



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DEL EFECTO DEL SOPORTE EN LA
MAGNITUD DE LA PROMOCIÓN EN CATALIZADORES CoMo PARA
HIDRODESULFURACIÓN”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA



JOSÉ MARÍA VELASCO DEL HOYO

Ciudad de México
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 esta 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: Perla Yolanda Castillo Villalón

VOCAL: Rodolfo Ruiz Trejo

SECRETARIO: Aida Gutiérrez Alejandre

1er. SUPLENTE: Ileana Rodríguez Castañeda

2do SUPLENTE: Héctor Javier Martínez Grimaldo

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Unidad de investigación en catálisis UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Edificio E, Laboratorio 225, Ciudad Universitaria, UNAM.

Asesor del tema:

Dra. Perla Yolanda Castillo Villalón

Sustentante:

Velasco del Hoyo José María

Agradecimientos

Se agradece profundamente el apoyo financiero DGAPA-UNAM (PAPIIT-I-113015). A la doctora Perla Castillo Villalón por su invaluable guía en la realización de este trabajo. A la doctora Aida Gutiérrez y al doctor Rogelio Cuevas por la ayuda en los experimentos de sulfuración y reacción y a los profesores y compañeros del UNICAT.

Índice

1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Hidrotratamiento.....	3
1.3 Hidrodesulfuración.....	5
1.4 Ruta de reacción.....	5
1.5 Catalizadores de hidrodesulfuración.....	6
1.5.1 Soporte.....	6
1.5.2 Alúmina	7
1.5.3 Sílice.....	8
1.5.4 Titania	8
1.5.5 Soportes Compuestos (Sílice-Alúmina)	9
1.6 Fase activa	10
1.7 Promotor	11
1.8 Modelo Co-Mo-S.....	12
1.9 Geometría local del cobalto en catalizadores Co-Mo-S.....	13
1.10 Sitios activos.....	14
1.11 Magnitud de la promoción.....	15
Hipótesis.....	15
Objetivo general.....	15
Objetivos particulares	16
2. Desarrollo experimental.....	16
2.1 Preparación del catalizador.....	16
2.2 Acondicionamiento del soporte.....	17
2.3 Preparación del catalizador de Mo no promovidos.....	17
2.4 Preparación de catalizadores de Mo promovidos con Co.	19

2.5 Catalizadores a utilizar	19
2.6 Pruebas de actividad catalítica	20
2.6.1 Acondicionamiento del catalizador.....	20
2.6.2 Activación del catalizador.....	20
2.6.3 Reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).....	21
2.6.4 Resultados de los análisis en el cromatógrafo	22
2.7 Espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa (DRS UV-Vis-NIR) para sólidos.....	22
3. Resultados y discusión.	26
3.1 Reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT).....	26
3.1.1 Actividad en catalizadores no promovidos.	27
3.1.2 Efecto del soporte en la selectividad de la reacción de HDS de DBT.	28
3.1.3 Selectividad de catalizadores no promovidos a la ruta de DDS.	32
3.1.4 Estudio del efecto de la adición de cobalto a la actividad de los catalizadores no promovidos.	33
3.1.5 Actividad en catalizadores promovidos con cobalto.....	33
3.1.6 Efecto del soporte en la selectividad de la reacción de HDS de DBT para catalizadores promovidos.	36
3.1.7 Selectividad en catalizadores promovidos	38
3.1.8 Efecto del soporte en el factor de promoción.....	39
3.2 Análisis experimentos UV-Vis-NIR.....	40
3.2.6 Caracterización con espectroscopia UV-Vis-NIR a catalizadores no promovidos.....	51
3.2.7 Caracterización con espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa de catalizadores promovidos.	69
4. Conclusiones.....	86
Anexos.....	88

Anexo A. Preparación de catalizadores.....	88
Anexo B. Constantes de reacción de la HDS del DBT.....	89
Anexo C. Espectroscopia ultravioleta-visible-cercana a infrarrojo (UV-Vis-NIR) de reflectancia difusa.....	93
Anexo D. Estudio de las ventanas utilizadas en los experimentos	95
5. Bibliografía.....	101

1. Introducción

1.1 Antecedentes

En la actualidad existe una gran dependencia a los combustibles fósiles y estos podrían llegar a su fin muy pronto. En la tabla 1 se muestran los años restantes de las reservas de petróleo, gas y carbón en el año 2007.

	Petróleo	Gas	Carbón
Reservas conocidas en el mundo	$\sim 1.6 \times 10^{14}$ L	$\sim 1.4 \times 10^{14}$ m ³	$\sim 1.6 \times 10^{11}$ ton
Consumo anual mundial	$\sim 4.3 \times 10^{12}$ L	$\sim 2.4 \times 10^{12}$ m ³	$\sim 4.5 \times 10^9$ ton
Años restantes	~ 40 años	~ 60 años	~ 200 años

Tabla 1. Reservas conocidas de combustibles fósiles, consumo anual y años restantes de consumo continuos. [1]

Un asunto importante es el impacto que tienen los gases producidos por los combustibles fósiles en nuestro ecosistema global. Es muy bien sabido que la temperatura promedio ha aumentado y que este aumento es paralelo al aumento en la cantidad de CO₂ en la atmósfera de la tierra. El combustible fósil más importante para la sociedad moderna es el petróleo. De él se obtiene gasolina, diésel, keroseno entre muchos otros. Para convertir el petróleo en estos derivados los catalizadores tienen un papel muy importante. El petróleo es una mezcla de muchos hidrocarburos, con pesos moleculares de hasta 2000, que varía en puntos de ebullición que van desde temperaturas bajas hasta 600°C. El petróleo contiene alcanos (Parafinas), ciclo alcanos (naftas) alquenos (olefinas) y aromáticos, muchos de estos compuestos están contaminados con azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio y níquel. Entre más pesadas sean las moléculas, mayor el contenido de estos elementos [1].

La composición del petróleo varía dependiendo del lugar donde se encuentre el pozo de extracción. En México se tienen tres variedades de petróleo crudo [2]:

- a) Itsmo: Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- b) Maya: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.
- c) Olmeca: Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

En la tabla 2 se presentan las principales fracciones del petróleo.

Fracción	Punto de ebullición (°C)	Volumen (%)	Densidad (kgL⁻¹)	Azufre (wt%.) (approx.)
Gas, LPG		1.5	0.5-0.6	0
Nafta ligera (≤C₅)	<80	6	0.66	0
Nafta pesada (C₅-C₁₀)	80-170	15	0.74	0.02
Keroseno	170-220	9	0.79	0.1
Gasoil	220-360	25	0.83-0.87	0.8
Gasoil de vacío	360-530	23	0.92	1.4
Residuo (≥C₄₀)	>530	20	1.02	2.2

Tabla2. Características de las fracciones de petróleo [1].

Las regulaciones ambientales buscan mejorar la calidad del aire disminuyendo el contenido de azufre en combustibles derivados del petróleo. En México se tiene establecido como límite permitido en gasolinas y diesel 80 ppm de azufre de acuerdo con la norma oficial mexicana NOM-EM-005-CRE-2015. Una refinería moderna es una colección de procesos de conversión, cada uno de ellos hecho

específicamente para un propósito en particular. En la tabla 3 se presentan las operaciones más importantes.

Proceso	Propósito	Catalizador
Hidrotratamiento <ul style="list-style-type: none"> • HDS 	Remover los hetero-átomos (S, N, O, Metales) Hidrodesulfuración (S)	Co-MoS ₂ /Al ₂ O ₃ , Ni-WS ₂ /Al ₂ O ₃
Reformación	Conversión de nafta en gasolina de alta calidad.	Pt-Re/Al ₂ O ₃ , Pt-Ir/Al ₂ O ₃
Hidrocraqueo	Conversión de gasoil de vacío en combustibles de transportación con hidrogeno.	Ni-Mo, Ni-W, Pt-Pd, soportes ácidos (Alúmina, zeolitas).

Tabla3. Operaciones más importantes en las refinerías. [1]

1.2 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento está enfocado en la remoción de elementos y componentes indeseados de las fracciones de petróleo y es una de las operaciones clave en la refinería. La diferencia entre el hidrotratamiento y el hidrocraqueo es que durante el hidrotratamiento el peso molecular resultante de este proceso no varía mucho, a diferencia del hidrocraqueo donde los pesos moleculares se reducen a la mitad o más.

A través de los años el hidrotratamiento se ha vuelto más y más importante, y esta importancia seguirá aumentando. Los factores principales para esto son:

1. La disminución de la disponibilidad de crudos ligeros (que contienen relativamente pocos contaminantes).
2. El incremento en el uso de fracciones pesadas de petróleo (El final del barril).

3. Requerimientos más estrictos para las emisiones de vehículos de transporte.

El azufre en el petróleo crudo está presente principalmente por compuestos orgánicos como el mercaptano (R-SH), sulfitos (R-S-R') y bisulfitos (R-S-S-R') y tiofeno y sus derivados [1]. Estos derivados requieren de condiciones de desulfuración más severas, estos están mostrados en la figura 1.

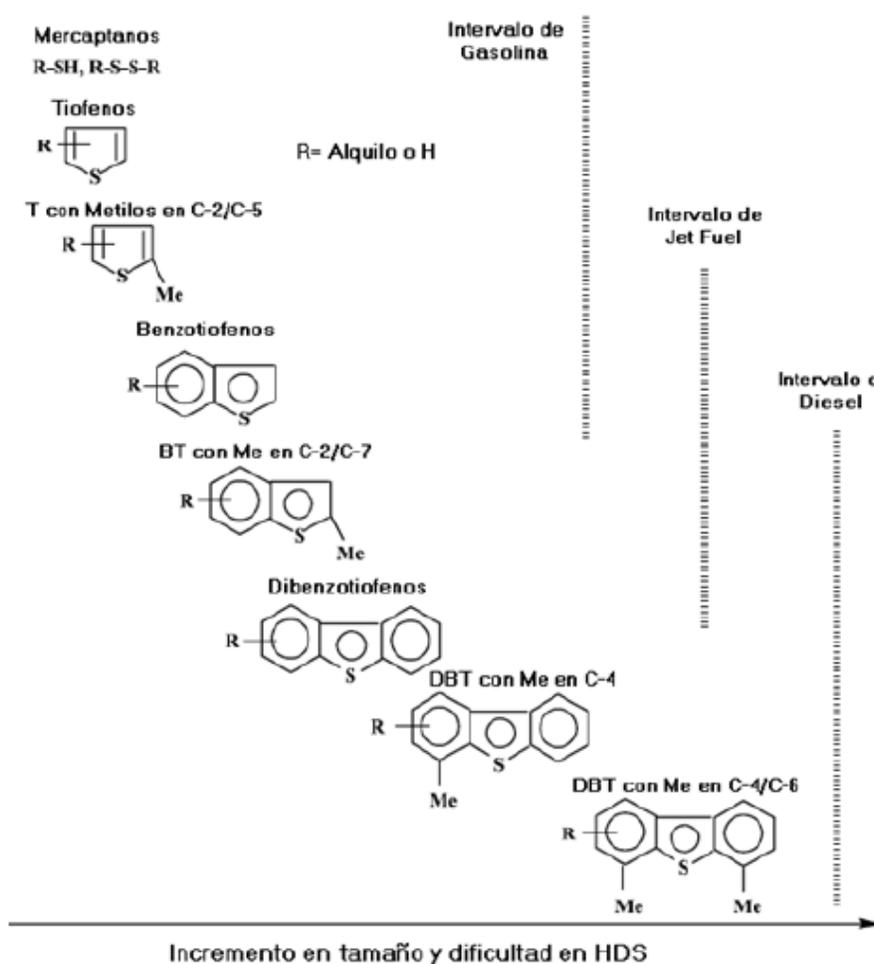


Figura 1. Reactividad de compuestos de tiofeno y derivados vs. Incremento en tamaño y dificultad para HDS. [3]

1.3 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración es un tratamiento que consiste en poner en contacto una corriente de hidrocarburos con hidrógeno a alta presión. Este tratamiento se aplica a todo tipo de crudos (pesados, ligeros) en presencia de catalizadores. Los objetivos son mejorar la calidad del producto, removiendo la mayor cantidad posible de azufre. Durante el proceso se eliminan compuestos sulfurados en forma de sulfuro de hidrógeno y otros [5].

1.4 Ruta de reacción

Hay dos rutas posibles en la hidrodesulfuración de DBT:

- Hidrogenólisis o Desulfuración directa (DDS); Es la remoción del heteroátomo de azufre a través del rompimiento del enlace carbono-azufre con hidrogenación simultánea. De esta ruta se obtienen los compuestos bifenilo (BF) y con una hidrogenación más al anillo aromático el ciclohexilbenceno (CHB).
- Hidrogenación del anillo tiofénico (HYD); Al hidrogenar el anillo tiofénico en la molécula de DBT desestabiliza la molécula por lo que se elimina el azufre. De esta ruta se obtiene primero un intermediario que pasa muy rápidamente a CHB.

Posteriormente si se sigue hidrogenando el CHB se genera biciclohexano (DCH). Se considera que la principal ruta de reacción en la hidrodesulfuración de DBT es la desulfuración directa [1,6]. En la figura 2 se observan las dos rutas explicadas anteriormente.

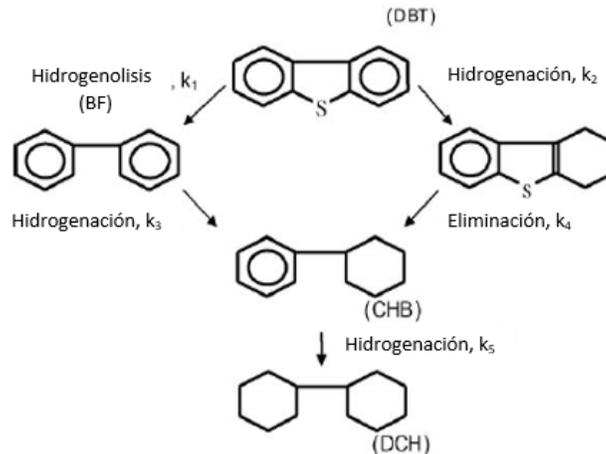


Figura 2. Rutas de reacción para la HDS de DBT. [6]

1.5 Catalizadores de hidrodesulfuración

Los catalizadores para hidrodesulfuración normalmente consisten de sulfuros de metales de transición, el más utilizado es el sulfuro de molibdeno (MoS_2) promovido con cobalto o níquel, soportado en γ -alúmina [1]. Los catalizadores requieren de varios componentes para funcionar, los cuales se describen a continuación:

1.5.1 Soporte

Las partículas catalíticas normalmente son inestables y tienden a sinterizarse, particularmente a las temperaturas a las que se realizan las reacciones. Por lo tanto, en los catalizadores heterogéneos se utilizan soportes inertes y promotores estructurales para mantener estas partículas sin sinterizarse.

Para que un material pueda ser utilizado como soporte este debe cumplir con ciertas características térmicas y químicas. Los soportes más utilizados son alúmina, sílice, carbón, magnesia, titania, zirconio y zeolitas. También se utilizan soportes compuestos como la alúmina-sílice. En la tabla 4 se muestra un resumen de algunos

soportes utilizados y el tipo de fase activa que pueden llegar a presentar.

Soporte	Fase activa
γ-Alúmina, Al_2O_3	CoMoS, NiMoS, NiWS Pt, Pt-Re Pt, Rh, Pd Cu-ZnO Ni TiO ₂
Sílice, SiO_2	CrO _x H ₃ PO ₄
Titania, TiO_2	V ₂ O ₅
Carbón	Pd, Pt

Tabla 4. Ejemplos de diferentes soportes y fases activas comúnmente depositadas [1].

1.5.2 Alúmina

Gracias a su excelente estabilidad térmica y mecánica y a que contribuye a una buena dispersión de la fase activa la alúmina es el soporte más ampliamente usado para catalizadores. Aunque el óxido de aluminio existe en varias estructuras, solamente tres fases son de interés, estas son; α - Al_2O_3 (Epoxidación, reformado de vapor), γ - Al_2O_3 (Hidrotratamiento, síntesis de metanol, hidrogenación) y η - Al_2O_3 (Isomerización). La alúmina es incluso usada como catalizador mismo, por ejemplo, en la producción de azufre elemental a partir de H_2S (proceso Claus).

La γ - Al_2O_3 ofrece una alta área superficial (50-300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), mesoporos de entre 5 y 15 nm, volumen de poros alrededor de 0.6 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, una alta estabilidad térmica y la habilidad de ser moldeada en estructuras mecánicamente estables. Después de una deshidroxilación la superficie desarrolla acidez de Lewis (aceptor de electrones) en los sitios coordinadamente insaturados [1, 9, 10].

1.5.3 Sílice

Sílice es el soporte de elección para catalizadores usados en procesos que operan a temperatura relativamente baja, (por debajo de $\sim 300^{\circ}\text{C}$), como hidrogenaciones, polimerizaciones y algunas oxidaciones. Sus propiedades como el tamaño de poro, tamaño de partícula y área superficial son fáciles de ajustar para llegar a los requerimientos de aplicaciones en particular. Los soportes de sílice son amorfos, la superficie puede exhibir un orden local, como el del mineral β -cristobalita (Figura 3.). La superficie de sílice contiene grupos OH de densidades entre 4 y 5.5 OH por nm^2 . [1].

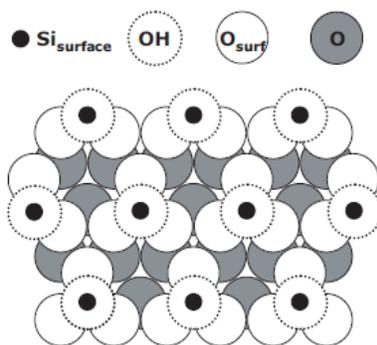


Figura 3. La superficie de cristobalita es algunas veces usada como modelo estructural para la sílice [1].

1.5.4 Titania

El titanio posee una red cristalina hexagonal compacta y es semejante a otros metales de transición como el hierro y el níquel porque es duro, refractario (Punto de fusión: $1680 \pm 10^{\circ}\text{C}$, punto de ebullición = 3260°C) y buen conductor térmico y eléctrico. Sin embargo, es muy liviano en comparación con otros metales de propiedades mecánicas y térmicas similares y extremadamente resistente a cierta clase de corrosión, por lo cual se emplea para aplicaciones especiales en turbinas, equipo para la industria química y equipos marinos. La resistencia a la corrosión es una de sus

propiedades tecnológicas más importantes pues el titanio no es atacado por ácidos minerales a temperatura ambiente y tampoco por soluciones acuosas alcalinas en caliente.

