran diferencia, ambos mostraron sulfuros entre 1 y 2 pilas, con mayor porcentaje de 1 pila, la longitud de ellos fueron entre <20 y 40 Å, los sulfuros del catalizador soportado en TNT co-impregnado mostraron mayor proporción a valores menores de 20 Å. Los sulfuros del catalizador de CoMo/TNT (c) estuvieron más dispersos que en el secuencial, la fracción de molibdeno disponible fue mayor para este catalizador.

La actividad catalítica de los catalizadores analizados fue probada en reacciones de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. Para la HDS de DBT, los catalizadores preparados por impregnación secuencial en alúmina y MCM-41, obtuvieron ligeramente mayor actividad catalítica, que en co-impregnación. Las actividades catalíticas fueron iguales en el catalizador de CoMo/TNT (c) y (s) (98% a 8 horas de reacción). Para la HDS de 4,6-DMDBT, la actividad de CoMo/ γ - Al_2O_3 (c) y (s) tuvo el mismo comportamiento que en DBT; en CoMo/MCM-41 las actividades fueron parecidas en ambas impregnaciones, y en CoMo/TNT la actividad fue ligeramente mayor para el co-impregnado.



Las constantes de rapidez mostraron la misma tendencia que la actividad, tanto para DBT como para 4,6-DMDBT. De acuerdo a estos resultados, las técnicas de impregnación usadas en este trabajo no mostraron mucha diferencia en las características de los catalizadores oxidados, ni en la actividad catalítica.

En todos los casos, en la HDS del DBT se obtuvo en mayor proporción el producto BF, para 4,6-DMDBT el producto principal fue MCHT. De acuerdo a la técnica de impregnación usada, los catalizadores de CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/TNT (c) y (s) no se mostraron gran diferencia con respecto a la relación BF/CHB. Los catalizadores de CoMo/MCM-41 (c) y (s) presentaron diferente relación DSD/HID, donde el catalizador preparado por co-impregnación mostró menor hidrogenación.

7.3 Efecto del soporte

Después de analizar el efecto del método de impregnación de los catalizadores de Co-Mo y no observar diferencia en su actividad catalítica se decidió preparar los catalizadores con la técnica de co-impregnación, para poder analizar el efecto del soporte. Se sintetizaron dos catalizadores más soportados en nA y SBA-15, para comparar el efecto de la textura y estructura en la actividad catalítica, tales catalizadores fueron comparados con la alúmina convencional y el MCM-41 preparados por co-impregnación analizados anteriormente. También se analizó la dependencia de la estructura con los TNT.

El análisis químico de los catalizadores confirmó que las composiciones de los metales fueron cercanas a la composición nominal establecida, 12 y 3% en peso de MoO₃ y de CoO. Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes y catalizadores tuvieron la misma forma, característica de cada material, salvo para el catalizador de CoMo/nA. La isoterma del soporte nA presentó una pequeña señal en la presión relativa de 0.9, esta señal representa la existencia de macroporos en el material, a pesar de ello, para el catalizador de CoMo/nA, la señal de macroporos desapareció debido a que las especies de Mo y Co se depositaron sobre la superficie del material, ocasionando un taponamiento en las cavidades que se generan entre los nanobastones.

La impregnación de los metales en alúmina conllevó a una disminución tanto del área específica como en el volumen de poro, mostrando mayor porcentaje de reducción del área específica en el soporte alúmina nanoestructurada (39%). El catalizador de CoMo/MCM-41 presentó mayor porcentaje de disminución del área específica (37%), que en CoMo/SBA-15 (20%), resultado del taponamiento de los poros del MCM-41, debido que este material presenta poros más pequeños que en SBA-15. El área específica de los catalizadores de



CoMo aumenta en el mismo orden que en los soportes: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{TNT} < \text{nA} < \text{SBA-15} < \text{MCM-41}$.

El análisis de DRX a.b. para MCM-41 y SBA-15 se realizó para corroborar el ordenamiento hexagonal de los poros. Las posiciones de las señales casi no variaron con respecto a los soportes correspondiente. Sin embargo, en MCM-41 se observó un decremento en la intensidad de las reflexiones (110) y (200), que puede ser resultado del deterioro parcial de la estructura porosa hexagonal, durante la preparación de los catalizadores. Podemos afirmar que la periodicidad del arreglo de poros se conservó.

En los difractogramas de rayos X de polvos de todos de los catalizadores analizados no se observaron señales de alguna fase cristalina que corresponda a las especies depositadas de óxido de Co o Mo, sólo se observaron las señales representativas de los soportes. Esto indica que en todos los catalizadores se obtuvo buena dispersión de las especies metálicas.

En los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores de CoMo se observó una banda de absorción entre 250-400 nm, presentando de esta manera la existencia de las especies de Mo octaédrico y tetraédrico. De la misma manera, en todos los catalizadores se mostró una banda de absorción a longitudes altas, ente 550-700 nm, que de acuerdo a algunos autores, en alúmina representa las especies de CoAl_2O_4 , cuando los catalizadores están soportados en MCM-41, SBA-15 y TNT corresponden las especies de Co en fase octaédrica (Co_3O_4). Los valores de E_g obtenidos de los espectros aumentan de la siguiente forma: $\text{CoMo/MCM-41} < \text{CoMo/TNT} < \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{CoMo/SBA-15} < \text{CoMo/nA}$. Los valores más altos de E_g representan mejor dispersión de las especies de Mo^{6+} .

El termograma de TPR de los catalizadores de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó menor temperatura de reducción de Mo^{6+} octaédrico (461 °C), que usando como soporte a la alúmina nanoestructurada (499 °C). Sin embargo, este último catalizador fue el más disperso, de acuerdo a los resultados de E_g . Para los catalizadores de CoMo/MCM-41 y SBA-15 , las temperaturas de la primera etapa de reducción de Mo^{6+} octaédrico fueron muy parecidas, 515 y 496 °C, respectivamente. En el catalizador en TNT preparados la temperatura de reducción de las especies Mo octaédrico fue de 466 °C, en el termograma de este catalizador se mostró la presencia de la fase CoMoO_4 , esta especie no se observó en DRX polvos, debida a que el tamaño de esta especie fue menor a 50 Å. La temperatura de reducción de Mo^{6+} octaédrico aumentó de la siguiente manera: $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{CoMo/TNT} < \text{CoMo/SBA-15} < \text{CoMo/nA} < \text{CoMo/MCM-41}$. Los catalizadores en alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y nA) mostraron mayor cantidad de Mo^{6+} tetraédrico, en MCM-41, SBA-15 y TNT los consumos de H_2 en ambos intervalos de temperatura (200-600 °C y 600-1000 °C) fueron similares. Esto muestra que el catalizador en alúmina presenta mayor interacción metal-soporte, ya



que las especies tetraédricas que se reducen a altas temperaturas muestran interacción fuerte con el soporte.

Los catalizadores sulfurados de CoMo soportados en alúmina (γ -Al₂O₃ y nA) presentaron cristales de MoS₂ con longitudes entre 20-40 Å, formados entre 1 y 2 pilas, en CoMo/ γ -Al₂O₃, los sulfuros fueron más grandes que en el catalizador soportado en nA. En los catalizadores de CoMo/MCM-41 y CoMo/SBA-15 las partículas de MoS₂ fueron de tamaño promedio entre 24-28 Å, con apilamiento de 1 a 4 pilas, en el catalizador de CoMo/SBA-15 los cristales fueron más largos pero menos apilados que en CoMo/MCM-41. Los cristales de MoS₂ en el catalizador de CoMo/TNT fueron los más pequeños y menos apilados, con longitud promedio de 20 Å y de una pila. Con estos valores se calculó la fracción de átomos de molibdeno disponibles en la superficie catalíticamente activa (f_M), este valor aumenta de en el siguiente orden CoMo/ γ -Al₂O₃ < CoMo/SBA-15 < CoMo/MCM-41 < CoMo/nA < CoMo/TNT. De acuerdo a estos resultados, el valor de f_M aumenta en los catalizadores de CoMo soportados en materiales nanoestructurados que en el catalizador convencional, esto puede ser debido a que la morfología de los soportes, los materiales con poros en forma cilíndrica o poros formados por las aglomeraciones de las partículas se logra aumentar la dispersión de la fase activa, esta explicación se observa claramente en el catalizador de CoMo/nA, el soporte del catalizador presenta poros formados por las aglomeraciones entre las partículas alcanzando así una mejor dispersión de la fase activa. Las propiedades texturales de los soportes también están influenciadas en la dispersión de los cristales de MoS₂, por ejemplo, al aumentar el área específica y el volumen de poro se mejora la dispersión la fase activa. La fuerza de interacción metal-soporte también es un factor importante en la dispersión de la fase activa, con los resultados obtenidos de DRS y TPR se puede afirmar que en el catalizador de CoMo/TNT tiene una interacción intermedia metal-soporte, con la interacción que presenta dicho catalizador se logró obtener cristales de MoS₂ bien dispersos y con valor alto de f_M .

La actividad catalítica de los catalizadores analizados fue probada en reacciones de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. Los catalizadores de CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/nA mostraron las conversiones de DBT muy parecidos, 87 y 93% de conversión a 8 h de reacción. No obstante, en 4,6-DMDBT la conversión fue mayor con CoMo/nA (44% a 8 h de reacción). Para los catalizadores de CoMo/MCM-41 y CoMo/SBA-15 se obtuvieron conversiones muy diferentes (28 y 84% de conversión de DBT, respectivamente, y para 4,6-DMDBT fue de 16 y 59%), a esto se le puede asociar que los sulfuros de molibdeno se formaron dentro de los poros de estos materiales, el MCM-41 presenta diámetro de poro muy pequeño e impide el acceso de compuestos voluminosos, como el DBT y 4,6-DMDBT. El caso contrario, el SBA-15 presenta diámetro de poros más grandes, se facilitó el contacto de la fase activa con las moléculas de DBT y 4,6-DMDBT. En el catalizador de CoMo/TNT se obtuvo alta actividad catalítica, en la reacción de HDS de DBT y 4,6-



DMDBT las conversiones a 8 horas de reacción fueron de 98 y 86%, respectivamente. Estos resultados muestran que la morfología de los soportes, la forma y tamaño de sus poros influyen en la dispersión de la fase activa y su actividad catalítica. En el caso de los TNT, la forma nanotubular permite formar sulfuros que estén en contacto con las moléculas azufradas, mostrando menos resistencia al efecto estérico de las moléculas voluminosas [34].

Para evaluar la selectividad, se calcularon las relaciones de las rutas DSD/HID. La relación de productos del DBT (BF/CHB) aumenta en el siguiente orden: CoMo/SBA-15 < CoMo/TNT < CoMo/MCM-41 < CoMo/ γ -Al₂O₃ < CoMo/nA. Al comparar la morfología de los sulfuros con los productos obtenidos se puede concluir que la HDS del DBT por DSD se promueve con los cristales con mayor longitud y de una pila, para la HDS por la ruta de HID se requieren de cristales con mayor apilamiento y longitudes promedio de 20 Å. Los catalizadores con TNT formaron cristales muy pequeños y con una pila, lo que resultó benéfico para la HDS de ambas moléculas (HDS y 4,6-DMDBT). Para la HDS de 4,6-DMDBT, en todos los catalizadores se obtuvo como producto principal el MCHT, producto que se obtiene en la ruta de HID. El catalizador que tuvo mayor relación DMBF/MCHT fue el catalizador de CoMo/TNT, en este catalizador se fomentó la ruta de DSD, puede estar asociado a la morfología del soporte y la orientación de los cristales de MoS₂ [33, 34], donde puede ocurrir una adsorción perpendicular de la molécula 4,6-DMDBT con el sitio activo de este catalizador.

La relación de f_M aumenta de esta manera:



Como se observa, el catalizador de CoMo/MCM-41 muestra mayor f_M que en CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/SBA-15. Sin embargo, esto no concuerda con los resultados de la actividad catalítica, ya que en MCM-41 presentó menor conversión de DBT y 4,6-DMDBT que los catalizadores antes mencionados. Esto puede deberse a que los sulfuros se hayan dispersado bien en el soporte MCM-41 y el tamaño reducido de los poros no permite el acceso de las moléculas DBT y 4,6-DMDBT a los sitios activos.



Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos, mediante las técnicas de caracterización de los catalizadores de CoMo sintetizados, así como las pruebas catalíticas se pueden realizar las siguientes conclusiones:

- Los catalizadores preparados por impregnación secuencial (en dos etapas) y por co-impregnación (en una sola etapa) soportados en γ -Al₂O₃, MCM-41 y TNT permitieron dispersar adecuadamente las especies de Mo y Co oxidadas y sulfuradas. Estos catalizadores no mostraron grandes diferencias en las características texturales, DRX a.b., DRX polvos, DRS y TPR, así como en la actividad catalítica y relaciones de productos obtenidos. Dado lo anterior, se puede concluir que el método de preparación de los catalizadores por impregnación secuencial o por co-impregnación no tuvo un efecto notorio sobre el desempeño catalítico. Por esta razón, para estudiar el efecto de las características de los soportes se decidió preparar los catalizadores por co-impregnación.
- De los soportes usados, los materiales mesoestructurados (MCM-41 y SBA-15) poseen áreas específicas mucho más altas que la alúmina convencional (3-4 veces mayores). El soporte de nA también mostró área específica y volúmenes de los poros más grandes que en la alúmina convencional. Sin embargo, a diferencia de la γ -Al₂O₃, la alúmina nanoestructurada fue formada por la alúmina amorfa.
- Los soportes utilizados en el presente trabajo de tesis fueron de diferentes composiciones químicas: alúmina (γ -Al₂O₃ y nA), sílice (MCM-41 y SBA-15) y trititanato de hidrógeno (TNT). La naturaleza del soporte presentó influencia sobre las características de las especies metálicas depositadas (en ambos estados, oxidado y sulfurado). Esto se puede atribuir a diferente fuerza de interacción metal-soporte. La interacción más fuerte fue entre las especies de Mo y alúmina, la menos fuerte entre el Mo y los soportes de sílice, e intermedia para el soporte TNT. De acuerdo a esto, se obtuvo la mayor proporción de Mo en coordinación tetraédrica sobre los soportes de alúmina, especialmente en nA, y la menor sobre el SBA-15 y MCM-41.