En la naturaleza el titanio es muy abundante, sin embargo, no se encuentra en estado puro sino en forma de óxidos, como por ejemplo el dióxido de titanio (TiO_2) y la ilmenita ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$). Dentro del dióxido de titanio se conocen tres modificaciones cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. Las tres se encuentran en la naturaleza, siendo el rutilo la más común. En el rutilo, el titanio está coordinado en forma octaédrica, mientras que en la anatasa y la brookita los átomos de titanio se organizan con octaedros muy distorsionados de átomos de oxígeno alrededor, dos de ellos relativamente cerca [8].

1.5.5 Soportes Compuestos (Sílice-Alúmina)

La alúmina se ha utilizado como soporte debido a que su uso contribuye a una buena dispersión de la fase activa y a su buena resistencia térmica y mecánica. Pero tiene la desventaja de que genera interacciones muy fuertes con el molibdeno lo que lleva a enlaces Mo-O-Al [9]. Mientras que soportes como sílice no interactúan fuertemente con la fase soportada y tienen gran área superficial pero la dispersión alcanzada es muy baja ya que tienden a sinterizarse las partículas soportadas [10].

Con el propósito de combinar las mejores propiedades de ambos soportes se ha propuesto la utilización de soportes mixtos SiO_2 - Al_2O_3 . Se modifica la superficie de alúmina con sílice disminuyendo la cantidad de OH' s tetraédricos, lo que disminuye la interacción de la fase activa con el soporte [11].

1.6 Fase activa

Se impregna el soporte (alúmina, sílice, titania, sílice-alúmina, etc...) con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio, el catalizador oxidado que se obtiene se trata con una mezcla de H_2S en H_2 para sulfurarlo y así crear la fase activa del catalizador. La fase activa es el compuesto y/o la fase cristalográfica que presenta las propiedades catalíticas [4].

En el caso de la hidrodesulfuración este compuesto es el sulfuro de molibdeno (MoS_2) que tiene una estructura formada por una doble capa de azufre (S^{2-}) y una capa de átomo de Mo^{4+} a este acomodo se le conoce como "sándwich" (figura 4). Los iones de sulfuro forman un prisma trigonal y en el centro se encuentra el molibdeno. La reactividad química del MoS_2 se asocia con los bordes del "sándwich", donde los planos basales son menos reactivos. Los bordes forman los sitios donde el gas se adsorbe y donde reside la actividad catalítica.

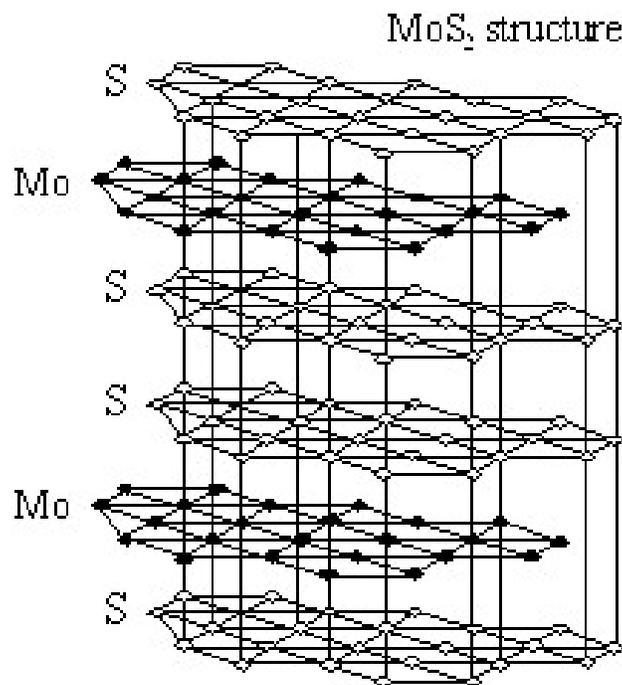


Figura 4. Estructura del sulfuro de molibdeno [8].

A través de estudios de microscopia de efecto túnel (STM-Scanning tunneling microscopy) se observó que los cristales de MoS₂ presentan un borde de molibdeno (1010) y un borde de azufre (1010), los cuales al extenderse en una dirección pierden su forma original pasando a ser triángulos (Figura 5).

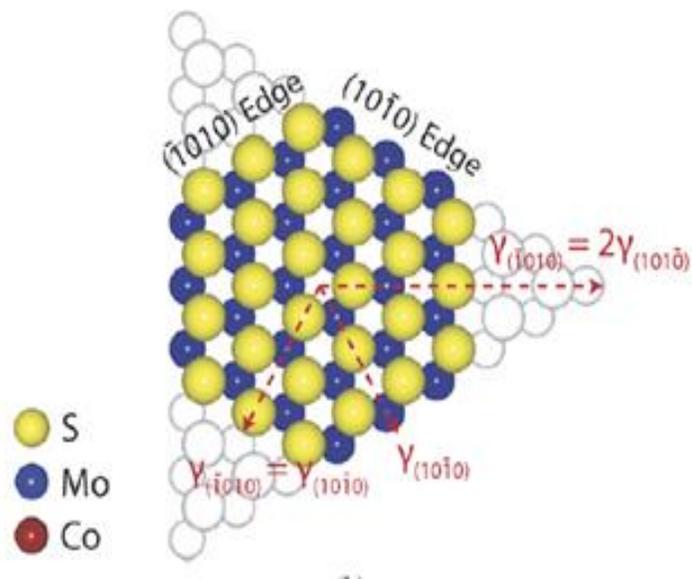


Figura 5. Modelo de esferas de un nanoaglomerado de MoS₂. [12]

1.7 Promotor

Son sustancias y/o compuestos químicos que aumentan la actividad y/o selectividad de un catalizador [9]. Los catalizadores promovidos con níquel son ampliamente utilizados para la hidrogenación, mientras que los catalizadores con cobalto son utilizados para la hidrosulfuración. En este trabajo se estudian catalizadores que fueron promovidos con cobalto.

Existe discusión sobre la ubicación del promotor en el catalizador, investigaciones [1] han revelado que el cobalto también se encuentra en los bordes, en posiciones similares a los átomos de molibdeno (Figura 6). El papel más probable del Co es generar vacantes de azufre, que forma el sitio activo para la HDS. En la Figura 6 se observan las posibles

estructuras en las que puede encontrarse el cobalto después de la sulfuración. Estas se describen a continuación:

- Adsorbido en los bordes de cristales de sulfuro de molibdeno (fase Co-Mo-S).
- Como iones de cobalto (Co^{2+}) en los sitios en coordinación tetraédrica de la red cristalina de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (aluminato de cobalto).
- Cristales de sulfuro de cobalto (Co_9S_8) soportados en el soporte.

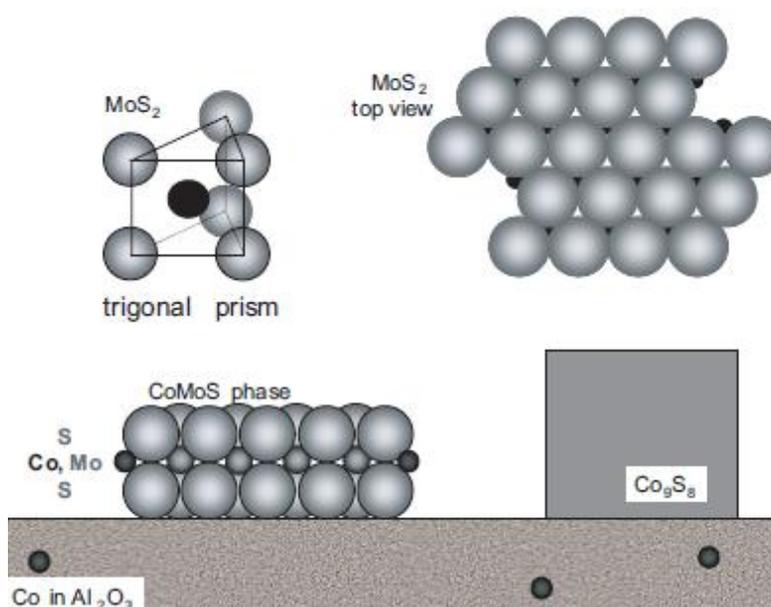


Figura 6. Estructuras en las que esta el Co en un catalizador sulfurado $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [1].

1.8 Modelo Co-Mo-S.

Es un modelo propuesto por Topsøe que explica las propiedades catalíticas de los catalizadores promovidos. La interacción entre el soporte y los precursores de los óxidos metálicos determinan la dispersión de los metales y el tipo de especies oxidadas presentes [17]. Dependiendo de la naturaleza de la interacción con el soporte, la estructura CoMoS se conoce de dos maneras: Tipo I y Tipo II.

- Tipo I: se presenta una fuerte interacción del soporte y la estructura CoMoS, dando lugar a enlaces Mo-O-Soporte, lo que modifica las propiedades catalíticas.
- Tipo II: se da cuando la interacción con el soporte es débil y promueve el crecimiento de forma lateral y la formación de multicapas. En ese caso, la capa superior expone los sitios brim [10,13].

1.9 Geometría local del cobalto en catalizadores Co-Mo-S.

El modelo Co-Mo-S indica que los átomos de promotor se introducen en las orillas de la red de los cristales de MoS₂. Diversos estudios se han realizado para saber cuál es la geometría del Co dentro de la red Co-Mo-S. Uno de ellos es el realizado con espectroscopia de absorción de RX de estructura fina (XAFS) y cerca del borde (XANES), donde se determinó que el cobalto presentaba un número de coordinación de 5 y 6, lo que sugiere geometrías de pirámide cuadrada y octaédrica distorsionadas, respectivamente [12].

A través de diversas caracterizaciones, (STM e IR) se determinó que el cobalto en la fase CoMoS presenta un numero de coordinación de 4. Las geometrías calculadas propuestas fueron pseudo-tetraédricas, cuadrada en el borde de molibdeno completamente promovido y tetraédrica en el borde de azufre completamente promovido (Figura 7) [41] [42].

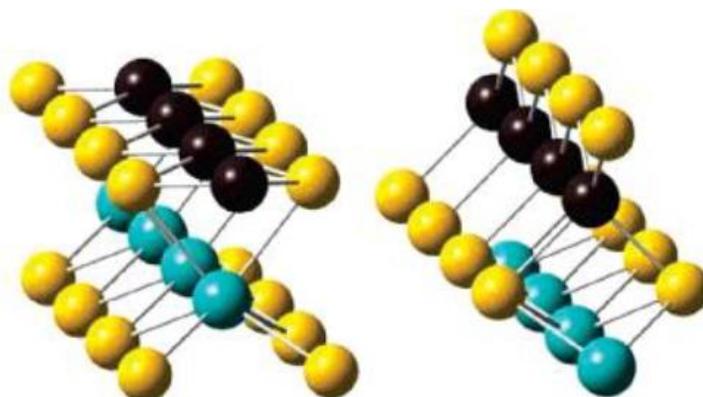


Figura 7. Representación de las superficies estables de Co-promovido (izquierda, borde de Mo, derecha, borde de azufre). Amarillo: azufre, Azul: molibdeno, Negro: cobalto. Tomado de [41] [42].

1.10 Sitios activos

La reacción de HDS de DBT se lleva a cabo en los sitios activos coordinadamente insaturados (CUS), que son las vacantes donde el metal no tiene todos sus enlaces coordinados [1]. En las primeras investigaciones se llegó a la conclusión que los sitios activos se encontraban solo en los bordes del cristal y por lo tanto el plano basal era inerte, no fue hasta que Topsoe et. al encontraron otro tipo de sitios activos localizados en las orillas del cristal en el plano basal. La figura 5 muestra estos sitios en catalizadores promovidos y no promovidos. A estos sitios se les conoce con el nombre de sitios brim. Lo que nos deja con dos tipos de sitios donde se lleva a cabo la reacción de HDS, los sitios CUS y los sitios brim, cada uno desempeña una función en específico.

Los sitios CUS es donde se da la desulfuración directa, mientras que en los sitios brim se lleva a cabo la hidrogenación [12].

1.11 Magnitud de la promoción

Un fenómeno muy importante en los catalizadores de hidrotratamiento con sulfuros de metales de transición es el efecto sinérgico de los catalizadores bimetálicos sulfurados como lo son los catalizadores CoMo. Su magnitud es expresada como la relación de actividad del catalizador bimetálico a la suma de las actividades de los correspondientes catalizadores monometálicos. Este fenómeno se evalúa a veces también en términos de promoción. La magnitud de la promoción se expresa como una relación entre la actividad de un catalizador bimetálico y la actividad de un Molibdeno.

La magnitud de la sinergia o promoción reportada en la literatura varía de gran manera dependiendo del reactante, la combinación de los metales de transición, el soporte del catalizador, las condiciones de reacción y la evaluación de la actividad catalítica [14].

Hipótesis

El utilizar diferentes soportes dará pie a cambios en la fase soportada que serán medibles a través de caracterización por espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa para sólidos.

Objetivo general

El objetivo de este proyecto es preparar catalizadores Mo y CoMo utilizando diversos soportes con características electrónicas diferentes entre sí y que tengan una distinta interacción soporte – fase soportada. Todo esto para evaluar la magnitud de la promoción que se da en cada uno de los sistemas.

Objetivos particulares

- a) Preparar catalizadores molibdeno y molibdeno promovido con cobalto utilizando diferentes soportes.
- b) Realizar pruebas de actividad catalítica para cada uno de los catalizadores preparados empleando como molécula modelo dibenzotiofeno (DBT).
- c) Caracterizar por espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa para sólidos en un ambiente aislado seco (dentro de la celda), en ambiente después de celda e hidratado de los catalizadores en estado oxidado.
- d) Estudiar la geometría del cobalto en los diferentes soportes.

2. Desarrollo experimental

A continuación, se describe el desarrollo experimental realizado en todos los experimentos, desde la preparación del catalizador, las pruebas de actividad catalítica y la caracterización del mismo.

2.1 Preparación del catalizador

Se elaboraron catalizadores de molibdeno y de molibdeno promovido con cobalto por el método de impregnación incipiente. Se utilizaron diferentes soportes para la elaboración de los mismos, utilizando soluciones de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA) y nitrato de cobalto hexahidratado (Nitrato de Co).

Catalizador	Relación metálica Co/Co+Mo	% Molibdeno	% Cobalto
Mo/SiO₂	-	7.2	-
Mo/TiO₂	-	2.3	-
CoMo/SiO₂	0.3	7.1	1.9
CoMo/TiO₂	0.3	2.2	0.6

Relación y porcentaje de metales de los catalizadores preparados.
*Nota: la cantidad de molibdeno equivale a 2.8 átomos de Mo/nm².

2.2 Acondicionamiento del soporte

Para preparar los catalizadores mediante el método de impregnación por mojado incipiente es necesario conocer el volumen de impregnación del soporte. Esto se determinó agregando agua desionizada, gota a gota con ayuda de una jeringa de cromatografía sobre un gramo de soporte. El volumen se determinó para cada soporte.

2.3 Preparación del catalizador de Mo no promovidos

La preparación del catalizador constó de los siguientes pasos:

- I. Impregnación por mojado incipiente: Se preparó una solución acuosa de heptamolibdato de amonio (HMA) con la cantidad necesaria de sal para obtener 2.8 átomos de molibdeno/nm² (Ver anexo A).
- II. Maduración: Terminando de impregnar, se colocó cada lote de catalizador dentro de un recipiente cerrado que contiene agua en el fondo (madurador) durante dos horas donde cada 15 minutos el catalizador se sacó, se golpeó suavemente para

formar el espejo de agua, se homogeneizaba y se colocaba de vuelta en el madurador. Pasando las dos horas se dejó reposar una hora y media más en el madurador cerrado para que la solución no se evaporara.

III. Secado: El secado se realizó en dos etapas:

a) Primera etapa: Se realizó terminando la maduración, colocando el catalizador dentro del desecador de sílica gel, aplicando vacío, cerrando la válvula de vacío, dejándolo cerrado durante toda la noche (~12 horas).

b) Segunda etapa: La segunda etapa se realizó en la estufa WTC Binder 78532 donde se secó el catalizador a una temperatura de 120°C durante 24 horas, con una rampa de calentamiento de 10°C/min y utilizando el ventilador a 60 RPM. Cada diez minutos hasta 60°C se homogeniza el catalizador.

IV. Calcinación dinámica: Se tomó por separado cada uno de los lotes de catalizador y se colocaron en un reactor de cuarzo en forma de U. Se calcino a una temperatura de 500°C durante 4 horas, con una rampa de calentamiento de 5°C/min y empleando un flujo de aire extra seco de 80 ml/min. Se dejó enfriar a temperatura ambiente bajo el mismo flujo y se guardó en un frasco de vidrio. Después de revisar las dos porciones de catalizador se optó por juntarlas.

2.4 Preparación de catalizadores de Mo promovidos con Co.

Estos catalizadores se realizaron de manera similar a los catalizadores sin promover, sin embargo, la impregnación de las dos sales fue de forma simultánea (se impregnaron las sales de molibdeno y cobalto al mismo tiempo). Se prepararon dos soluciones acuosas; la primera solución acuosa concentrada fue hecha con nitrato de cobalto y la segunda solución acuosa con heptamolibdato de amonio. La solución de nitrato de cobalto se adicionó a la de HMA en las cantidades adecuadas para obtener la relación metálica Co/Co+Mo de 0.3 y la cantidad de 2.8 átomos de Mo/nm² (Ver anexo A). Los pasos de maduración, secado y calcinación dinámica fueron iguales a los descritos para los catalizadores no promovidos.

2.5 Catalizadores a utilizar

Para la elaboración de este trabajo se utilizaron los catalizadores preparados (descritos anteriormente) y los elaborados en trabajos anteriores [16] [18]. Estos se detallan en la siguiente tabla:.

Catalizador	Relación metálica Co/Co+Mo	% Molibdeno	% Cobalto
Mo/SiO₂	-	7.2	-
Mo/TiO₂	-	2.3	-
Mo/Al₂O₃[16]	-	8.2	-
Mo/ SiO₂ - Al₂O₃[18]	-	7.7	-
CoMo/SiO₂	0.3	7.1	1.9
CoMo/TiO₂	0.3	2.2	0.6
CoMo/Al₂O₃[16]	0.3	8.0	2.1
CoMo/ SiO₂ - Al₂O₃[18]	0.3	7.0	2.0

Relación y porcentaje de metales de los catalizadores utilizados.

2.6 Pruebas de actividad catalítica

2.6.1 Acondicionamiento del catalizador

Para las pruebas de actividad catalítica se prepararon partículas de catalizador de un tamaño determinado. El tamaño necesario es $40 < \phi < 60$, este se obtiene realizando "pastillas" de catalizador utilizando un instrumento llamado dado y una prensa hidráulica, con los que se presiona el catalizador con 3 toneladas de presión. Una vez obtenidas las pastillas se muelen levemente y hacen pasar por una malla que retiene las partículas del tamaño deseado, este procedimiento se repite hasta obtener la cantidad necesaria de catalizador.

2.6.2 Activación del catalizador

Para obtener la fase activa del catalizador se sulfuró cada uno de los catalizadores. Se utilizó un reactor de vidrio en forma de U con un plato poroso para permitir el flujo de H_2S (15%)/ H_2 ~15 ml/min, se mantuvieron a temperatura constante durante cuatro horas. En la siguiente tabla se describen las características de cada sulfuración:

Catalizador	Temperatura [°C]	Rampa de calentamiento [°C/min]	Flujo de H_2S (15%)/H_2 [ml/min]
Mo/SiO₂	400	5	~15
CoMo/SiO₂	400	5	~15
Mo/ TiO₂	400	5	~15
CoMo/TiO₂	400	5	~15
Mo/Al₂O₃	400	5	~15
CoMo/Al₂O₃	400	5	~15
Mo/SiO₂ -Al₂O₃	400	5	~15
CoMo/ SiO₂ -Al₂O₃	400	5	~15

Tabla 5. Condiciones de la activación (sulfuración) de los catalizadores.

2.6.3 Reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

El catalizador recién sulfurado y frío se deposita en un reactor Parr de acero inoxidable (Figura 8), en una atmósfera de nitrógeno (evitando el contacto con el aire). Se emplearon 60 ml de una solución de DBT en decano con 1000 ppm de azufre (S) y se cargó el reactor con hidrogeno a 750 psig. La temperatura de reacción es de 320°C con una presión de 1200 psig. En la tabla 6 se muestran las horas totales a las cuales se llevó la reacción para cada catalizador. Se realizó un análisis de las muestras en un cromatógrafo de gases marca HP 6890.

Nombre del catalizador	Total, de horas de reacción	Nombre del catalizador	Total, de horas de reacción
Mo/SiO₂	13	Mo/Al₂O₃[16]	13
CoMo/SiO₂	9	CoMo/Al₂O₃[16]	9
Mo/TiO₂	13	Mo/SiO₂-Al₂O₃[18]	13
CoMo/TiO₂	9	CoMo/SiO₂-Al₂O₃[18]	9

Tabla 6. Horas de reacción para cada catalizador.

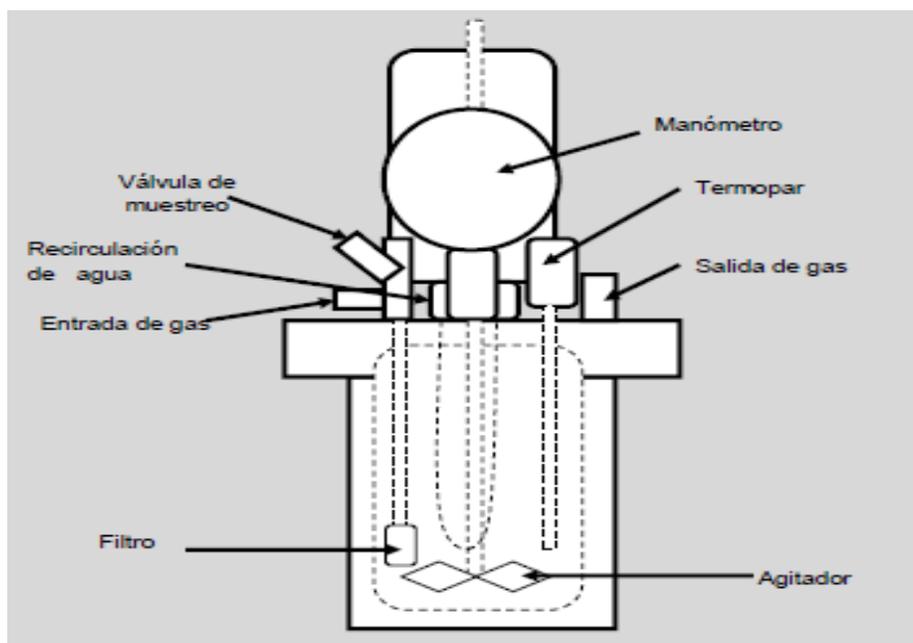


Figura 8. Esquema del reactor Parr por lotes utilizado [16].

2.6.4 Resultados de los análisis en el cromatógrafo

Se analizaron las muestras obtenidas del reactor en el cromatógrafo de gases, este nos dio una serie de conteos a diferentes tiempos de retención para cada una de las muestras, se evaluaron cada una de las hojas de los resultados para seleccionar los tiempos de retención y conteos correspondientes con los reactivos y productos de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno para así rastrear cada compuesto a lo largo de la reacción.

2.7 Espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa (DRS UV-Vis-NIR) para sólidos.

La caracterización por espectroscopia UV-VIS-NIR de reflectancia difusa (DRS) para sólidos se realizó a los catalizadores en estado oxidado, empleando el espectrofotómetro Varian Cary 500.

Procedimiento experimental:

Para el estudio de los catalizadores en estado oxidado, se efectuaron experimentos en un ambiente aislado dentro (*in situ*) de una celda (FIGURA 9A), diseñada previamente [16] y en ambiente expuesto (fuera de la celda). Para el último caso se tomaron dos espectros a los catalizadores variando el tiempo de exposición al ambiente.

a. DRS para sólidos UV-VIS-NIR dentro de la celda (*in situ*).

Se utilizaron 0.5-0.7 gramos de catalizador los cuales se molieron hasta obtener un polvo fino y se colocaron con la ayuda de una espátula en el centro de la celda. Previamente, las tuberías del sulfurador de muestras de infrarrojo se purgaron durante tres horas, con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de sulfuro de hidrógeno que podrían contener.

Las condiciones de calcinación fueron las mismas para todos los catalizadores, se calcinó a una temperatura de 500°C, con una rampa de calentamiento de 5°C/min, empleando un flujo de 80ml/min de aire extra seco. Terminando la calcinación se procedió a enfriar manteniendo el flujo de aire hasta que llegara a la temperatura ambiente.

Se introdujo el polvo dentro del porta muestras (Figura 9C) y colocó en el espectrofotómetro para poder tomar los espectros (Figura 9D). Una vez sujeta la celda se procedió a colocar una bolsa de plástico negra para evitar el paso de luz hacia el interior de la celda o el equipo (Figura 9E). Los espectros se tomaron a partir de los 2600 nm hasta 190 nm, empleando como referencia el politetrafluoretileno.



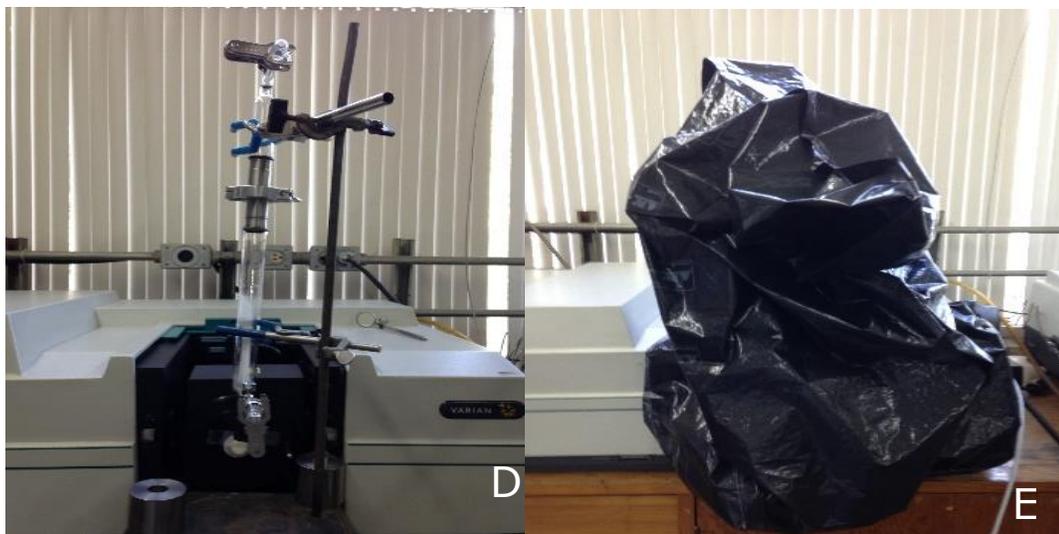


Figura 9. Celda utilizada A, B. Catalizador en el portamuestras de vidrio C. Colocación de la celda en el espectrofotómetro D. Bolsa negra colocada sobre la celda E.

b. DRS para solidos UV-VIS-NIR fuera de la celda. (inmediato)

Terminando la toma de los espectros dentro de la celda, se procedió a abrir la celda e inmediatamente el polvo fue colocado en la portamuestras de teflón. Se cubrió con la ventana de cuarzo y se colocó para analizar.

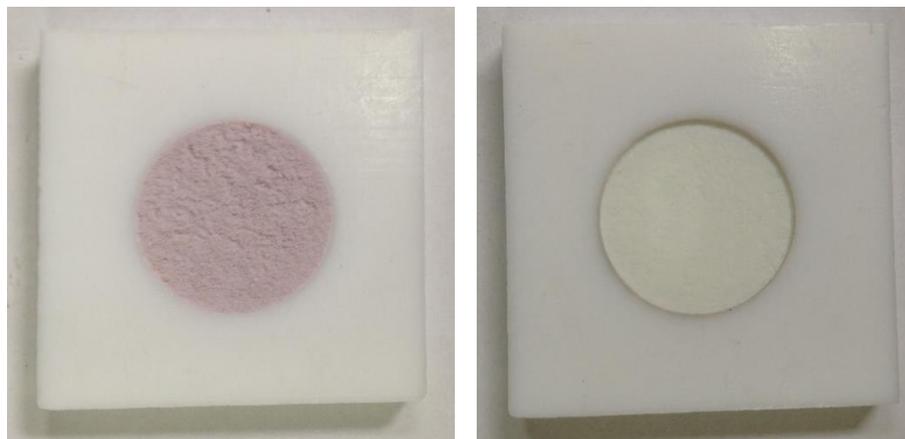


Figura 10. Porta muestra de teflón con catalizador antes del análisis.

c. DRS para solidos UV-VIS-NIR fuera de la celda (Hidratado).

Se tomaron nuevos espectros con muestras de catalizador después de un tiempo almacenados en el frasco, a estas muestras se les conocerá como hidratadas. Se tomó una pequeña cantidad del catalizador y se molió hasta obtener un polvo fino, el cual se colocó dentro del porta muestras de teflón, compactándolo lo más posible con la ventana de cuarzo.

3. Resultados y discusión.

En este capítulo se analizarán y discutirán los resultados correspondientes a los experimentos de prueba de actividad catalítica y las caracterizaciones por espectroscopia DRS UV-Vis-NIR dentro y fuera de la celda realizadas a los catalizadores, sin promover y promovidos.

3.1 Reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT)

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron con el objetivo de observar diferentes cosas; el efecto del soporte en el rendimiento catalítico, el cambio en el nivel de promoción de cada catalizador y comparar los soportes unos con otros. Las reacciones se realizaron de manera independiente en un reactor Parr (en lotes), empleando dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo a una temperatura de 320°C y a una presión de 1200 psia.

Para llevar a cabo este análisis y discusión se calcularon las constantes de rapidez de reacción de dos maneras; la primera fue realizando una gráfica con los valores experimentales de cada una de las reacciones, se graficaron los valores de logaritmo natural de 1-conversión de DBT ($\ln(x-1)$) a lo largo del tiempo vs tiempo de la reacción en segundos para poder así obtener los valores de la constante homogénea ($k_{\text{homogénea}}$) y a partir de este dato se calcularon las constantes globales (k_{global}) para cada catalizador. La ecuación que se utilizó para calcular la $k_{\text{homogénea}}$ fue la siguiente:

$$\ln(x - 1) = k_{\text{homogénea}} t + n$$

La segunda forma fue considerando un pseudo orden de reacción 1 y haciendo un ajuste a los valores experimentales (ver anexo B), de esta

forma se obtuvieron las constantes para la hidrogenación de DBT (k HYD) y desulfuración directa (k DDS) de la reacción de hidrodesulfuración del DBT en las siguientes unidades: [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{átomo Mo}^{-1}$].

3.1.1 Actividad en catalizadores no promovidos.

Entre las moléculas azufradas, el DBT es una molécula que presenta una dificultad moderada de desulfurar debido a que no presenta un impedimento estérico como el 4-6 DMDBT, pero no es tan sencilla como el tiofeno o el benzotiofeno (DBT). Además, es sensible a los cambios que se generan en la preparación de los cristales del catalizador []. A continuación, se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de actividad catalítica realizadas a los catalizadores sin promover. En la figura 9 se presentan los valores de k_{global} expresados en las unidades [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{átomo Mo}^{-1}$] obtenidas para los 4 catalizadores, el orden de la actividad encontrada para los catalizadores no promovidos es:

$$\text{Mo/TiO}_2 > \text{Mo/Al}_2\text{O}_3 \geq \text{Mo/SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo/SiO}_2$$

Hay diferencias notables entre los valores de actividad en los catalizadores, el catalizador de titania es el que muestra la mayor actividad, su actividad es aproximadamente diez veces mayor que la actividad presentada por el catalizador de sílice. También se puede observar que en la serie de catalizadores SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 la actividad en el soporte de sílice-alúmina es aproximadamente 3 veces más grande a comparación del catalizador soportado en sílice y muy similar a la del catalizador en alúmina.

La alta actividad en la titania concuerda con la literatura [9]. En trabajos previos [14] L. Kaluza *et al.* trabajó con catalizadores de molibdeno soportados en diferentes soportes (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , Carbon activado, ZrO_2) donde midió la actividad en la HDS de benzotiofeno, las

condiciones fueron de 4 átomos de Mo/nm², preparados por el método de impregnación incipiente. La reacción se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo con la mezcla de reacción en la fase gas y el BT en una solución de decano, una presión de 1.6 MPa y 360°C. En este trabajo se muestra un orden de más a menos activo un tanto diferente al encontrado por L. Kaluza *et al.* En nuestros resultados concuerda que el catalizador soportado en titanía es el que muestra la mayor actividad, pero hay diferencias en cuanto a la sílice y la alúmina. Estas diferencias podrían deberse al tipo de molécula modelo que estamos utilizando o las condiciones de reacción.

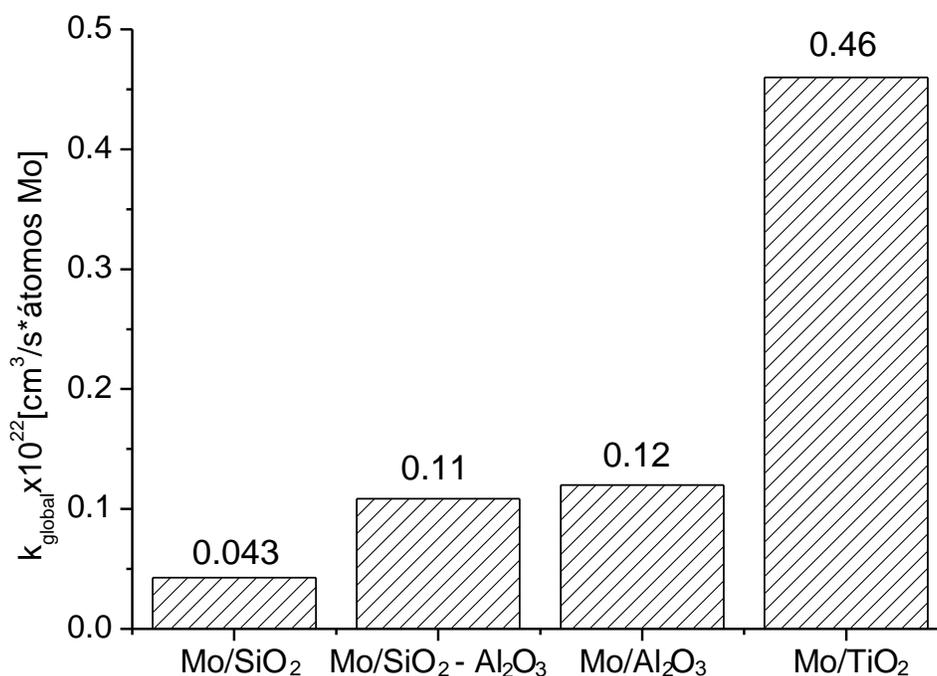


Figura 11. Constantes globales de la reacción de DBT para los catalizadores no promovidos expresada en cm³/s*átomos de molibdeno.
*Nota: Condiciones de reacción: 320°C y 1200 psig.

3.1.2 Efecto del soporte en la selectividad de la reacción de HDS de DBT.

De la literatura se sabe que la reacción de HDS de DBT tiene dos rutas de reacción: (1) desulfuración directa (DDS) e (2) hidrogenación previa a la desulfuración (HYD) (Figura 12). Para poder saber cuál es la ruta dominante en cada uno de los catalizadores, se calcularon mediante un ajuste matemático (Anexo B) las (k_{DDS} , k_{HYD}) de cada uno, pudiendo así comparar y analizar el comportamiento hidrogenante y de desulfuración directa que tienen.