- Los catalizadores soportados en MCM-41 y SBA-15 mostraron buenas propiedades texturales. En CoMo/MCM-41 la fracción de sulfuro de molibdeno disponible fue alta (HRTEM), esperando que tuviera mejor actividad catalítica, no obstante, los sulfuros de molibdeno se formaron dentro de los poros de este material, reduciendo el espacio para que los compuestos DBT y 4,6-DMDBT pudieran entrar, obteniendo como resultado baja actividad catalítica. En SBA-15 los sulfuros estuvieron bien dispersos, no se presentó obstrucción de los poros, mostrando alta actividad en DBT y 4,6-DMDBT debido a que los sulfuros formados estaban dispuestos para facilitar la hidrogenación de los anillos aromáticos del DBT sustituido.
- El catalizador soportado en γ -Al₂O₃ mostró menor fracción de molibdeno sulfurado disponible (f_M), que los catalizadores de CoMo soportados en MCM-41 y SBA-15. A pesar de ello, su actividad catalítica fue mayor en la reacción de HDS de DBT que en los soportes de sílice mesoestructurada. Pero para 4,6-DMDBT la actividad fue más pequeña que en CoMo/SBA-15, probablemente debido a que en dicho catalizador los sulfuros de molibdeno tuvieron mayor apilamiento, accediendo a la hidrogenación de un anillo aromático del 4,6-DMDBT, ya que los sulfuros formados fueron largos y más apilados.
- Los catalizadores de CoMo/TNT mostraron alta actividad en HDS de ambas moléculas (DBT y 4,6-DMDBT), los sulfuros mostraron buena dispersión y f_M fue mayor que en todos los catalizadores analizados. Los sulfuros fueron pequeños y compuestos de una sola pila. La fase activa quedó posicionada de tal manera que las moléculas voluminosas tuvieran contacto con ella, mostrando la actividad catalítica alta en la reacción de HDS de moléculas sulfuradas voluminosas.
- En todos los catalizadores, la HDS del DBT tuvo lugar principalmente por la ruta de desulfuración directa (DSD), obteniéndose altas cantidades del producto BF, mientras que para la HDS de 4,6-DMDBT la ruta predominante fue la de hidrogenación (HID), con mayor formación del producto MCHT.
- Finalmente, cabe mencionar que para ambas reacciones no se observó una tendencia clara entre la fracción de MoS₂ disponible en la superficie (f_M) y la actividad catalítica. Esto puede deberse al efecto de la morfología del soporte nanoestructurado, por ejemplo, el soporte MCM-41 no permite que las moléculas del reactivo estén en contacto con la fase activa. Se puede concluir que las características de los soportes nanoestructurados pueden producir en la catálisis heterogénea efectos adicionales, que no se han observado anteriormente con los soportes convencionales.



Bibliografía

- [1] A. Stanislaus, A. Marafi, and M. S. Rana, “Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production,” *Catal. Today*, vol. 153, no. 1–2, pp. 1–68, 2010.
- [2] V. Chandra Srivastava, “An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels,” *RSC Adv.*, vol. 2, p. 759, 2012.
- [3] J. G. Speight and B. Özüm, *Petroleum refining processes*, 1° edición. Nueva York, 2002.
- [4] “API.” [Online]. Available: <http://www.api.org/>.
- [5] PEMEX, “Anuario Estadístico,” 2014.
- [6] “DOF - Diario Oficial de la Federación,” 2015. [Online]. Available: <http://dof.gob.mx>.
- [7] H. Topsøe, B. S. Clausen, and F. E. Massoth, *Catalysis: Science and Technology*, vol. 11. Springer Berlin Heidelberg, 1996.
- [8] “Instituto Mexicano del Petróleo,” 2011. [Online]. Available: <http://www.imp.mx/petroleo/p1-diagserv.php>.
- [9] C. Song, “An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel,” *Catal. Today*, vol. 86, no. 1–4, pp. 211–263, 2003.
- [10] M. Houalla, D. H. Broderick, A. V. Sapre, N. K. Nag, V. H. . de Beer, B. C. Gates, and H. Kwart, “Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co-Mo/ γ -Al₂O₃,” *J. Catal.*, no. 61, pp. 523–257, 1980.
- [11] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, and H. Topsøe, “Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 189, pp. 205–215, 1999.
- [12] R. Shafi and G. J. Hutchings, “Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview,” *Catal. Today*, vol. 59, no. 3, pp. 423–442, 2000.
- [13] C. Song and X. Ma, “New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 41, no. 1–2, pp. 207–238, 2003.



- [14] B. C. Gates and H. Topsøe, "Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methylthiophene and 4,6-dimethylthiophene," *Polyhedron*, vol. 16, no. 18, pp. 3213–3217, 1997.
- [15] T. Kabe, A. Ishihara, and Q. Zhang, "Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of thiophene, 4-methylthiophene and 4,6-dimethylthiophene," *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 97, no. 1, pp. 1–9, 1993.
- [16] O. Y. Gutiérrez Tinoco, "Efecto del Soporte en las características y actividad del catalizador (Ni)Mo/ZrO₂-SBA-15 en HDS profunda," Universidad Nacional Autónoma de México, 2009.
- [17] H. Yang, C. Fairbridge, and Z. Ring, "Adsorption of thiophene derivatives over a MoS₂ nanocluster—a density functional theory study of structure-reactivity relations," *Energy & Fuels*, vol. 17, no. 2, pp. 387–398, 2003.
- [18] F. Bataille, J.-L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, and S. Kasztelan, "Alkylthiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism," *J. Catal.*, vol. 191, no. 2, pp. 409–422, 2000.
- [19] P. Michaud, J. Lemberon, and G. Pérot, "Hydrodesulfurization of thiophene and 4,6-dimethylthiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 169, no. 2, pp. 343–353, 1998.
- [20] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, and J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*. 2010.
- [21] J. Grimblot, "Genesis, architecture and nature of sites of Co(Ni)-MoS₂ supported hydroprocessing catalysts," *Catal. Today*, vol. 41, pp. 111–128, 1998.
- [22] M. Daage and R. R. Chianelli, "Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The 'Rim-Edge' Model," *Journal of Catalysis*, vol. 149, no. 2, pp. 414–427, 1994.
- [23] R. R. Chianelli, G. Berhault, and B. Torres, "Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application," *Catal. Today*, vol. 147, no. 3–4, pp. 275–286, 2009.
- [24] G. C. A. Schuit and B. C. Gates, "Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization," *AIChE J.*, vol. 19, no. 3, pp. 417–438, 1973.
- [25] R. J. H. Voorhoeve and J. C. M. Stuijver, "The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts," *J. Catal.*, vol. 23, no. 2, pp. 243–252, 1971.
- [26] G. Hagenbach, P. Courty, and B. Delmon, "Physicochemical Investigations and



- Catalytic Activity Measurements on Crystallized Molybdenum Sulfide-Cobalt Mixed Catalysts,” *J. Catal.*, vol. 31, pp. 264–273, 1973.
- [27] H. Topsøe, “The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 322, pp. 3–8, 2007.
- [28] A. S. Walton, J. V. Lauritsen, H. Topsøe, and F. Besenbacher, “MoS₂ nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy,” *J. Catal.*, vol. 308, pp. 306–318, 2013.
- [29] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, and H. Topsøe, “A density functional study of the chemical differences between Type I and Type II MoS₂-Based structures in hydrotreating catalysts,” *J. Phys. Chem. B*, no. 109, pp. 2245–2253, 2005.
- [30] S. Eijsbouts, L. C. A. Van Den Oetelaar, and R. R. Van Puijenbroek, “MoS₂ morphology and promoter segregation in commercial Type 2 Ni–Mo/Al₂O₃ and Co–Mo/Al₂O₃ hydroprocessing catalysts,” *J. Catal.*, vol. 229, pp. 352–364, 2005.
- [31] Y. Okamoto, K. Hioka, K. Arakawa, T. Fujikawa, T. Ebihara, and T. Kubota, “Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO₂ supported Co–Mo sulfide catalysts: Local structure and intrinsic activity of the active sites,” *J. Catal.*, vol. 268, no. 1, pp. 49–59, 2009.
- [32] J. K. Nørskov, B. S. Clausen, and H. Topsøe, “Understanding the trends in the hydrodesulfurization activity of the transition metal sulfides,” *Catal. Letters*, vol. 13, pp. 1–8, 1992.
- [33] S. Harris and R. R. Chianelli, “Catalysis by Transition Metal Sulfides : A Theoretical Experimental Study of the Relation between the Synergic and the Binary Transition Metal Sulfides Systems,” *J. Catal.*, vol. 1, no. 98, pp. 17–31, 1986.
- [34] H. Shimada, “Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance,” *Catal. Today*, vol. 86, pp. 17–29, 2003.
- [35] Y. Sakashita, Y. Araki, K. Honna, and H. Shimada, “Orientation and morphology of molybdenum sulfide catalysts supported on titania particles, observed by using high-resolution electron microscopy,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 197, pp. 247–253, 2000.
- [36] G. Berhault, M. Perez De la Rosa, A. Mehta, M. J. Yácaman, and R. R. Chianelli, “The single-layered morphology of supported MoS₂-based catalysts-The role of the cobalt promoter and its effects in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 345, pp. 80–88, 2008.
- [37] M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick, and B. C. Gates, “Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO–MoO₃ γ-Al₂O₃: The reaction network,” *AIChE J.*, vol. 24, no. 6, pp. 1015–1021, 1978.



- [38] C. Kwak, M. Young Kim, K. Choi, and S. Heup Moon, "Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 185, no. 1, pp. 19–27, 1999.
- [39] L. Lizama and T. Klimova, "Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 82, no. 3–4, pp. 139–150, 2008.
- [40] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, and J. L. Dubois, "Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co–Mo–P coimpregnation," *Catal. Today*, vol. 45, no. 1–4, pp. 277–283, 1998.
- [41] W. Ninomiya, M. Sadakane, S. Matsuoka, H. Nakamura, H. Naitou, and W. Ueda, "An efficient synthesis of α -acyloxyacrylate esters as candidate monomers for bio-based polymers by heteropolyacid-catalyzed acylation of pyruvate esters," *Green Chem.*, no. 11, pp. 1666–1674, 2009.
- [42] I. V. Kozhevnikov, "Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 171–198, 1998.
- [43] Y. R. Guo, Q. J. Pan, Y. De Wei, Z. H. Li, and X. Li, "Theoretical studies on the electronic and spectroscopic properties of Keggin-structure polyoxometalates α/β -[XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻ (X=Si, P; M=Mo, W)," *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 676, no. 1–3, pp. 55–64, 2004.
- [44] D. S. Kim, Y. Kurusu, I. E. Wachs, F. D. Hardcastle, and K. Segawa, "Physicochemical properties of MoO₃-TiO₂ prepared by an equilibrium adsorption method," *J. Catal.*, vol. 120, pp. 325–336, 1989.
- [45] B. Shen, H. Li, W. Zhang, Y. Zhao, Z. Zhang, X. Wang, and S. Shen, "A novel composite support for hydrotreating catalyst aimed at ultra-clean fuels," *Catal. Today*, vol. 106, no. 1–4, pp. 206–210, 2005.
- [46] T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, and M. Takahashi, "Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders," vol. 9, pp. 23–31, 2009.
- [47] H. Topsøe and B. S. Clausen, "Importance of Co-Mo-S Type structures in hydrodesulfurization," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 26, no. 3–4, pp. 395–420, 1984.
- [48] J. N. D. De León, V. Petranovskii, J. A. De Los Reyes, G. Alonso-Nuñez, T. A. Zepeda, S. Fuentes, and J. L. García-Fierro, "One dimensional (1D) γ -alumina nanorod linked networks: Synthesis, characterization and application," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 472, pp. 1–10, 2014.