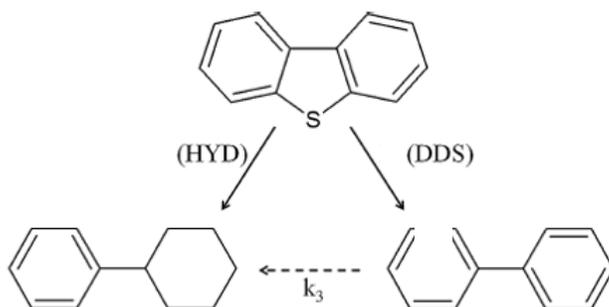


Figura 12. Rutas de reacción de la HDS de DBT. [9]

A. Constante de desulfuración directa de DBT (k_{DDS}) para catalizadores no promovidos.

En la figura 13 se presentan los valores de la constante de desulfuración directa (k_{DDS}) de la reacción de HDS de DBT para catalizadores no promovidos. Se observa que el catalizador soportado en titanía es el que muestra una mayor actividad de DDS, aproximadamente 6 veces más que el soportado en sílice.

También se observa en los catalizadores soportados en, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Al_2O_3 que no presentan una actividad muy diferente entre uno y otro a diferencia del soportado en SiO_2 que muestra una actividad pequeña a comparación.

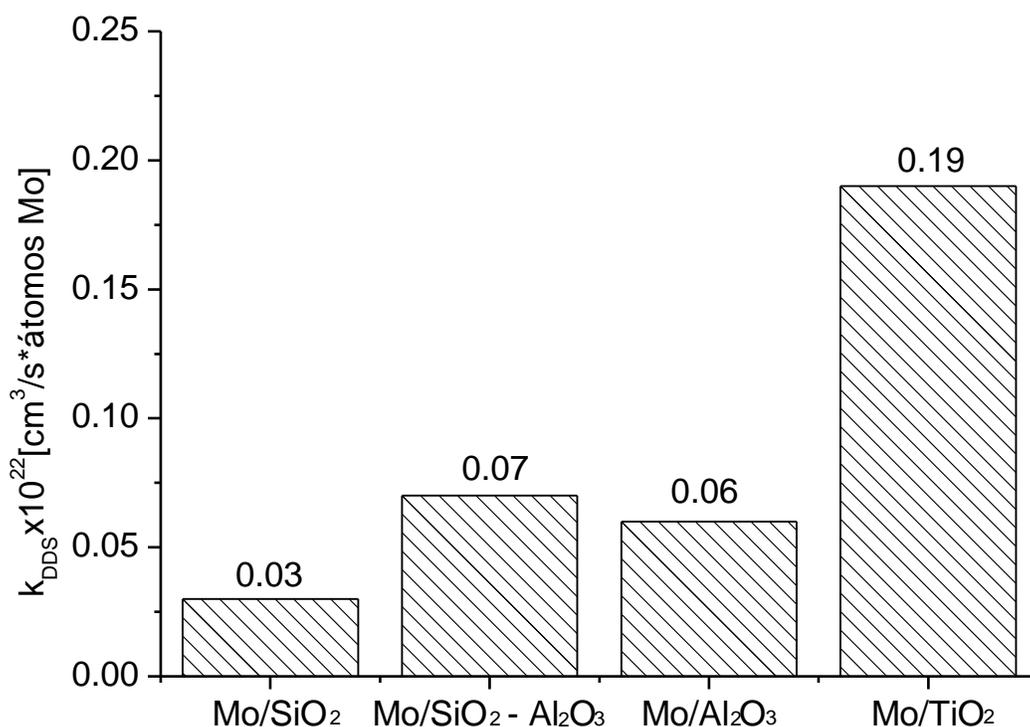


Figura 13. Constantes de desulfuración directa (k_{DDS}) de los catalizadores no promovidos expresada en $\text{cm}^3/\text{s} \cdot \text{átomos}$ de molibdeno.
 *Nota: Condiciones de reacción: 320°C y 1200 psig.

B. Constante de hidrogenación de DBT (k_{HYD}) para catalizadores no promovidos

En la figura 14 se observan las constantes de hidrogenación (k_{HYD}) de la reacción de HDS de DBT para los catalizadores no promovidos. Se puede apreciar que de nueva cuenta el catalizador que presenta la mayor actividad es el soportado en titania. Como en las dos rutas de reacción hubo una conducta muy similar, el orden de las constantes de HYD y DDS queda de la siguiente manera:

$$\text{Mo/TiO}_2 \gg \text{Mo/Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Mo/SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo/SiO}_2$$

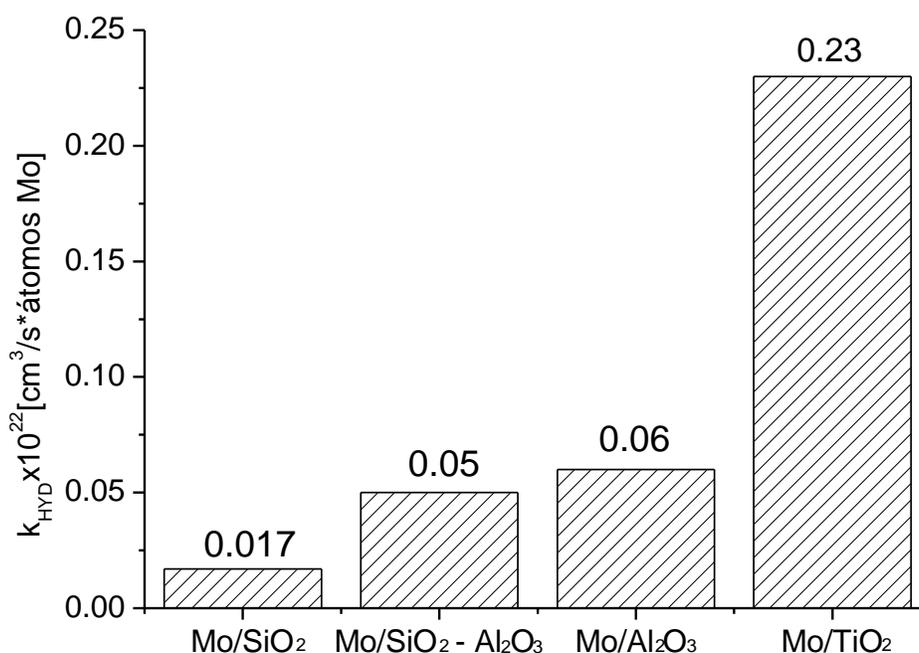


Figura 14. Constantes de hidrogenación (k_{HYD}) de los catalizadores no promovidos expresada en $cm^3/s \cdot \text{átomos de molibdeno}$. *Nota: Condiciones de reacción: 320°C y 1200 psig.

En la tabla 7 se exhibe un resumen del valor de las constantes de los catalizadores en cada ruta.

cm³/s*átomos de molibdeno	Mo/SiO₂	Mo/SiO₂-Al₂O₃	Mo/Al₂O₃	Mo/TiO₂
<i>k_{HYD}</i>	0.017	0.05	0.06	0.23
<i>k_{DDS}</i>	0.03	0.07	0.06	0.19

Tabla 7. Constantes de DDS e HYD para los catalizadores no promovidos

Comparando los valores de k_{DDS} y k_{HYD} del catalizador soportado en titania nos damos cuenta de que la k más alta se da en la ruta de HYD por lo que es razonable decir que la titania favorece la ruta de hidrogenación, en concordancia con valores reportados previamente

[9]. Por su lado, la sílice favorece la ruta de DDS. En la sección siguiente se hará un análisis detallado de la selectividad.

3.1.3 Selectividad de catalizadores no promovidos a la ruta de DDS.

La selectividad hacia la DDS se calcula dividiendo la constante de DDS entre la de HYD. La selectividad evidencia la ruta de reacción preferente de cada catalizador. En la tabla 8 se muestran los valores de selectividad para los catalizadores no promovidos. Se observa que la selectividad del soportado en alúmina no muestra una preferencia hacia alguna ruta (tabla 8). El catalizador soportado en titania es el único que muestra preferencia por la ruta de HYD. Asimismo, se nota que al agregar sílice a la alúmina genera un favorecimiento por la ruta de DDS.

Catalizador	Selectividad <i>k</i>DDS/<i>k</i>HYD
Mo/SiO₂	1.8
Mo/SiO₂-Al₂O₃	1.4
Mo/Al₂O₃	1
Mo/TiO₂	0.8

Tabla 8. Valores de selectividad para cada catalizador no promovido.

De los resultados obtenidos de actividad y selectividad se nota que, de todos los catalizadores no promovidos, el catalizador soportado en titania presenta la mayor actividad y el mayor carácter hidrogenante. La mayor actividad en el catalizador de titania se puede explicar por las siguientes razones:

1. Un incremento en el número de sitios CUS en el catalizador. Esto ocurre porque se establece un ciclo redox entre el molibdeno y especies de titanio Ti³⁺ que se forman bajo las condiciones de reacción. Estas especies funcionan como un promotor electrónico

para el MoS₂ inyectando densidad electrónica y así formando o recuperando más rápidamente las vacantes de sulfuro [9].

2. Un incremento en el carácter hidrogenante en los sitios de hidrogenación. Esto se explica porque sobre la titania es más probable que se generen estructuras MoS₂ tipo II altamente activas debido a que la interacción con el soporte es menos intensa que en otros soportes como alúmina. Además, la fase activa se dispersa mejor en titania [9].

También los resultados revelan que para los catalizadores no promovidos la actividad y la selectividad dependerán muy fuertemente del soporte utilizado. Dependiendo del tipo de interacciones que se den entre el soporte y la fase soportada. Por ejemplo, en la sílice se dan interacciones débiles, se genera un catalizador con una fuerte preferencia por la ruta de DDS mientras que, en uno soportado en alúmina, con interacciones fuertes, no genera una preferencia por alguna de estas rutas. En soportes con características semiconductoras se genera un catalizador con preferencia hacia la ruta de HYD.

3.1.4 Estudio del efecto de la adición de cobalto a la actividad de los catalizadores no promovidos.

Se procedió a realizar pruebas a los catalizadores de molibdeno promovido con cobalto en una relación Co/(Co+Mo) de 0.3. Se analizará el efecto del Co en la actividad y selectividad en catalizadores preparados en diferentes soportes.

3.1.5 Actividad en catalizadores promovidos con cobalto.

En la figura 15 se muestran los valores obtenidos para la k_{global} de reacción de HDS de DBT en catalizadores promovidos con cobalto. El cambio en la

preparación se ve reflejado en los resultados de la actividad. Se distinguen diferencias notables; el catalizador soportado en alúmina presenta una actividad aproximadamente 3.4 veces más alta que la del soportado en sílice-alúmina, la constante del soportado en titania se encuentra en un valor intermedio al soportado en alúmina, el catalizador soportado en sílice presenta la menor actividad. El orden de actividades es el siguiente: $CoMo/Al_2O_3 > CoMo/TiO_2 \gg CoMo/SiO_2 - Al_2O_3 > CoMo/SiO_2$

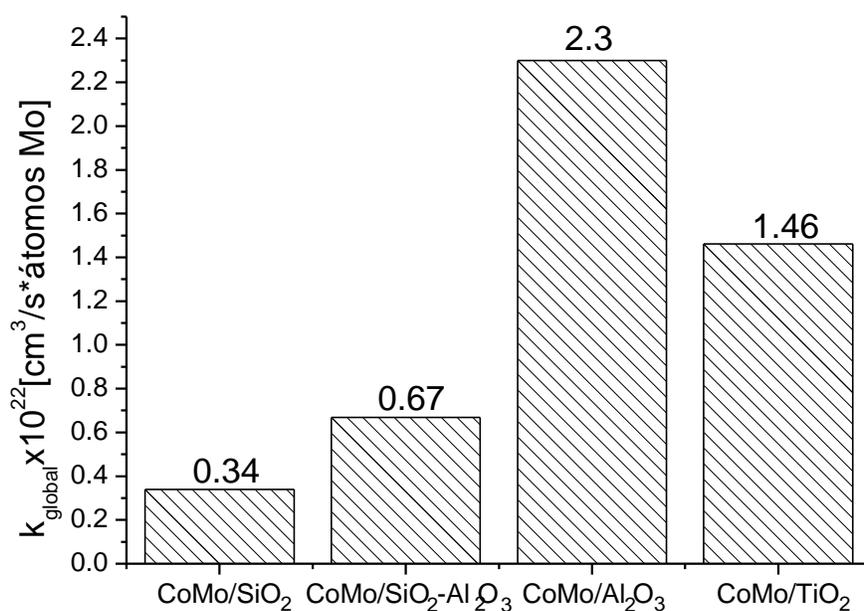


Figura 15. Constantes globales de la reacción de DBT para los catalizadores promovidos expresada en $cm^3/s \cdot \text{átomos de molibdeno}$. *Nota: Condiciones de reacción: 320°C y 1200 psig.

El objetivo principal de estas mediciones es el poder comparar como afecta la adición del cobalto a la actividad catalítica, esto lo medimos viendo el cambio en las constantes de reacción. El catalizador soportado en titania mostro un aumento en su constante a comparación del no promovido de aproximadamente 3.3 veces más. Éste es el menor incremento de constante generado por la adición de Co en todos los

catalizadores estudiados. Esto pone de manifiesto que la promoción de MoS₂ soportado en titania es baja. Este resultado ha sido reportado en repetidas ocasiones [1,2].

El catalizador soportado en alúmina muestra el mayor aumento en su constante (aproximadamente 19.1 veces más) esto concuerda con lo dicho en trabajos previos [9, 17]. En la tabla 9 se muestran los valores de las constantes globales para catalizadores promovidos y sin promover.

Soporte	k_g no promovido	k_g promovido
SiO₂	0.043	0.34
SiO₂-Al₂O₃	0.11	0.67
Al₂O₃	0.12	2.3
TiO₂	0.46	1.46

Tabla 9. Comparación de valores de k_{global} de los catalizadores promovidos y sin promover. *Nota: Condiciones de reacción: 320°C y 1200 psig. **Las unidades de las constantes son cm³/s*átomos de molibdeno

De esta parte se puede decir que la adición de cobalto genera un cambio en los catalizadores que genera un aumento en las constantes de rapidez globales. También con los resultados obtenidos se aprecia que estos cambios tendrán efectos diferentes en las constantes dependiendo del tipo de soporte en el que se haya preparado el catalizador.

3.1.6 Efecto del soporte en la selectividad de la reacción de HDS de DBT para catalizadores promovidos.

Para saber el efecto de la adición del cobalto en la selectividad se analizaron las constantes de DDS e HYD de los catalizadores.

A. Constante de desulfuración directa de DBT (k_{DDS})

En la figura 16 se muestran los valores obtenidos para las constantes k_{DDS} mediante el ajuste para las reacciones de HDS de DBT. Se muestra que el catalizador soportado en alúmina tiene el valor más grande de k_{DDS} seguido por el preparado en titanía. Los soportados en sílice y sílice-alúmina presentan constantes mucho menores pero cercanas entre sí. En la figura resalta que la incorporación de cobalto favorece mayoritariamente a la alúmina.

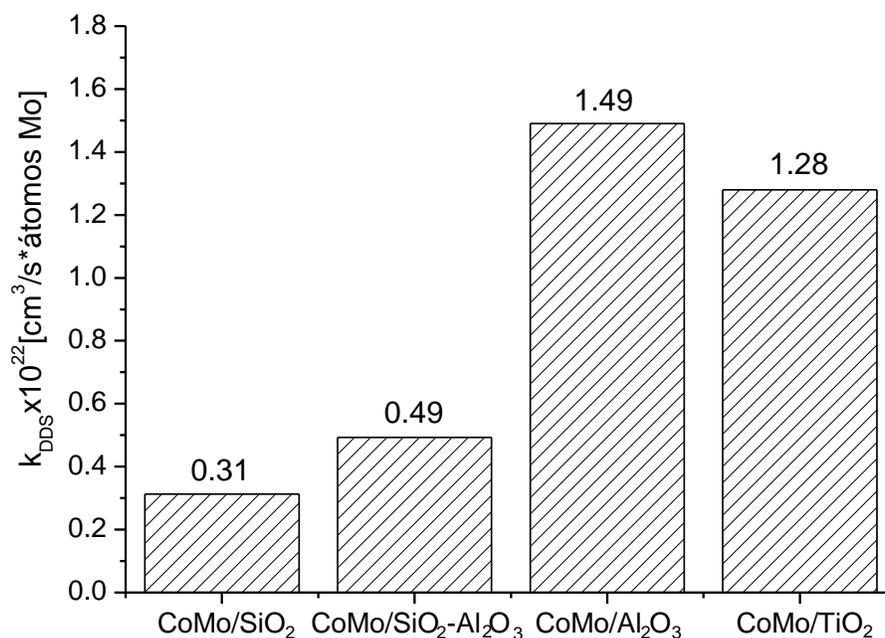


Figura 16. Constantes de desulfuración directa (k_{DDS}) de los catalizadores promovidos expresada en $\text{cm}^3/\text{s} \cdot \text{átomos}$ de molibdeno.

*Nota: Condiciones de reacción: 320°C y 1200 psig.

El orden de las constantes es el siguiente:

$$CoMo/Al_2O_3 \approx CoMo/TiO_2 \gg CoMo/SiO_2 - Al_2O_3 \approx CoMo/SiO_2$$

Adicionar sílice a la alúmina en este caso disminuye la k_{DDS} . Es evidente que el soporte influye en el efecto del cobalto en la selectividad de la ruta de DDS. Los cambios generados por la adición del Co se ven reflejados en el valor de las constantes.

B. Constante de hidrogenación de DBT (k_{HYD})

En la figura 17 se muestran los valores obtenidos para las constantes de k_{HYD} de HDS de DBT. En primera instancia se nota que los valores de las constantes son más cercanos y no hay diferencias tan grandes como en los valores de DDS. Se observa que el catalizador soportado en titania promovido con cobalto es el que presenta un valor de k_{HYD} mayor. Para la serie SiO_2 , Al_2O_3 y $SiO_2-Al_2O_3$ los valores de los soportados en sílice-alúmina y alúmina son muy parecidos.

Parece ser que la adición de sílice a la alúmina no genera un cambio favorable en el valor de la k_{HYD} sino todo lo contrario. El catalizador soportado en titania sigue mostrando un carácter hidrogenante mayor al del resto. Los valores de k_{HYD} son significativamente menores a los de k_{DDS} por lo que es válido decir que los efectos de la adición de cobalto se ven reflejados en la ruta de DDS, siendo el más evidente el favorecimiento marcado por esta ruta.