- [49] J. N. Díaz De León, T. A. Zepeda, G. Alonso-Nuñez, D. H. Galván, B. Pawelec, and S. Fuentes, "Insight of 1D γ -Al₂O₃ nanorods decoration by NiWS nanoslabs in ultra-deep hydrodesulfurization catalyst," *J. Catal.*, vol. 321, pp. 51–61, 2015.
- [50] P. Cartes and J. C. Pereira, "Emulsions as templates agents using in elaboration of porous materials on de," *Rev. Ing.*, vol. 23, no. 3, pp. 308–318, 2016.
- [51] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *Nature*, vol. 359, pp. 710–712, 1992.
- [52] L. T. Gibson, "Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 5163–5172, 2014.
- [53] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka, "Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures," *Science (80-.)*, vol. 261, no. 5126, pp. 1299–1303, 1993.
- [54] G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka, "Molecular and atomic arrays in nano- and mesoporous materials synthesis," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 240, no. 1, pp. 187–200, 1994.
- [55] D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, and S. Kaliaguine, "Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 253, no. 2, pp. 545–602, 2003.
- [56] A. Taguchi and F. Schüth, "Ordered mesoporous materials in catalysis," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 77, no. 1, pp. 1–45, 2005.
- [57] J. Ramirez, R. Contreras, P. Castillo, T. Klimova, R. Zárate, and R. Luna, "Characterization and catalytic activity of CoMo HDS catalysts supported on alumina-MCM-41," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 197, pp. 69–78, 2000.
- [58] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, 1998.
- [59] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves," *Science (80-.)*, vol. 267, no. 5199, pp. 865–867, 1995.
- [60] K. Cassiers, P. Van Der Voort, and E. F. Vansant, "Synthesis of stable and directly usable hexagonal mesoporous silica by efficient amine extraction in acidified water," *Chem. Commun.*, no. 24, pp. 2489–2490, 2000.
- [61] N. P. E. Barry, A. Pitto-Barry, A. M. Sanchez, A. P. Dove, R. J. Procter, J. J.



- Soldevila-Barreda, N. Kirby, I. Hands-Portman, C. J. Smith, R. K. O'Reilly, R. Beanland, and P. J. Sadler, "Fabrication of crystals from single metal atoms," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 3851, pp. 1–8, 2014.
- [62] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, and G. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores," *Science (80-.)*, vol. 279, pp. 548–552, 1998.
- [63] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, and F. Fajula, "Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis," *New J. Chem.*, vol. 27, no. 1, pp. 73–79, 2003.
- [64] J. Ramírez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breysse, and M. Lacroix, "Hydrodesulfurization Activity and Characterization of Sulfided Molybdenum and Cobalt Molybdenum Catalysts - Comparison of Alumina-supported, Silica Alumina-supported and Titania-supported Catalysts," *Appl. Catal.*, vol. 52, no. 3, pp. 211–224, 1989.
- [65] K. Y. S. Ng and E. Gulari, "Molybdena on titania. II. Thiophene hydrodesulfurization activity and selectivity," *J. Catal.*, vol. 95, no. 1, pp. 33–40, 1985.
- [66] S. K. Maity, M. S. Rana, S. K. Bej, J. Ancheyta-Juárez, G. Murali Dhar, and T. S. R. Prasada Rao, "Studies on physico-chemical characterization and catalysis on high surface area titania supported molybdenum hydrotreating catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 205, no. 1–2, pp. 215–225, 2001.
- [67] K. Sewada, T. Soeya, and D. S. KIM, "Supported molybdena catalysts: characterization of oxidized, reduced, and sulfided MoO_3 prepared by an adsorption method," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 15, no. 2, pp. 129–151, 1991.
- [68] Z. B. Wei, W. Yan, H. Zhang, T. Ren, Q. Xin, and Z. Li, "Hydrodesulfurization activity of $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 167, no. 1, pp. 39–48, 1998.
- [69] S. Yoshinaka and K. Segawa, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over molybdenum catalyst supported on $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$," *Catal. Today*, vol. 45, no. 1, pp. 293–298, 1998.
- [70] J. A. Mendoza-Nieto, I. Puente-Lee, C. Salcedo-Luna, and T. Klimova, "Effect of titania grafting on behavior of NiMo hydrodesulfurization catalysts supported on different types of silica," *Fuel*, vol. 100, pp. 100–109, 2012.
- [71] T. A. Zepeda, "Comparison and performance of different sulphided Ti-loaded mesostructured silica-supported CoMo catalysts in deep HDS," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 347, no. 2, pp. 148–161, 2008.



- [72] J. C. Morales-Ortuño and T. E. Klimova, "Development of new hydrodesulfurization NiMo catalysts supported on Al₂O₃-TiSBA-15 hybrid materials," *Fuel*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.007>, 2017.
- [73] J. Escobar, J. A. Toledo, M. A. Cortés, M. L. Mosqueira, V. Pérez, G. Ferrat, E. López-Salinas, and E. Torres-García, "Highly active sulfided CoMo catalyst on nano-structured TiO₂," *Catal. Today*, vol. 106, no. 1–4, pp. 222–226, 2005.
- [74] R. A. Ortega-Domínguez, J. A. Mendoza-Nieto, P. Hernández-Hipólito, F. Garrido-Sánchez, J. Escobar-Aguilar, S. A. I. Barri, D. Chadwick, and T. E. Klimova, "Influence of Na content on behavior of NiMo catalysts supported on titania nanotubes in hydrodesulfurization," *J. Catal.*, vol. 329, pp. 457–470, 2015.
- [75] J. C. Morales-Ortuño, R. A. Ortega-Domínguez, P. Hernández-Hipólito, X. Bokhimi, and T. E. Klimova, "HDS performance of NiMo catalysts supported on nanostructured materials containing titania," *Catal. Today*, vol. 271, pp. 127–139, 2016.
- [76] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Formation of Titanium Oxide Nanotube," *Langmuir*, vol. 14, no. 12, pp. 3160–3163, 1998.
- [77] T. Kasuga, M. Hiramatsu, a Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing," *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 15, pp. 1307–1311, 1999.
- [78] D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin, and F. C. Walsh, "The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 22, pp. 3370–3377, 2004.
- [79] M. A. Cortés-Jacome, J. A. Toledo-Antonio, C. Angeles-Chávez, E. López-Salinas, G. Ferrat, J. Escobar, and J. A. Montoya De La Fuente, "Role of the residual Na⁺ ions on the dispersion of WO_x species on titania nanotubes by in situ thermo-Raman study," *Catal. Today*, vol. 155, no. 3–4, pp. 241–246, 2010.
- [80] L. Torrente-Murciano, A. A. Lapkin, and D. Chadwick, "Synthesis of high aspect ratio titanate nanotubes," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 31, pp. 6484–6489, 2010.
- [81] W. Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, Q. Wang, and E. C. Dickey, "A study on the growth and structure of titania nanotubes," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 2, pp. 417–422, 2004.
- [82] K. Bourikas, C. Kordulis, and A. Lycourghiotis, "The Role of the Liquid-Solid Interface in the Preparation of Supported Catalysts," *Catal. Rev.*, vol. 48, no. 4, pp. 363–444, 2006.
- [83] F. J. Méndez, E. Bastardo-González, P. Betancourt, L. Paiva, and J. L. Brito, "NiMo/MCM-41 catalysts for the hydrotreatment of polychlorinated biphenyls,"