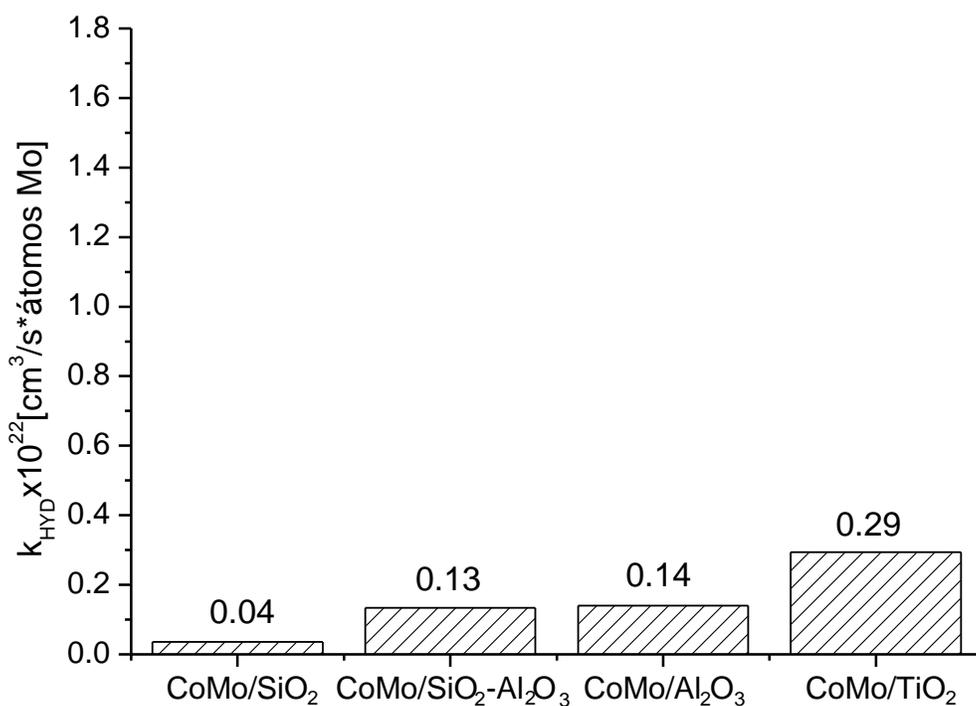


Figura 17. Constantes de hidrogenación (k_{HYD}) de los catalizadores promovidos expresada en $\text{cm}^3/\text{s} \cdot \text{átomos}$ de molibdeno. *Nota: Condiciones de reacción: 320°C y 1200 psig.

3.1.7 Selectividad en catalizadores promovidos

Con la intención de estudiar el efecto de la promoción con cobalto en los catalizadores, se calcularon y compararon las selectividades de cada uno, estas se presentan en la tabla 10. En ella se aprecia que todos los catalizadores promovidos presentan una preferencia por la ruta de DDS. Resalta que en este caso el catalizador soportado en alúmina es el que muestra la mayor preferencia por esta ruta, por otro lado, el soportado en sílice muestra una selectividad mayor que el preparado en titania y

sílice-alúmina. Aunque el preparado en titania tiene la mayor constante de HYD también muestra una mayor preferencia por la ruta de DDS.

Catalizador	Selectividad kDDS/kHYD
CoMo/SiO₂	7.8
CoMo/SiO₂- Al₂O₃	3.8
CoMo/Al₂O₃	10.6
CoMo/TiO₂	4.4

Tabla 10. Selectividad de los catalizadores promovidos.

De estos resultados se puede decir que promover con cobalto aumenta la selectividad hacia la DDS en todos los catalizadores. El hecho de agregar sílice a la alúmina, a diferencia de los no promovidos donde se veía un aumento, genera una disminución de la selectividad hacia la DDS volviéndolo el de menor predilección hacia esta ruta. También cabe destacar que, aunque el catalizador soportado en titania tiene características hidrogenantes fuertes, promover con cobalto hace que su ruta preferente sea la de DDS.

3.1.8 Efecto del soporte en el factor de promoción

Cada uno de los catalizadores mostró un aumento en el valor de la constante al ser promovido con cobalto. Este fenómeno se mide normalmente como el factor de promoción. Este factor se calcula dividiendo la k_{global} del catalizador promovido entre la del no promovido y nos indica que tanto se ha promovido. De todos los catalizadores analizados en este trabajo se obtuvo que el catalizador soportado en alúmina muestra el mayor nivel de promoción y el catalizador soportado en titania muestra la menor promoción (ver tabla 11). El orden del factor de promoción queda de la siguiente manera:

$$Al_2O_3 \gg SiO_2 \approx SiO_2 - Al_2O_3 > TiO_3.$$

Soporte	kglobal cat. no promovido	kglobal cat. promovido	Factor de promoción
SiO₂	0.043	0.34	7.9
SiO₂-Al₂O₃	0.11	0.67	5.8
Al₂O₃	0.12	2.3	19.1
TiO₂	0.46	1.46	3.3

Tabla 11. Factor de promoción para los diferentes soportes. *Nota: unidades de constantes: $\text{cm}^3/\text{s} \cdot \text{átomos de molibdeno}$

Con estas pruebas se logró ver que el hecho de promover con cobalto beneficia más al catalizador soportado en alúmina (con características aislantes) que al soportado en titania (con características de semiconductor). La promoción con cobalto beneficiará principalmente la ruta de DDS más que a la de HYD. También basándonos en las variaciones que hay en el factor de promoción en los diferentes soportes se concluye que el nivel de promoción de los catalizadores va a depender de las características individuales de cada soporte que se esté utilizando. Esto en concordancia con lo reportado en varias ocasiones.

3.2 Análisis experimentos UV-Vis-NIR

Se realizaron caracterizaciones por espectroscopia DRS UV-Vis-NIR de reflectancia difusa para sólidos, en la región del espectro electrónico de 190-2600 nm. Esto con el objetivo de estudiar las especies presentes en los diferentes catalizadores y los posibles cambios relacionados con el soporte utilizado. La caracterización de los materiales catalíticos se llevó a cabo en diferentes condiciones: a) en ambiente aislado, con la muestra dentro de una celda, b) inmediatamente después de sacar la muestra de

la celda y c) la muestra en condición hidratada. Estas condiciones se plantearon para observar si estas variaciones generan un cambio en los catalizadores y por consiguiente en los espectros. También se desea estudiar los cambios producidos por la promoción con cobalto. La caracterización fue realizada a los catalizadores en estado oxidado.

Antes de poder realizar las caracterizaciones, fue necesario realizar una serie de pruebas que nos permitirían ver si los materiales presentaban alguna falla y si contaban con las características deseadas para poder realizar los análisis de manera óptima y correcta. Estos se muestran en el anexo D.

3.2.1. Comparación de las ventanas utilizando TiO_2

Para conocer el comportamiento de las ventanas con una muestra, se estudió su comportamiento con titania, ya que a diferencia de la sílice esta tiene propiedades semiconductoras y presenta una banda de transferencia de carga (BTC) alrededor de 315 nm. En la figura 23 se presenta el espectro de titania con la ventana gruesa #4. Se observa que en el espectro de titania hay dos bandas, la primera en ~ 270 nm y la segunda en ~ 215 nm. El comportamiento que muestra la titania en la figura 23 no corresponde con el observado en la literatura (espectros en figura 26). En los espectros de la literatura se muestra que la titania empieza a absorber radiación en ~ 400 nm y la señal se mantiene arriba hasta ~ 215 nm que es donde baja [34]. Conjuntamente se observó que, a diferencia de la sílice, la titania tiene señales débiles de grupos -OH y H_2O . Como el comportamiento que presenta la titania no es el reportado normalmente, se analizó la titania con la ventana única y la ventana gruesa #4. La comparación se muestra en las figuras 24 y 25.

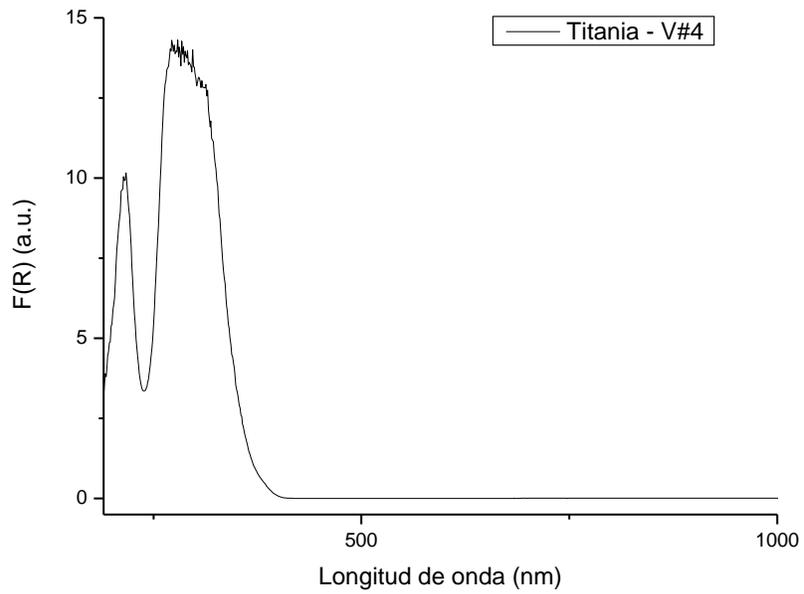


Figura 23. Titania analizada en porta muestras cuadrado con ventana gruesa #4.

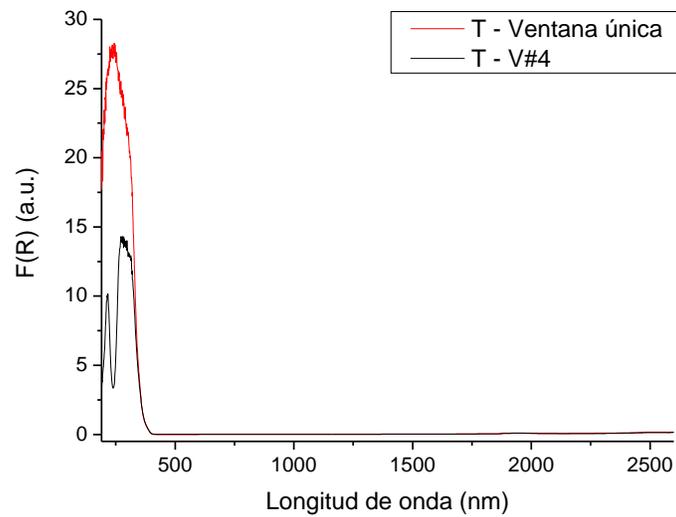


Figura 24. Espectros de titania P25 Degussa utilizando diferentes ventanas.

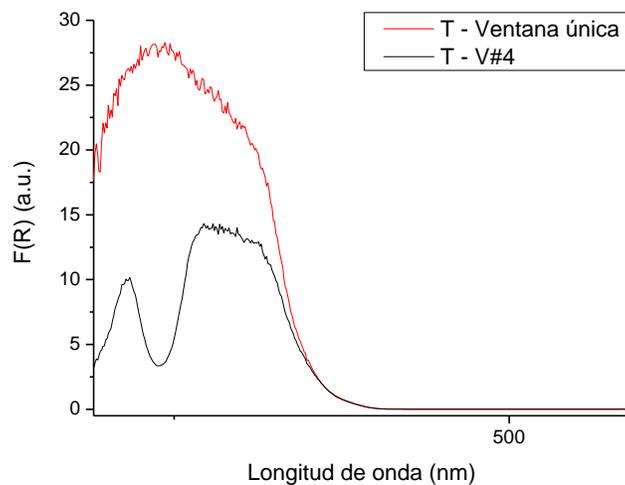


Figura 25. Acercamiento de espectros de titania en diferentes ventanas.

En las figuras 24 y 25 se aprecia como cambiando el tipo de ventana (el grosor) el espectro presenta variaciones; el espectro con la ventana gruesa es considerablemente menos intenso y este muestra dos picos separados en ~ 270 nm y ~ 215 nm; el espectro con la ventana única no presenta estas características, es solo una BTC consistente. De la literatura [7] se sabe que el dióxido de titanio tiene 3 estructuras cristalinas. En la muestra analizada (Titania P25 Degussa) se encuentran dos, anatasa y rutilo con estructura tetragonal centrada en la cara y tetragonal simple respectivamente [7]. La titania tiene sólo geometría octaédrica en anatasa y en rutilo, por lo que no se explica la presencia de dos picos con máximos en ~ 270 y ~ 215 nm. Esto lleva a pensar en las razones por las cuales el espectro con la ventana gruesa #4 sea diferente. Sea cual fuera la razón (el grosor de las ventanas no permite el paso de la luz hacia la muestra, o la salida de la luz difusa desde la muestra, etc.). Lo que es evidente es que en el intervalo hay una caída que no es atribuible a la muestra.

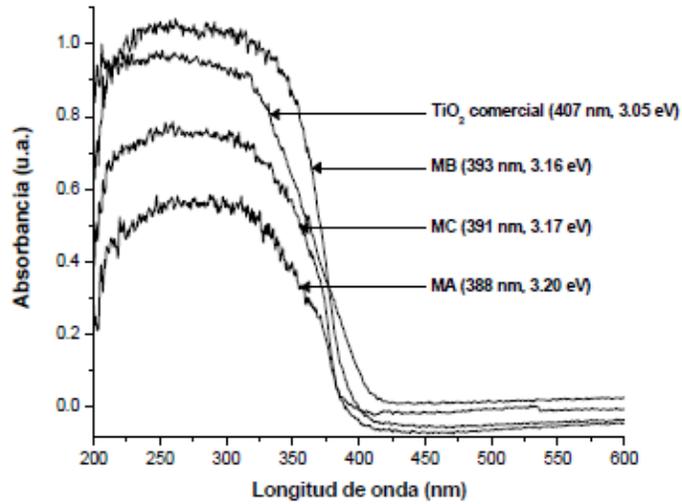


Figura 26. Espectros de titania reportados en la literatura [34].

Se llegó a la conclusión de que el espectro tomado con la ventana única es el adecuado, ya que se comparó con los encontrados en la literatura y el comportamiento es similar. En la figura 26 se muestran espectros de titania P25 Degussa encontrados en la literatura en absorbancia y concuerdan con el nuestro tomado con la ventana única que se muestra en la figura 27. En ambos casos se comporta como una banda de transferencia de carga (BTC).

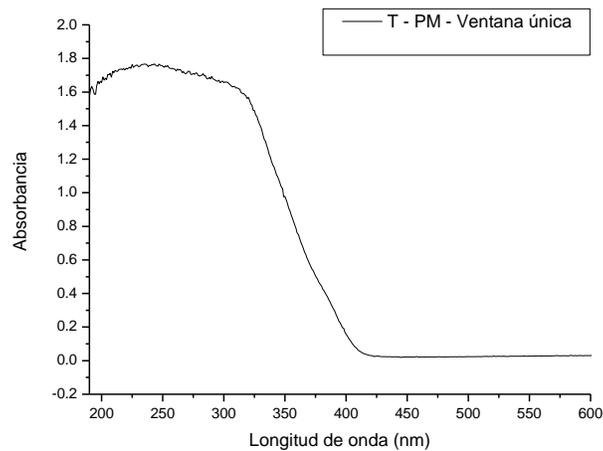


Figura 27. Espectro de titania tomado con la ventana única

3.2.2. Efecto de la ventana gruesa sobre los espectros

Para poder conocer los efectos que tienen las ventanas gruesas en los análisis UV-Vis-NIR DRS, se procedió a comparar los espectros de; titania, catalizador de molibdeno soportado en titania y cobalto molibdeno soportado en titania, todos tomados con la ventana gruesa #4. Estos espectros se muestran en la figura 28. En esta figura se puede apreciar que los tres espectros muestran un máximo y una caída en ~ 270 nm y vuelve a subir ~ 215 nm.

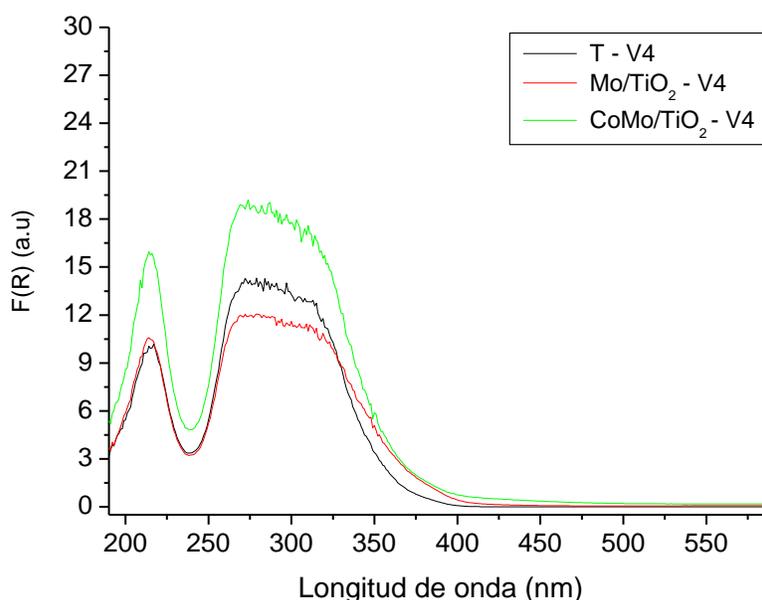


Figura 28. Comparación de los espectros de titania, Mo/TiO₂ y CoMo/TiO₂ con la ventana gruesa.

Esta figura nos permite decir con mayor seguridad que la caída que observamos en los espectros se debe a un artefacto de la ventana y no a una señal de la muestra en particular. Llegamos a esta conclusión debido a que independientemente del tipo de muestra en los tres espectros el valor mínimo al que llega la caída es un valor muy similar ($F(R) \sim 5$). Para

los análisis siguientes para este trabajo se decidió quitar la zona comprendida de los 190 nm a 270 nm de los espectros tomados con ventanas gruesas, que es donde ocurre el artefacto causado por la ventana en el espectro.