- Catal. Letters*, vol. 143, no. 1, pp. 93–100, 2013.
- [84] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturini, “Surface area and pore texture of catalysts,” *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 207–219, 1998.
- [85] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. a. W. Haul, L. Moscou, R. a. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniewska, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [86] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 1, pp. 309–319, 1938.
- [87] E. J. . Hensen, P. . Kooyman, Y. van der Meer, A. . van der Kraan, V. H. . de Beer, J. A. . van Veen, and R. . van Santen, “The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS₂ Particles,” *J. Catal.*, vol. 199, no. 2, pp. 224–235, Apr. 2001.
- [88] R. L. Snyder, “X-ray diffraction,” *Mater. Sci. Technol.*, pp. 250–355.
- [89] V. B. Fenelonov, V. N. Romannikov, and A. Y. Derevyankin, “Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 57–72, 1999.
- [90] R. S. Weber, “Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides,” *Journal of Catalysis*, vol. 151, no. 2. pp. 470–474, 1995.
- [91] D. A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, T. Klimova, J. Escobar-Aguilar, E. Rodríguez-Castellón, J. A. Cecilia, and C. Morales-Ramírez, “Catalytic performance of CoMo/Al₂O₃-MgO-Li(x) formulations in DBT hydrodesulfurization,” *Catal. Today*, vol. 271, pp. 35–44, 2016.
- [92] B. Pawelec, T. Halachev, A. Olivas, and T. A. Zepeda, “Impact of preparation method and support modification on the activity of mesoporous hydrotreating CoMo catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 348, no. 1, pp. 30–41, 2008.
- [93] M. De Boer, E. P. F. M. Koch, R. J. Blaauw, E. R. Stobbe, A. N. J. M. Hoffmann, L. A. Boot, A. J. van Dillen, and J. W. Geus, “The cobalt-molybdenum interaction in CoMo/SiO₂ catalysts: A CO-oxidation study,” *Solid State Ionics*, vol. 63–65, pp. 736–742, 1993.



Anexo A

Cálculo para impregnación incipiente de MoO_3 y CoO .

La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo mediante la impregnación incipiente secuencial y por co-impregnación de las disoluciones de las sales precursoras en un gramo de soporte, en la Tabla 5-1 se muestran los volúmenes de impregnación. Se prepararon catalizadores con una composición nominal de:

$$\begin{array}{l} 12\% \text{ en peso de } \text{MoO}_3 \\ 3\% \text{ en peso } \text{CoO} \end{array}$$

Para preparar 1 g de catalizador se utilizó la siguiente ecuación:

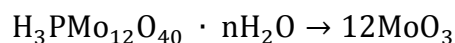
$$1 \text{ g}_{\text{catalizador}} = 0.85 \text{ g}_{\text{soporte}} + 0.12 \text{ g}_{\text{MoO}_3} + 0.03 \text{ g}_{\text{CoO}}$$

A partir de la ecuación anterior se realizaron los cálculos para la preparación de los catalizadores de CoMo en 1 g de soporte:

$$X \text{ g}_{\text{MoO}_3} = \left(\frac{1 \text{ g}_{\text{soporte}}}{0.85 \text{ g}_{\text{soporte}}} \right) (0.12 \text{ g}_{\text{MoO}_3}) = 0.1412 \text{ g}_{\text{MoO}_3}$$

$$X \text{ g}_{\text{CoO}} = \left(\frac{1 \text{ g}_{\text{soporte}}}{0.85 \text{ g}_{\text{soporte}}} \right) (0.03 \text{ g}_{\text{CoO}}) = 0.0353 \text{ g}_{\text{CoO}}$$

Como precursor de MoO_3 se empleó el ácido fosfomolibdico (HPA) con pureza del 90%, la reacción correspondiente se muestra a continuación:



$$X_{g_{HPA}} = \left(\frac{0.1412 \text{ g}_{\text{MoO}_3}}{1 \text{ g}_{\text{soporte}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g}_{\text{MoO}_3}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HPA}}{12 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{1825.24 \text{ g}_{\text{HPA}}}{1 \text{ mol HPA}} \right)$$

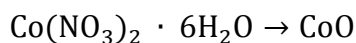
$$X_{g_{HPA}} = 0.1492 \text{ g}_{\text{HPA}}$$

Pureza 90% $X_{g_{HPA}} = 0.1656 \text{ g}_{\text{HPA}}$

Se necesita 0.1656 g de HPA para 1 g de soporte, se preparó 5 mL de disolución de ácido fosfomolibdico, los cálculos se realizaron de acuerdo al volumen de impregnación de los soportes. Por ejemplo, el soporte TNT tiene un volumen de impregnación de 1.3 mL/g, para preparar la disolución se realizó el siguiente cálculo:

$$(5 \text{ mL}) \left(\frac{0.1656 \text{ g}_{\text{HPA}}}{1.3 \text{ mL}} \right) = 0.6369 \text{ g}_{\text{HPA}}$$

Una vez impregnado y calcinado el catalizador Mo/TNT se incorpora el promotor, el procedimiento anterior se repite. Se utilizó nitrato de cobalto como precursor de CoO, de acuerdo a la siguiente reacción química:



$$X_{g_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}} = \left(\frac{0.0353 \text{ g}_{\text{CoO}}}{1 \text{ g}_{\text{soporte}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol CoO}}{74.96 \text{ g}_{\text{CoO}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2} \right) \left(\frac{291.03 \text{ g}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}}{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2} \right)$$

$$X_{g_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}} = 0.1370 \text{ g}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$$

Para 1 g de catalizador de Mo se necesita 0.1370 g de nitrato de cobalto, se preparó 5 mL de disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en agua. Como ejemplo el volumen de impregnación del catalizador de Mo/TNT es de 1.2 mL, la cantidad necesaria de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ fue de:

$$(5 \text{ mL}) \left(\frac{0.1370 \text{ g}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}}{1.2 \text{ mL}} \right) = 0.5708 \text{ g}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$$

Se impregnó la disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y se calcinó, el producto obtenido es Co-Mo/TNT. El procedimiento anterior fue para la preparación del catalizador por impregnación secuencial. En la co-impregnación se realizó una sola impregnación de la disolución de HPA y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, los cálculos utilizados fueron los mismos salvo para el cálculo de la preparación de la disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, el volumen de impregnación ocupado fue del soporte.



Anexo B

1. Tarjeta JCPDS 029-0063 que corresponde a la alumina en su fase gamma.

00-029-0063

Mar 22, 2017 11:50 AM (5HB8C5J)

Status Primary QM: Blank Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Al₂O₃
 Empirical Formula: Al₂O₃ Weight %: Al52.93 O47.07 Atomic %: Al40.00 O60.00
 Compound Name: Aluminum Oxide Common Name: γ -Al₂O₃

Radiation: CuK α λ : 1.5418 Å

SYS: Cubic SPGR: Fd-3m (227)

Author's Cell [AuthCell a: 7.924 Å AuthCell Vol: 497.55 Å³ AuthCell Z: 10.90 AuthCell MolVol: 45.65]Density [Dcalc: 3.709 g/cm³] SS/FOM: F(7) = 8.4(0.092, 9)

Temp: 298.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: Fd-3m (227) Molecular Weight: 101.96

Crystal Data [XtlCell a: 7.924 Å XtlCell b: 7.924 Å XtlCell c: 7.924 Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00°XtlCell γ : 90.00° XtlCell Vol: 497.55 Å³ XtlCell Z: 10.90]

Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]

Reduced Cell [RedCell a: 5.603 Å RedCell b: 5.603 Å RedCell c: 5.603 Å RedCell α : 60.00°RedCell β : 60.00° RedCell γ : 60.00° RedCell Vol: 124.39 Å³]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-007-2615 Origin: O1

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	13	-x,y,-z	25	-x+1/4,-y+1/4,-z+1/4	37	-x+1/4,-z+1/4,-y+1/4
2	z,x,y	14	-z,x,-y	26	-z+1/4,-x+1/4,-y+1/4	38	-y+1/4,-x+1/4,-z+1/4
3	y,z,x	15	-y,z,-x	27	-y+1/4,-z+1/4,-x+1/4	39	-z+1/4,-y+1/4,-x+1/4
4	x,z,y	16	-x,z,-y	28	-x+1/4,y+1/4,z+1/4	40	-x+1/4,z+1/4,y+1/4
5	y,x,z	17	-y,x,-z	29	-z+1/4,x+1/4,y+1/4	41	-y+1/4,x+1/4,z+1/4
6	z,y,x	18	-z,y,-x	30	-y+1/4,z+1/4,x+1/4	42	-z+1/4,y+1/4,x+1/4
7	x,-y,-z	19	-x,-y,-z	31	x+1/4,-y+1/4,z+1/4	43	x+1/4,-z+1/4,y+1/4
8	z,-x,-y	20	-z,-x,-y	32	z+1/4,-x+1/4,y+1/4	44	y+1/4,-x+1/4,z+1/4
9	y,-z,-x	21	-y,-z,-x	33	y+1/4,-z+1/4,x+1/4	45	z+1/4,-y+1/4,x+1/4
10	x,-z,-y	22	-x,-z,-y	34	x+1/4,y+1/4,-z+1/4	46	x+1/4,z+1/4,-y+1/4
11	y,-x,-z	23	-y,-x,-z	35	z+1/4,x+1/4,-y+1/4	47	y+1/4,x+1/4,-z+1/4
12	z,-y,-x	24	-z,-y,-x	36	y+1/4,z+1/4,-x+1/4	48	z+1/4,y+1/4,-x+1/4

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
O	1	32e	.3m	0.37	0.37	0.37	1.0		13-d
Al	2	8a	-43m	0.25	0.25	0.25	0.503		14-b
Al	3	48f	2.mm	0.25	0.0	0.0	0.083		13-d
Al	4	16d	-.3m	0.625	0.625	0.625	0.564		12-b
Al	5	16c	-.3m	0.125	0.125	0.125	0.27		14-b

Subfile(s): Cement and Hydration Product, Common Phase, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Pharmaceutical (Excipient), Superconducting Material (Superconductor Reaction Product)

Prototype Structure [Formula Order]: Mg Al₂O₄ Prototype Structure [Alpha Order]: Al₂MgO₄

Pearson Symbol: cF54.50

Cross-Ref PDF #'s: 04-003-3818 (Alternate), 04-007-2478 (Primary), 04-007-2479 (Primary), 04-007-2615 (Primary), 04-007-2867 (Alternate)

Entry Date: 09/01/1979

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Rooksby. X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay 264 (1951).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.

Database Comments: Footnotes for D-spacings and Intensities: 1 Revised from 4.33. Warning: Lines with abs(delta 2Theta)>0.2 DEG. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (7) - Al₂O₃ - 00-029-0063 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056 Å

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
19.5803	4.530000	35	1	1	1	1	39.4909	2.280000	40	2	2	2		66.7615	1.400000	100	4	4	0	
31.9359	2.800000	45	2	2	0		45.7884	1.960000	80	4	0	0								
37.6033	2.390000	65	3	1	1		60.4572	1.530000	10	5	1	1								



2. Tarjeta JCPDS 047-0561 que corresponde a la especie de trititanato de hidrógeno.

00-047-0561

Jun 1, 2017 12:55 PM (5HB8C5J)

Status Primary QM: Indexed Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: H2 Ti3 O7
 Empirical Formula: H2 O7 Ti3 Weight %: H0.78 O43.47 Ti55.75 Atomic %: H16.67 O58.33 Ti25.00
 Compound Name: Hydrogen Titanium Oxide

Radiation: CuK α λ : 1.5418 Å Filter: Graph Mono d-Spacing: Diff. Intensity: Diffractometer

SYS: Monoclinic SPGR: C2/m (12)
 Author's Cell [AuthCell a: 16.023(2) Å AuthCell b: 3.749(1) Å AuthCell c: 9.191(1) Å AuthCell β : 101.45(1)°
 AuthCell Vol: 541.12 Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 135.28]
 Author's Cell Axial Ratio [c/a: 0.574 a/b: 4.274 c/b: 2.452] Density [Dcalc: 3.163 g/cm³]
 SS/FOM: F(2 θ) = 11.9(0.038, 57) Temp: 298.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: C2/m (12) Molecular Weight: 257.71
 Crystal Data [XtlCell a: 16.023 Å XtlCell b: 3.749 Å XtlCell c: 9.191 Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 101.45°
 XtlCell γ : 90.00° XtlCell Vol: 541.12 Å³ XtlCell Z: 4.00]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.574 a/b: 4.274 c/b: 2.452]
 Reduced Cell [RedCell a: 3.749 Å RedCell b: 8.228 Å RedCell c: 9.191 Å RedCell α : 101.14°
 RedCell β : 90.00° RedCell γ : 103.17° RedCell Vol: 270.56 Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfile(s): Inorganic Pearson Symbol: mC48.00 Pearson Symbol w/o H: mC40
 Cross-Ref PDF #'s: 00-041-0192 (Deleted) Entry Date: 09/01/1997

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Feist, T., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, PA, USA. Dissertation (1991).
Unit Cell		Feist, T., Davies, P. J. Solid State Chem. 101, 275 (1992).