3.2.3. Estudio de las condiciones óptimas para la toma de espectros

La caracterización por UV-Vis-NIR DRS se realizó a los catalizadores en estado oxidado. Este análisis se realiza en un ambiente aislado dentro de una celda (*in situ*) y con la muestra al medio ambiente (fuera de la celda). Debido a esta técnica de caracterización en celda, es necesario el uso de una rondana de teflón para bloquear que el pegamento que une la ventana de cuarzo a la celda sea analizado por el espectrofotómetro. Se analizaron diferentes tamaños de diámetro (13 y 15 mm) de rondanas de teflón para saber si este tiene algún impacto en los espectros y saber cuál funciona mejor. En la figura 29 se muestran los espectros tomados con las diferentes rondanas y se puede observar que no hay diferencia entre una rondana u otra, por lo que la rondana a utilizar será la de 13 mm de diámetro.

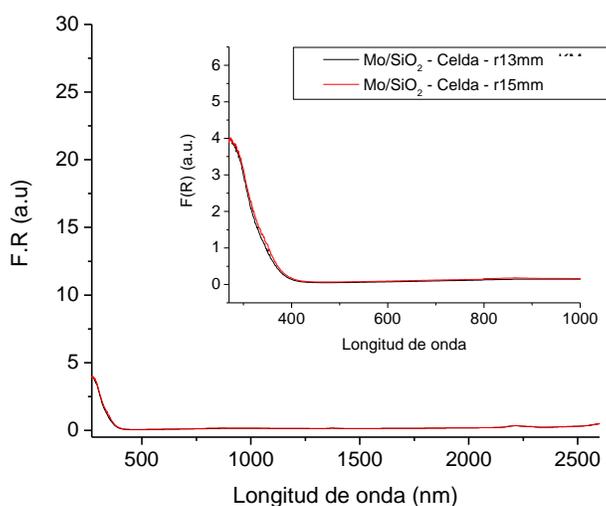


Figura 29. Comparación de espectros utilizando diferentes rondanas de teflón.

También se compararon espectros del catalizador Mo/SiO₂ en el portamuestras aumentando el grado de empaque, en estos se observó que mientras más empacado esté el catalizador en el portamuestras el espectro disminuirá en intensidad, alrededor del 3%. Sin embargo, es bien sabido que la calidad del espectro depende de una adecuada preparación de la muestra. Por ello, es mejor empaclar bien el polvo en el portamuestras.

Gracias a los análisis hechos, las consideraciones a la hora de tomar los espectros serán las siguientes:

1. Los espectros secos (en celda) se tomarán con la rondana de teflón de 13 mm.
2. Los polvos se empaclarán en el portamuestras lo mejor posible.
3. Los espectros tomados con ventanas gruesas se estudiarán en la región comprendida de 270 nm – 2600 nm.

3.2.4. Celda abierta y V#4

La celda que se utiliza en los experimentos *in situ* tiene pegada una ventana gruesa. Para comparar las dos ventanas gruesas que se emplean, en este estudio, se tomó un espectro del catalizador Mo/SiO₂ hidratado dentro de la celda (sin estar en ambiente aislado, tomado con la celda abierta), y otro espectro en el portamuestras, con la ventana gruesa #4. Estos se muestran en la figura 31. Se observa que el espectro tomado en la celda abierta es menos intenso que el tomado con la V#4. Observamos la BTC que corresponde a la transición de O²⁻ → Mo⁶⁺ en ambos casos [9,26,27].

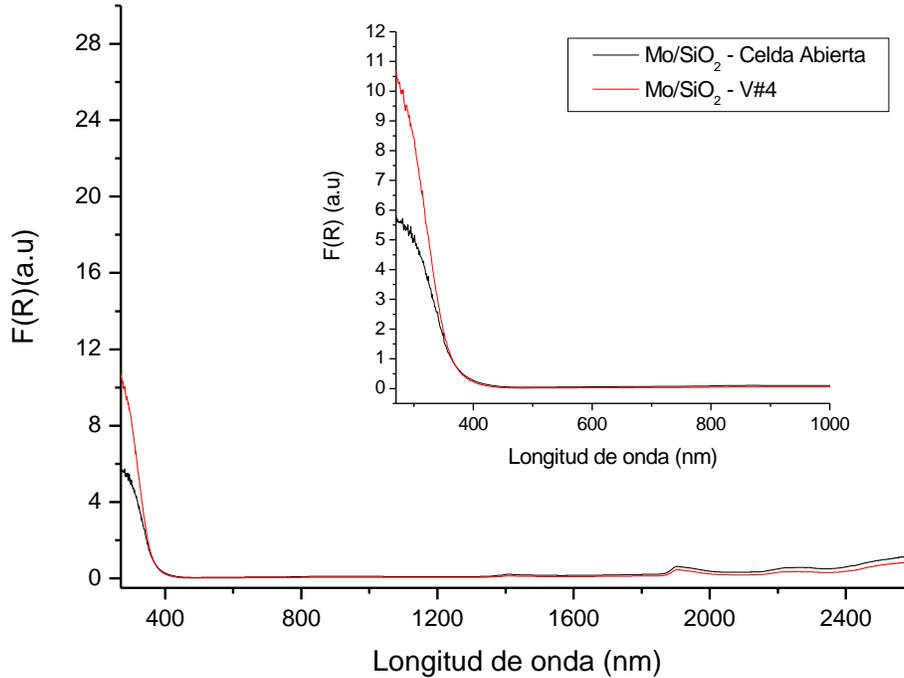


Figura 30. Espectro de Mo/SiO₂ en diferentes ventanas gruesas.

Para poder discutir más adecuadamente las diferencias, se procedió a obtener la energía del borde de absorción graficando la energía (que se obtiene a partir de la longitud de onda) contra $[F(R) \cdot hv]^2$. Estas gráficas se conocen como gráficas Tauc. En ellas se traza una línea recta que abarque la mayor cantidad de puntos y el punto que cruza con el eje de energía (medida en eV) nos dará el valor de E_g . El hueco que se genera cuando los puntos se van separando del eje se le conoce como pre-borde de absorción y nos habla de los defectos que presentan las partículas soportadas.

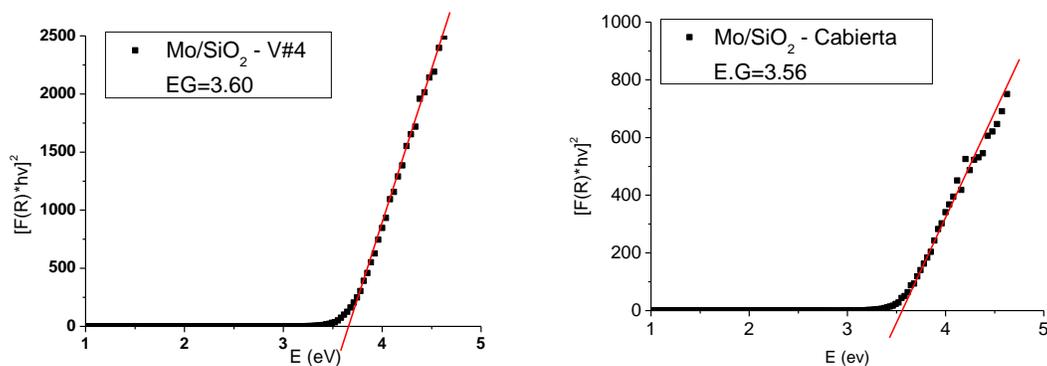


Figura 31. Gráficas de borde de absorción.

Los valores de E_g (Figura 31) encontrados se reportan en la tabla 12. En ella observamos que éstos son parecidos entre sí, con una diferencia de 0.04 eV.

Catalizador	Borde (eV)
Mo/SiO₂-Celda abierta (hid)	3.56
Mo/SiO₂-V#4 (hid)	3.60

Tabla 12. Valores de borde de absorción del catalizador Mo/SiO₂ hidratado.

Con estos resultados se hace evidente que los espectros que se toman dentro de la celda son menos intensos, debido probablemente a las condiciones de toma de espectros (uso de rondana, montaje para toma de espectros). Sin embargo, se debe hacer notar que el valor de E_g calculado en los dos casos es el mismo. Este hecho nos indica que se puede obtener el valor correcto de la energía del borde de absorción en los espectros tomados dentro y fuera de la celda. En los análisis siguientes se debe tomar en cuenta el hecho de que los espectros tomados dentro de la celda son menos intensos.

3.2.5. Mo/SiO₂ – Celda abierta, V#4 y ventana única

Se realizaron comparaciones utilizando las 3 ventanas disponibles en el laboratorio con el catalizador Mo/SiO₂ hidratado. Estas se presentan en la Figura 32. Se observa que hay diferencias en la intensidad de los espectros. El tomado con la celda abierta el menos intenso y el tomado con la ventana delgada el de mayor.

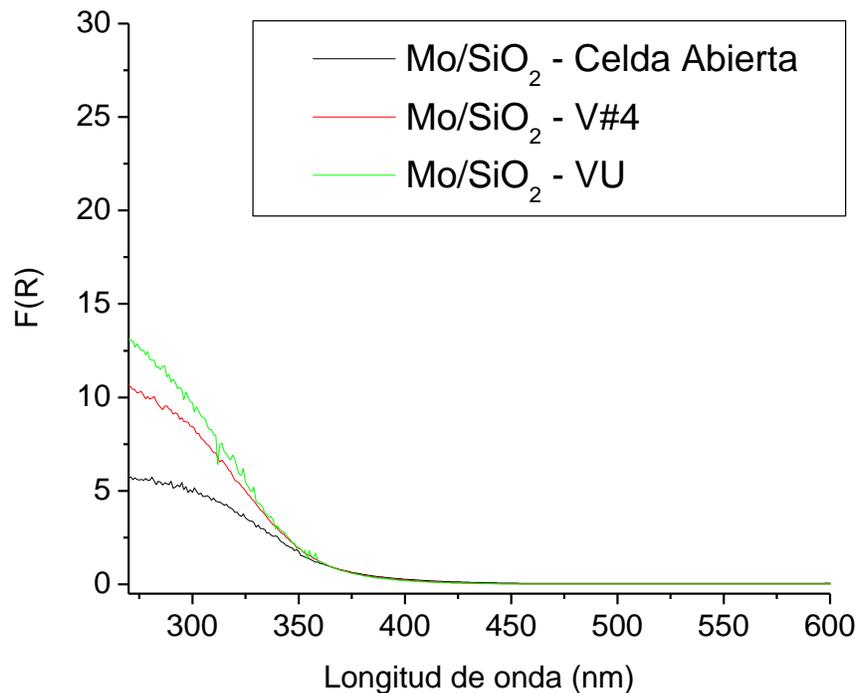


Figura 32. Espectros de Mo/SiO₂ tomados con celda abierta, V#4 y VU.

Se determinaron los valores de E_g de cada espectro:

- 3.56 eV para el espectro tomado con celda abierta.
- 3.60 eV para el espectro tomado con V#4.
- 3.67 eV para el espectro tomado con VU.

Teniendo valores similares de E_g y pensando que la ventana de la celda ocasiona que los espectros se reduzcan en tamaño, se compararon los valores de intensidad de los dos espectros a lo largo de la región de 360

nm – 270 nm para ver si la diferencia es constante en esa región del espectro.

De esta comparación se hace evidente que los espectros tomados con la ventana delgada en el valor máximo del espectro (270 nm) tienen una intensidad 2.3 veces más grande que cuando se usa la celda.

3.2.6 Caracterización con espectroscopia UV-Vis-NIR a catalizadores no promovidos.

I. Caracterización de catalizadores no promovidos soportados en soportes aislantes

A continuación, se presentan las caracterizaciones realizadas a los catalizadores de Mo no promovidos en los soportes con características aislantes:

- Alúmina
- Sílice
- Sílice-alúmina

Las muestras se analizan en tres condiciones diferentes:

- a) Muestras secas. Para obtener estos espectros, los catalizadores se someten a un proceso de calcinación dentro de la celda.
- b) Muestras expuestas al ambiente, inmediatamente después de sacarlas de la celda.
- c) Muestras hidratadas, almacenadas en frascos durante un tiempo largo.

Este estudio se hace con la finalidad de obtener información estructural de las diferentes especies soportadas. Se pretende analizar si estas

especies son más o menos defectuosas en función del soporte utilizando el borde de absorción.

Las muestras se analizarán con diferente grado de hidratación para eliminar las contribuciones que puede tener el agua en los espectros y así obtener sólo la información procedente de las especies de Mo soportado.

Para el análisis y discusión de los resultados, en la tabla 13 se dan las posibles geometrías de las especies presentes en los catalizadores obtenidas de la literatura. Con esta tabla se podrán ubicar las especies en los espectros.

Elemento/Compuesto	Geometría	Región (nm)
Mo⁶⁺	Tetraédrica	230-280nm [26,27]
Mo⁶⁺	Octaédrica	270-330nm [26,27]
Grupos OH		~1400 nm [9]
		~2200 nm [9]
H₂O		~1900 nm [9]

Tabla 13. Geometría y zonas del espectro donde se encuentran las diferentes especies presentes en la superficie de los catalizadores.

Se presentan primero en la Figura 33 los resultados de lo observado en el ambiente aislado (seco), es decir, de los espectros tomados dentro de la celda. En cada espectro se puede observar la señal proveniente de la banda de transferencia de carga (BTC) que corresponde a la transición de $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ (ver tabla 13). El borde de absorción de la banda de transferencia de carga no tiene inflexiones que permitan discernir la presencia de especies con más de una geometría. La señal puede provenir de Mo^{6+} con geometría octaédrica o tetraédrica, en la región 270 nm – 330 nm [16].

Esta BTC tiene mayor intensidad en el catalizador soportado en sílice, en cambio en los soportados en alúmina y sílice-alúmina la intensidad no varía tanto. Sin embargo, esta diferencia no es muy significativa.

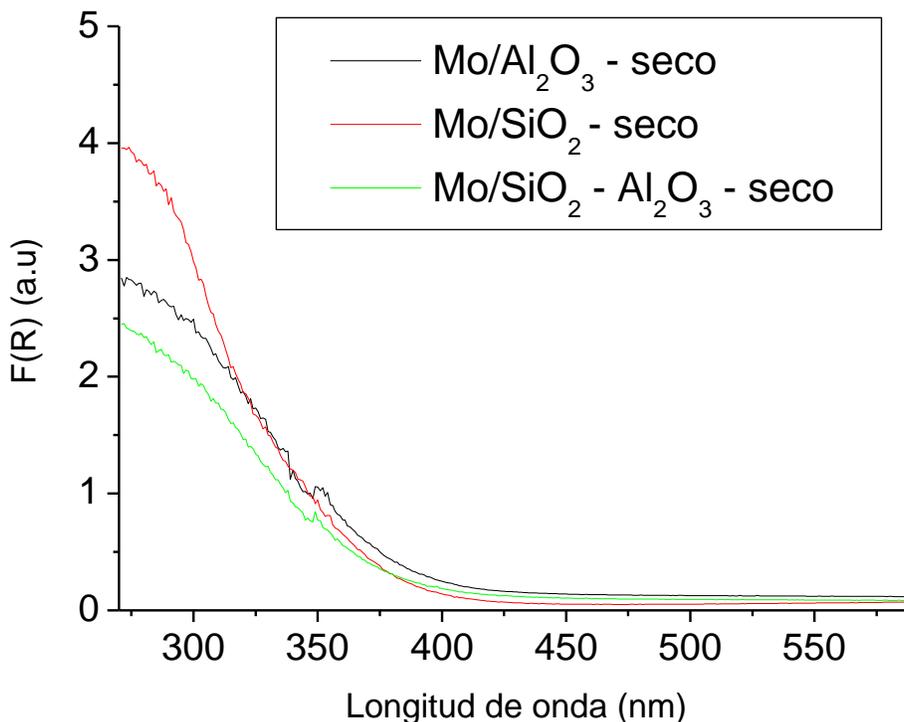


Figura 33. Espectros de los catalizadores secos en soportes aislantes.

En la Figura 34 se observan las gráficas de T_{auc} de los catalizadores secos y en la tabla 14 se muestran los valores de E_g , así como los de la pendiente obtenida para cada borde de absorción. En estas gráficas se nota que la forma del pre-borde varía muy poco.

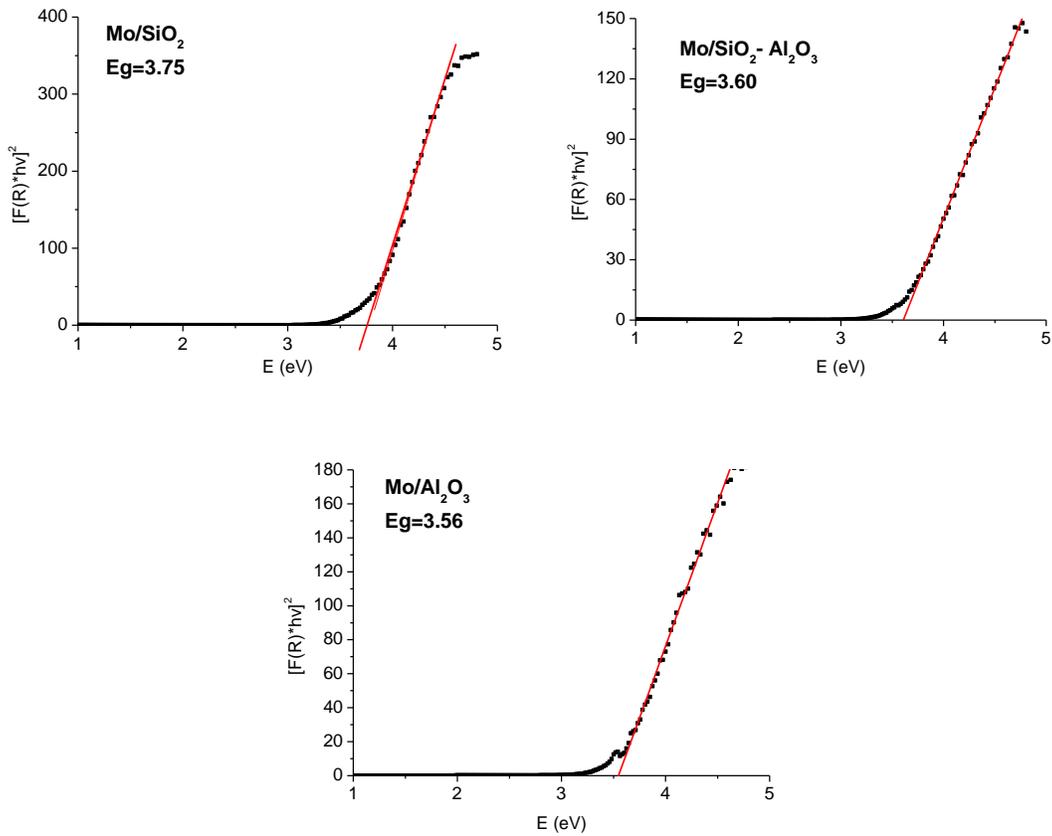


Figura 34. Gráficas de Tauc de los catalizadores en ambiente seco.

Respecto al valor de E_g , se encuentra que hay una similitud entre los catalizadores soportados en alúmina y sílice-alúmina. También se observa que el valor del E_g en el catalizador depositado en sílice es ligeramente más grande.

Catalizador	E_g .	m
Mo/Al₂O₃	3.56	173
Mo/SiO₂- Al₂O₃	3.60	132
Mo/SiO₂	3.75	445

Tabla 14. Valor de borde de absorción y su pendiente.

En resumen, la caracterización de catalizadores secos nos permite ver:

- a) La intensidad de la banda de transferencia de carga es similar en los tres casos.
- b) El pre-borde también es similar, indicando que el material soportado no presenta diferencias en cuanto a defectos.
- c) El valor de E_g es similar en los catalizadores depositados en alúmina y sílice-alúmina, mientras que el del catalizador depositado en sílice es ligeramente mayor.

Con la intención de seguir analizando las características de los catalizadores, se compararon los espectros tomados después del análisis en la celda. Esta comparación se muestra en la Figura 35. Hay que hacer notar que estos espectros fueron tomados con la ventana de 1 mm de espesor y que se analiza desde 190 hasta 2600 nm. En estas pruebas se muestra un cambio evidente: un aumento considerable en la intensidad de los espectros después de la celda a comparación con los espectros secos. Comparando los valores de intensidad en 270 nm de los catalizadores secos y los de después de celda nos damos cuenta de que el incremento es mayor a 2.3, por lo que este aumento se considera significativo.

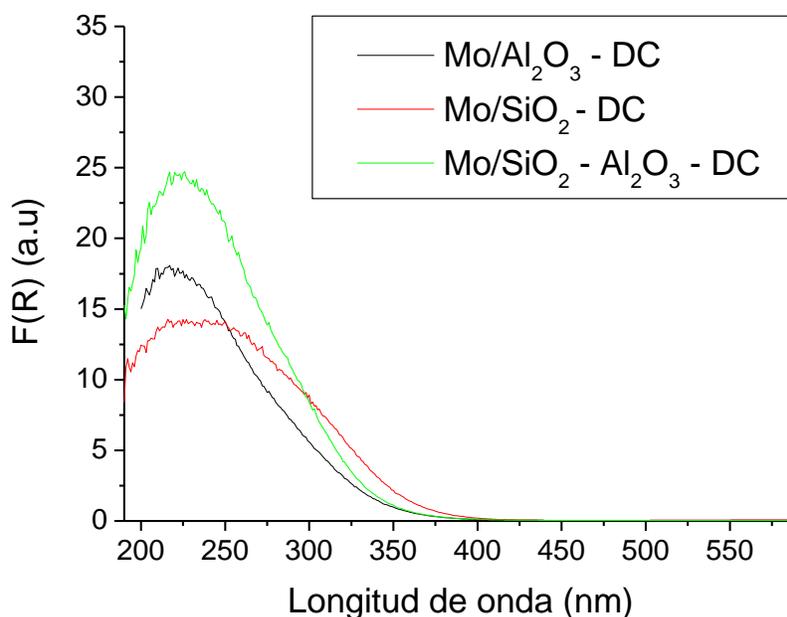


Figura 35. Espectros de los catalizadores en ambiente después de celda en soportes aislantes.

En la figura 35 se observa que el catalizador soportado en sílice-alúmina muestra la mayor intensidad. La forma de la banda de transferencia de carga es similar en los catalizadores depositados en alúmina y sílice-alúmina, mientras que el espectro de Mo/SiO₂ es más simétrico. Esto

podría deberse a que en el preparado en sílice tenemos una contribución mayor de un solo tipo de las especies de Mo^{6+} al espectro. En cambio, en los espectros de los catalizadores depositados en alúmina y en sílice-alúmina, parece haber la contribución de dos.

Para poder explicar la diferencia en la intensidad de los espectros, es necesario explicar la función de Kubelka-Munk $F(R)$:

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

La función de Kubelka-Munk está relacionada con dos coeficientes. El primero es el coeficiente de absorción (k) y el otro corresponde al coeficiente de dispersión (s). El coeficiente de absorción depende de las propiedades de absorción de la muestra, mientras que el coeficiente de dispersión depende de las dimensiones relativas de la longitud de onda (λ) y del tamaño de partícula. También es función de la relación de los índices refractivos de la muestra y del medio que la rodea [36, 16].

La presencia de agua en la muestra reduce el coeficiente de dispersión por lo que la función de Kubelka-munk aumenta causando que los espectros sean más intensos [36, 16].

Por tanto, la diferencia en intensidad está relacionada con el nivel de humedad de las muestras. Las muestras hidratadas son más intensas (el coeficiente de dispersión es más chico y está en el denominador).

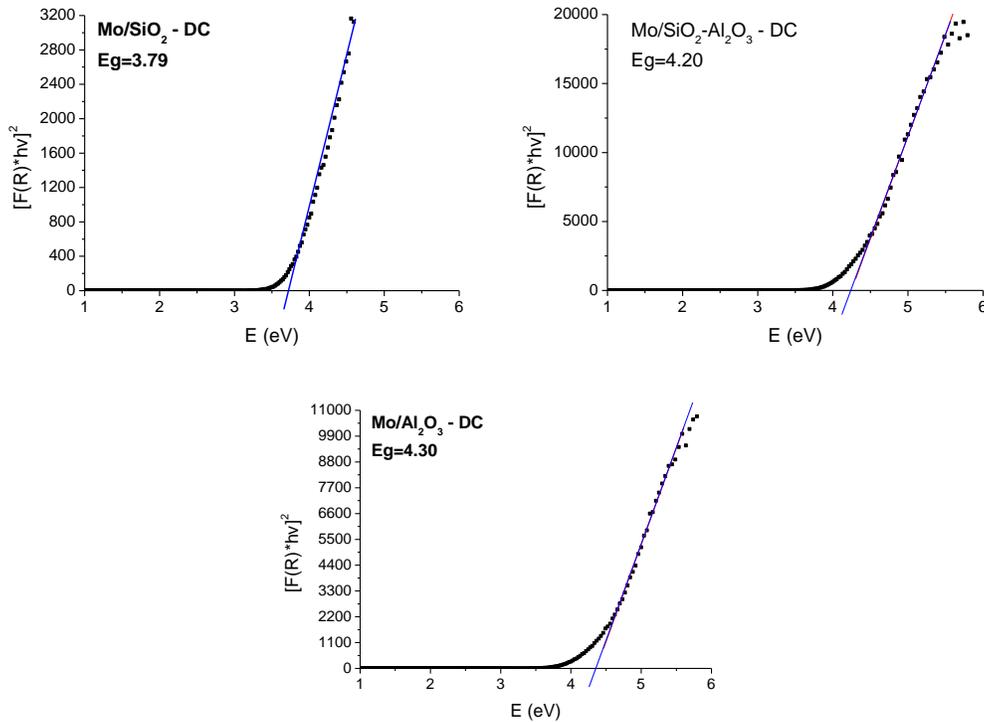


Figura 36. Gráficas de Tauc de los catalizadores después de celda.

En la figura 36 se muestran las gráficas de Tauc y en la tabla 15 los valores de E_g de los catalizadores después de celda. Hay un desplazamiento en los valores de E_g al comparar los valores de los secos y los de después de celda. Este es más evidente para los catalizadores preparados en alúmina y sílice-alúmina, ya que pasan de 3.56 eV a 4.2 eV y de 3.6 eV a 4.3 eV respectivamente.

Catalizador	E_g .	m
Mo/Al₂O₃	4.30	8238
Mo/SiO₂- Al₂O₃	4.20	14829
Mo/SiO₂	3.79	4209

Tabla 15. Valores de E_g de los catalizadores después de celda con su respectiva pendiente.

Esta diferencia en el valor de E_g puede ser muy informativa. Los valores de E_g del borde en los espectros de los catalizadores secos se obtienen con la gráfica de T_{auc} desde 400 hasta 270 nm (que es el límite que la ventana gruesa de la celda permite analizar), es decir, es una medida que está en una zona en donde probablemente no se ha terminado de definir el borde de absorción. Por otro lado, los valores de E_g en los espectros de los catalizadores después de celda se determinan en una gráfica que va de 400 a 190 nm, en donde el borde de absorción está bien definido.

- a) En el caso del espectro del catalizador Mo/SiO_2 el valor del borde de absorción es muy parecido en los dos casos descritos. Esto indica que el borde está bien definido en el espectro del catalizador seco, tomado dentro de la celda, con la ventana gruesa.
- b) En el caso de los espectros de los catalizadores soportados en alúmina y sílice-alúmina se presentan valores muy diferentes del borde de absorción dentro de la celda o después de celda, indicando que en este caso a la longitud de onda de 270 nm (límite de la ventana gruesa) el borde de absorción todavía no está definido. Esto indica que los valores correctos de E_g se determinan en las gráficas de T_{auc} de los espectros tomados después de celda.

Se analizaron las gráficas de T_{auc} de los tres catalizadores secos y después de celda; se encontró que en todos los espectros la muestra empieza a absorber luz aproximadamente en ~ 3.3 eV. Si medimos la diferencia de energía (eV) entre el punto en donde el catalizador empieza a absorber y el borde de absorción en los espectros tomados después de celda nos damos cuenta de que en Mo/SiO_2 esta diferencia es de ~ 0.5 eV (3.79 eV (borde de absorción) – 3.3 eV (energía en donde empieza la absorción)).

En el caso de los catalizadores soportados en sílice-alúmina ($E_g=4.3$ eV) y alúmina ($E_g=4.2$ eV), esta diferencia en energía es más grande, de 0.74 eV y 0.65 eV respectivamente. Al comparar estas diferencias se hace evidente que en los catalizadores preparados en alúmina y sílice-alúmina el tamaño del pre-borde (hueco) es más grande que el del preparado en sílice.

En investigaciones anteriores se relaciona el tamaño de este pre-borde con los defectos en las partículas soportadas [9]. Con estos resultados nos damos cuenta de que en el caso de la fase activa preparada en soportes aislantes hay mayor cantidad de defectos en alúmina y sílice-alúmina que en los preparados en sílice.

Los valores de E_g también nos pueden indicar el tamaño de las partículas soportadas en los catalizadores. Teniendo que entre más chicos son los valores de E_g las partículas soportadas serán más grandes, en este caso en sílice. Con valores más grandes se tienen partículas más chicas como en alúmina y sílice-alúmina [35].

También se obtuvieron las pendientes del borde de absorción. Si observamos el valor de la pendiente y el valor de la intensidad en los espectros nos damos cuenta de que podría existir una relación entre ellos. Pudiendo decir que con un aumento en la pendiente del borde esto nos habla de un aumento en la intensidad de los espectros.

En la Figura 37 podemos apreciar la región del cercano infrarrojo de los catalizadores secos (Figura 37 A) y los catalizadores después de celda (Figura 37 B). Al compararlas se observan diferentes cambios en los espectros de los catalizadores después de celda; en ~ 1900 nm se aprecia el crecimiento de la señal del H_2O , que es más intensa para el catalizador soportado en sílice. Esto quiere decir primero que los catalizadores se

hidratan inmediatamente después de sacarlos en la celda, lo que se refleja en un aumento de intensidad de los espectros, como se discutió anteriormente. También, que el catalizador depositado en sílice es el que se hidrata más.

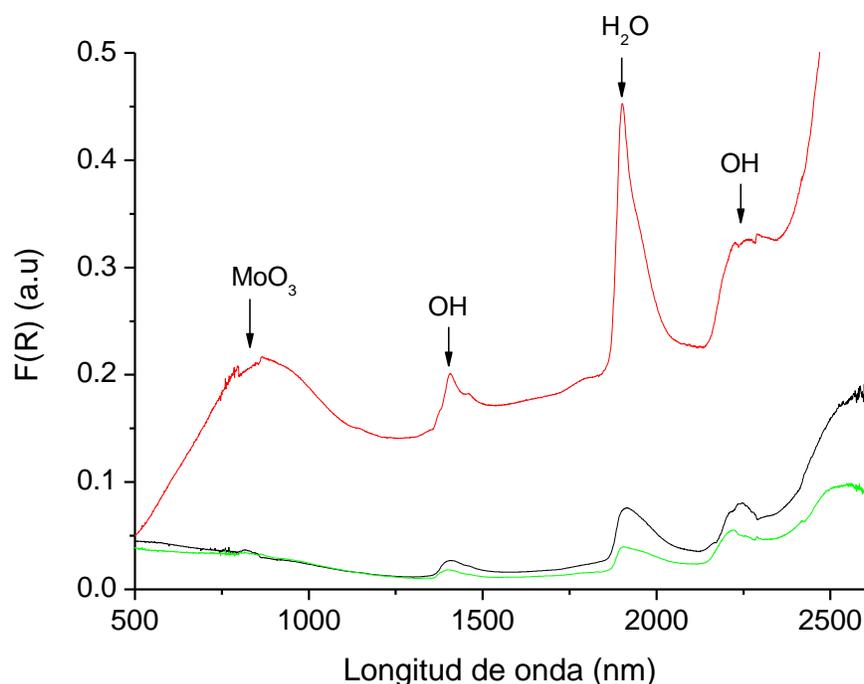


Figura 37A. Comparación de la zona cercano infrarrojo de los catalizadores secos.

Figura 37B. Comparación de la zona cercano infrarrojo de los catalizadores en ambiente después de celda.

La señal que se encuentra ~ 500 nm y ~ 1100 nm corresponde a MoO_3 másico amorfo [16, 9] y se observa que está presente en el catalizador preparado en sílice y que ésta crece cuando se saca de la celda. En los depositados en alúmina y sílice-alúmina no es apreciable ni en catalizadores secos, ni en catalizadores fuera de la celda.

La mayor presencia de MoO_3 en el catalizador soportado en sílice está en concordancia con que en sílice hay partículas depositadas más grandes

($E_g = 3.79$) ya que el MoO_3 amorfo está presente en forma de cristales másicos, indicando la presencia de partículas más grandes. Mientras que en alúmina y sílice-alúmina no se tienen este tipo de estructuras depositadas, sugiriendo una mejor dispersión de partículas que no llegan a ser tridimensionales. También las señales de los grupos OH en las regiones ~ 1200 nm y ~ 2200 nm se hacen más anchas y menos notorias.

Posteriormente se analizaron las muestras que estuvieron guardadas por un tiempo en frasco, a estas muestras se les conoce como hidratadas. Las comparaciones se muestran en la figura 38.

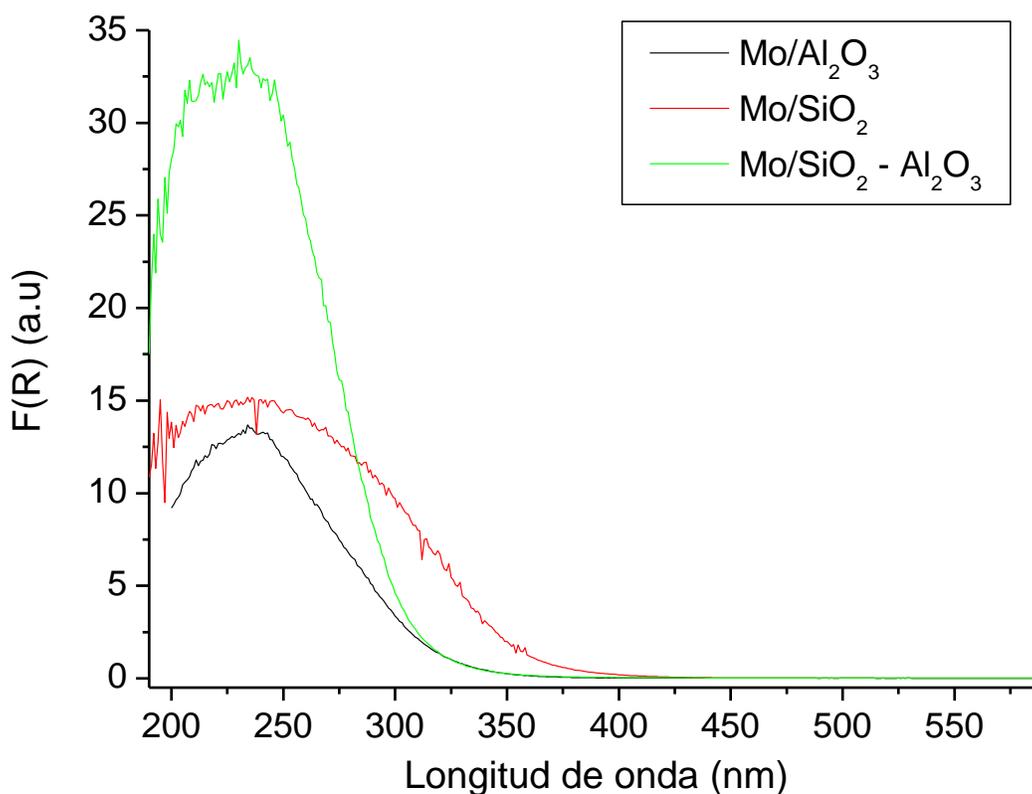


Figura 38. Espectros de los catalizadores en soportes aislantes hidratados.

En primera instancia se nota que la intensidad del espectro del catalizador soportado en sílice-alúmina se incrementa y cambia la forma del espectro. Por su lado, en los de los catalizadores soportados en sílice y en alúmina no se modifican de manera significativa ni su intensidad ni su forma.

Estas diferencias en los cambios de las características de los espectros nos dicen que para el catalizador soportado en sílice-alúmina con el paso del tiempo el agua sigue teniendo un efecto considerable, es decir, el coeficiente de dispersión sigue disminuyendo conforme se va hidratando la muestra.