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-041-0192. Sample Preparation: Prepared by solid-state reaction.
 Warning: Lines with abs(delta 2Theta)>0.06 DEG. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (2 θ) - H2 Ti3 O7 - 00-047-0561 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056 Å

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
9.8086	9.010000	7	0	0	1		26.4258	3.370000	4	4	0	1		39.6722	2.270000	2m	1	1	3	
11.2337	7.870000	100	2	0	0		26.9137	3.310000	3	4	0	-2		39.6722	2.270000	m	5	1	-2	
13.3841	6.610000	4	2	0	-1		29.2570	3.050000	7	3	1	0		40.0398	2.250000	4	0	0	4	
16.3713	5.410000	48	2	0	1		29.7558	3.000000	40	0	0	3		40.9902	2.200000	3	6	0	-3	
19.6679	4.510000	7	0	0	2		32.0535	2.790000	5	3	1	1		43.9154	2.060000	24	2	0	4	
20.6874	4.290000	1	2	0	-2		33.5357	2.670000	3	3	1	-2		46.5339	1.950000	8m	1	1	-4	
22.6063	3.930000	3	4	0	0		33.9282	2.640000	9	2	0	3		46.5339	1.950000	m	7	1	-1	
24.3661	3.650000	25	1	1	0		36.0401	2.490000	19	6	0	-2		48.3749	1.880000	11m	0	2	0	
24.6403	3.610000	10	2	0	2		37.6033	2.390000	4	6	0	1		48.3749	1.880000	m	1	1	4	
25.9554	3.430000	2	1	1	-1		37.9327	2.370000	4	1	1	-3								



Anexo C

Cálculo de energía de borde de absorción (E_g)

A partir de los espectros de reflectancia difusa de UV-Vis obtenidos (Figura A-1 a) se calculó el valor de energía de borde (E_g), el espectro se transformó en un gráfico que relaciona la energía de borde (E_g) en función del cuadrado del producto de $F(R)$, la constante de Planck y la frecuencia, como se muestra en la Figura A-1 (b). En esta figura se trazó una línea recta, el valor donde la recta cruza con el eje de las abscisas, es decir $(F(R) h\nu)^2=0$, es el valor correspondiente a la energía de borde. Los cálculos se realizaron de acuerdo a la ecuación 5-16. Este procedimiento se realizó para los catalizadores y soportes preparados en este trabajo.

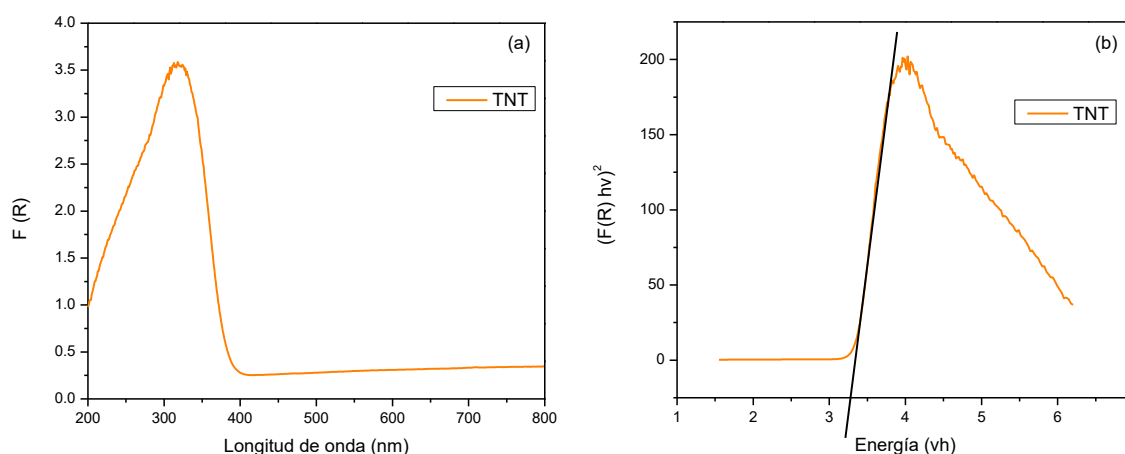


Figura A-1. (a) Espectro de DRS del soporte TNT y (b) gráfica E_g vs $(F(R)h\nu)^2$.

Anexo D

Cálculo del consumo de hidrógeno

Para el cálculo del consumo de hidrógeno se considera la composición nominal de los catalizadores (12% MoO_3 y 3% CoO), los cálculos de la cantidad estequiométrica de hidrógeno necesaria para reducir las especies metálicas son los siguientes:

$$(0.12 \text{ g}) \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g}_{\text{MoO}_3}} \right) = 8.33 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2$$



$$(8.33 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2) \left(\frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

$$(0.03 \text{ g}) \left(\frac{1 \text{ mol CoO}}{74.96 \text{ g}_{\text{CoO}}} \right) = 4.00 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

$$(4.00 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol CoO}} \right) = 4.00 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

El consumo total de hidrógeno teórico es:

$$(2.9 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2) \left(\frac{22400 \text{ mL H}_2}{1 \text{ mol H}_2} \right) = 64.96 \text{ mL H}_2$$

Para calcular el consumo de hidrógeno experimental se integró el área bajo la curva con el programa del equipo AutoChem II, en la Figura A-2 se muestra un ejemplo, el cálculo del área bajo la curva se lleva a cabo en dos pasos: 200-600 °C y de 600-1000 °C.

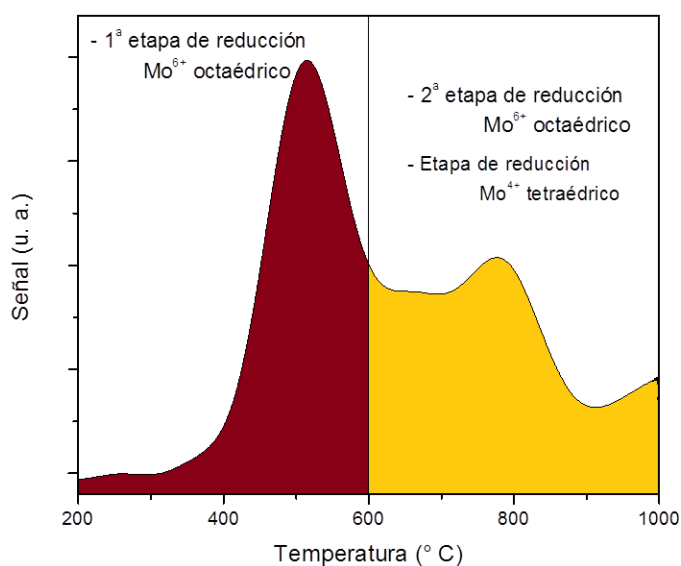


Figura A-2. Termograma de reducción de un catalizador.

Finalmente, se calcula el grado de reducción (α) usando la ecuación 5-17. Este procedimiento se realizó para todos los catalizadores de CoMo y para el soporte TNT, material que presentó perfil de reducción a temperatura programada.