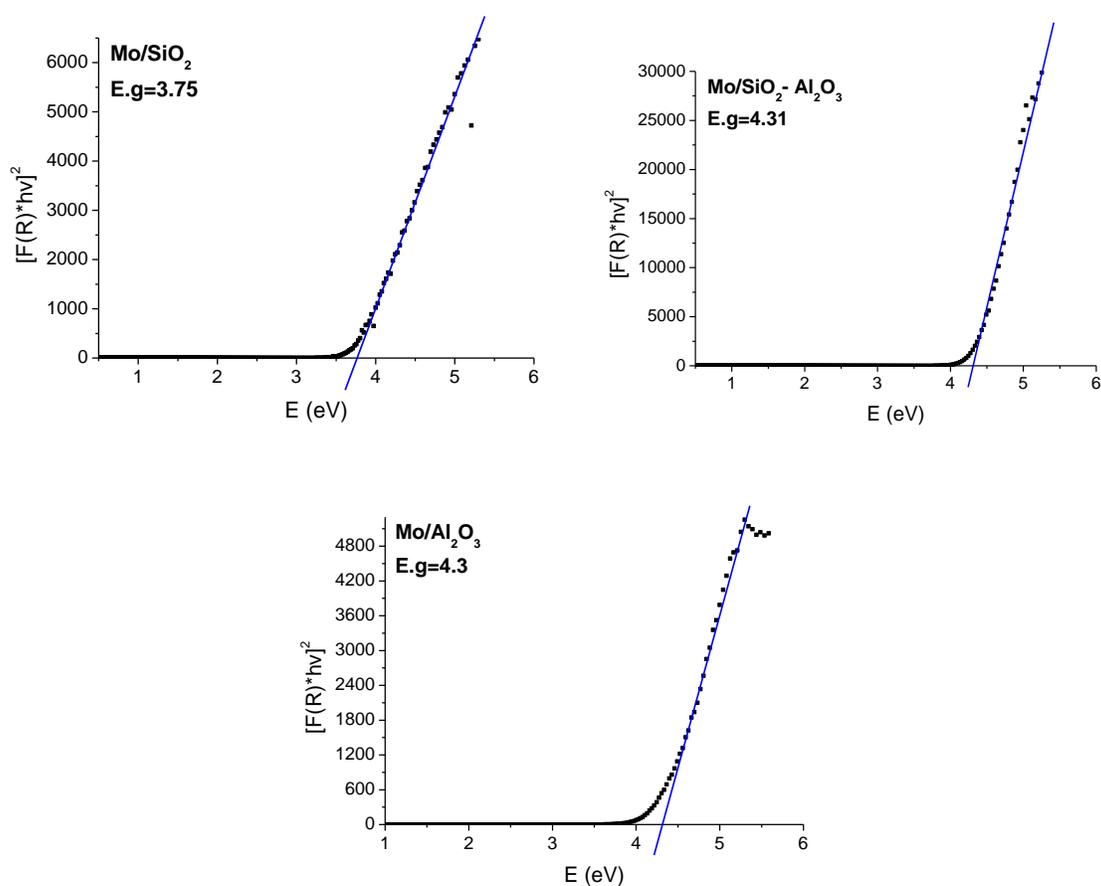


Figura 39. Gráficas de Tauc de los catalizadores hidratados.

Habiendo un cambio visual muy grande en el espectro del catalizador soportado en sílice-alúmina, de manera contraria el valor del E_g no presenta un cambio significativo (de 4.2 a 4.3). En la tabla 16 se presentan los valores de E_g para los catalizadores hidratados, así como el valor de sus pendientes.

Catalizador	E_g.	m
Mo/Al₂O₃	4.31	5329
Mo/SiO₂- Al₂O₃	4.31	35935
Mo/SiO₂	3.75	4227

Tabla 16. Valores de borde de absorción de los catalizadores hidratados y la pendiente del borde.

El hecho de que el valor de E_g se mantenga constante para los 3 catalizadores nos dice varias cosas:

- a) En los tres casos el tamaño de las partículas soportadas sigue siendo el mismo.
- b) Las especies presentes no han sido afectadas por el agua ya que su valor de E_g sigue siendo el mismo, aunque sus pendientes de borde de absorción hayan cambiado.

En resumen, se tienen las siguientes diferencias para los catalizadores preparados en soportes aislantes:

- a) El tamaño de las partículas soportadas es diferente, siendo más grandes en los catalizadores preparados en sílice.
- b) Los catalizadores soportados en alúmina y sílice-alúmina presentan mayores defectos.
- c) El H₂O en los catalizadores hace que crezcan en intensidad disminuyendo el coeficiente de dispersión.

d) El H₂O tiene un mayor efecto en el catalizador soportado en sílice-alúmina.

II. Caracterización de catalizador no promovido soportado en titania.

Ya que el soporte titania (TiO₂) presenta características de un semiconductor el análisis del catalizador no promovido soportado en titania se realiza por separado.

Con la intención de saber las diferencias entre el catalizador y el soporte se compararon los espectros de la titania y el catalizador Mo/TiO₂ hidratados, estos se muestran en la figura 41.

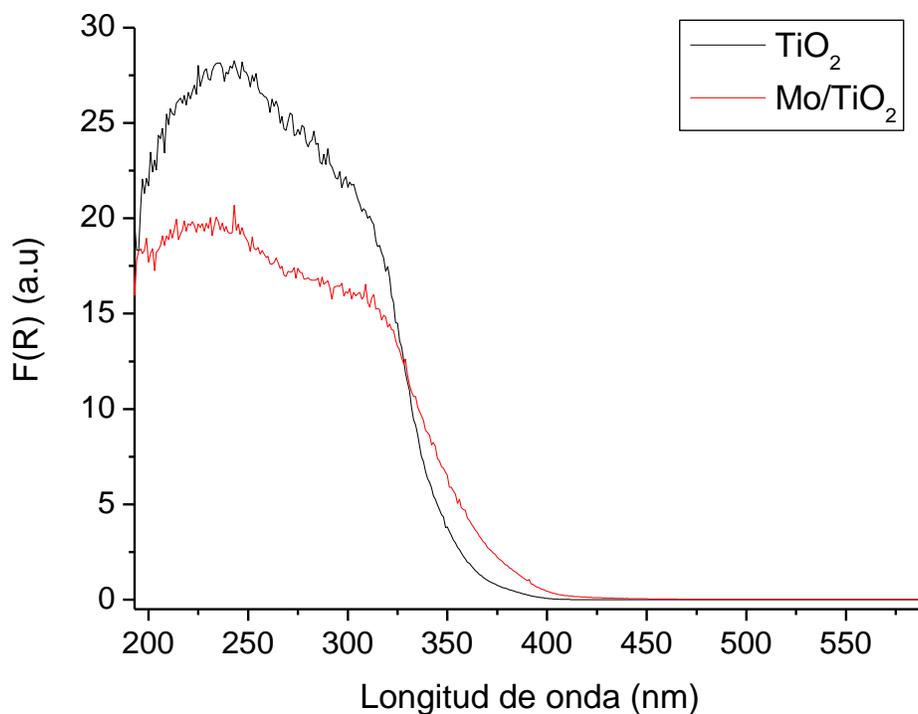


Figura 41. Espectros de titania y Mo/TiO₂

De primera instancia notamos que en el espectro de Mo/TiO₂ la muestra empieza a absorber antes. Castillo *et al.* [9] menciona que el espectro del catalizador soportado en titania presenta contribuciones de 2 bandas de

transferencia de carga, estas son de $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ y $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$. Para poder discernir entre una y otra se comparan los valores de E_g de cada uno, estos no son muy diferentes, siendo para la transición de titania ($O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$) un valor de 3.62 eV y para la del molibdeno ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$) de 3.52 eV.

De la misma manera que en los catalizadores preparados en soportes aislantes se compararon los espectros del catalizador soportado en titania en ambiente después de celda e hidratado, como se muestra en la figura 42.

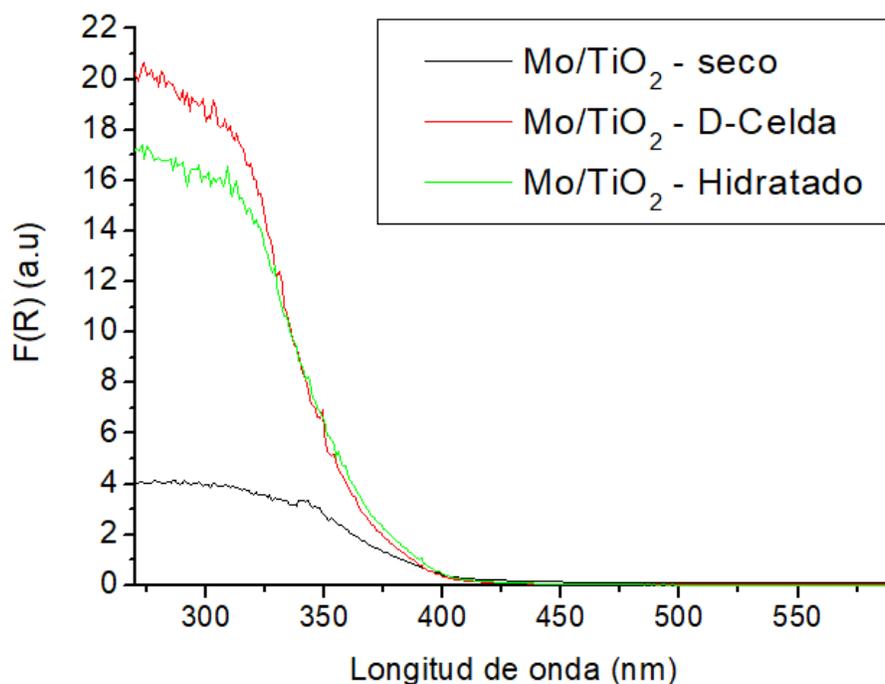


Figura 42. Espectros del catalizador Mo/TiO_2 en diferentes niveles de hidratación.

El catalizador después de celda e hidratado muestran un valor de pendiente de borde de absorción muy cercana y una diferencia de E_g de 0.07 eV. En la tabla 17 se muestran los valores de E_g y pendientes de cada catalizador.

Nivel de hid.	Eg (eV)	m
Mo/TiO₂ - DC	3.59	12875.9
Mo/TiO₂ - hid	3.52	9048.4

Tabla 17. Valores de Eg para catalizador soportado en TiO₂ y sus pendientes.

En la figura 43 se aprecian las gráficas de Tauc de los catalizadores soportados en titania en diferentes condiciones. Se observa que presentan un claro punto de inflexión que se debe al borde de absorción de la titania. En los dos casos en las gráficas de Tauc la muestra empieza a absorber ~3.2 eV. Teniendo una ΔeV de 0.39 eV y 0.32 eV. Indicando que el tamaño del pre-borde es muy pequeño. Teniendo así un catalizador que presenta un número de defectos menor a los preparados en soportes aislantes.

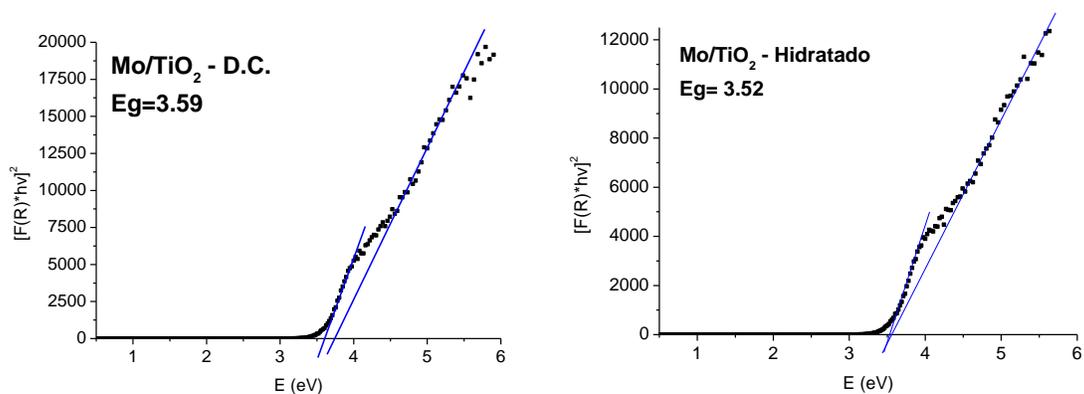


Figura 43. Gráficas de Tauc de los catalizadores soportados en titania.

Se analizó la zona del cercano infrarrojo donde se observó que hay diferencias entre cada muestra:

- a) En el espectro de ambiente después de celda e hidratado se observan las señales provenientes del H₂O en la región ~1900 nm. A medida que se hidrata el catalizador la señal del H₂O aumenta.
- b) La señal de MoO₃ amorfo en la zona de ~500 nm - ~1100 nm no es visible para ninguno de los catalizadores. Esto quiere decir que en este catalizador las partículas soportadas están bien dispersas y no son cristales másicos.

De este análisis se concluye que, el catalizador soportado en titania no presenta diferencias significativas en cuanto al valor del borde de absorción con el aumento en el nivel de hidratación.

3.2.7 Caracterización con espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa de catalizadores promovidos.

I. Caracterización de catalizadores promovidos soportados en soportes aislantes

A continuación, se presentan las caracterizaciones realizadas a los catalizadores promovidos con Co en los soportes con características aislantes (Alúmina, Sílice, Sílice-alúmina). Para el análisis y discusión de los resultados, en la tabla 18 se reportan las regiones del espectro en donde se encuentran las señales provenientes de las especies presentes en los catalizadores obtenidas de la literatura.

Elemento	Especie	Geometría	Región (nm)
Mo⁶⁺		Tetraédrica	230-280 [26,27]
Mo⁶⁺		Octaédrica	270-330 [26,27]
Co²⁺	CoAl ₂ O ₄	Tetraédrica	500-700 [28,29,30,31] 1200-1600 [32,33]
Co²⁺	CoAl ₂ O ₄	Octaédrica	460 (hombro) [30,33]
Co³⁺	Co ₃ O ₄	Octaédrica	400,700 [28,30] 380,670 [33]
Co²⁺	Co(OH ₂) ₆ ²⁺	Octaédrica	515, 625 [39]
Co²⁺	Co(OH ₂) ₅ (OH _s) ²⁺		535, 635 [39]
Co³⁺	Co ₃ O ₄	Octaédrica	380, 700, [39] 630, 580 [39]

Tabla 18. Elementos y geometrías presentes en los catalizadores oxidados.

En la Figura 45 se presentan los espectros de los catalizadores promovidos secos (dentro de celda) en la zona comprendida de 270 –

1000 nm. Se observa la banda de transferencia de carga correspondiente al Mo^{6+} octaédrico de 270-330 nm. En la región de 500-700 nm se encuentra la señal del cobalto (Co^{2+}) en los tres soportes. Esta señal es mucho más intensa para el catalizador soportado en alúmina (0.625 u.a.), comparando con las intensidades de los preparados en sílice (0.3096 u.a) y sílice-alúmina (0.194 u.a). Estas diferencias en intensidad se pueden explicar por las interacciones que se dan en cada caso entre el soporte y el cobalto. En los catalizadores se generan diferentes especies indeseadas, en alúmina se genera aluminato de cobalto (CoAl_2O_4) y en sílice se puede formar silicato de cobalto ($\text{Co}_2\text{Si}_2\text{O}_6$).

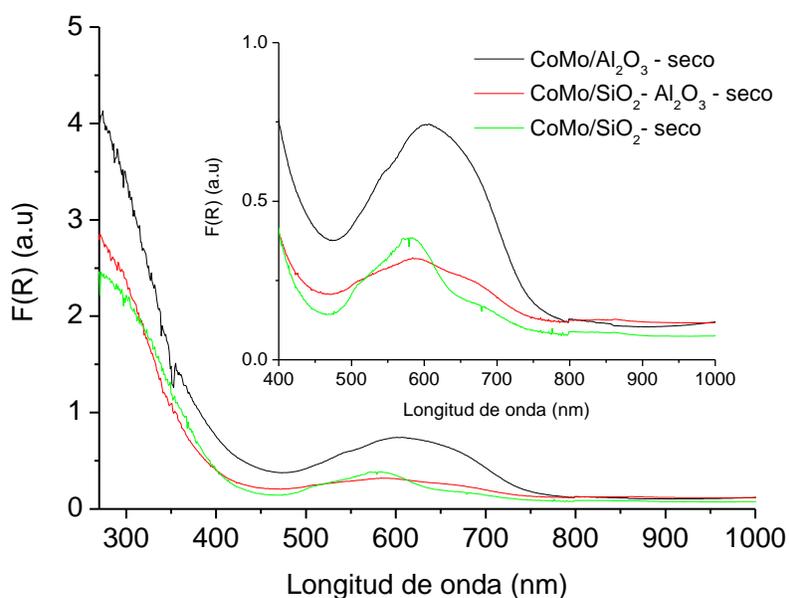


Figura 45. Comparación de espectros de catalizadores promovidos en estado seco.

Para determinar qué tipo de compuesto se ha podido formar entre el soporte y la fase soportada se analizará el comportamiento de cada una de las bandas y se asociará a especies de $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$, $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$, $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$.

Como se mencionó, en el caso del catalizador CoMo/Al₂O₃ la señal proviene de aluminato de cobalto. En este caso, el Co²⁺ tiene geometría tetraédrica, y en concordancia es el espectro que tiene la mayor intensidad. No se observa en este caso el triplete característico de Co²⁺_{Td} porque se trata de un espectro tomado en el catalizador seco.

En el caso del catalizador CoMo/SiO₂-Al₂O₃ esta señal proveniente de Co²⁺_{Td} es menos intensa, pasa de 0.625 en alúmina a 0.194. Esto indica que en este catalizador la entrada de Co²⁺ a los huecos tetraédricos de la alúmina está restringida y se forma menos aluminato de cobalto.

En el catalizador CoMo/SiO₂, la señal es diferente en forma a la del espectro del catalizador CoMo/Al₂O₃, indicando que se trata de un compuesto diferente. En este caso se forma silicato de cobalto, en donde el Co²⁺ ocupa posiciones octaédricas. El máximo de esta banda en el espectro del catalizador seco está localizado en 580 nm.

Hay otra diferencia significativa entre los espectros de los catalizadores secos y es que hacia la región de mayor energía de la señal de Co²⁺ se aprecia que la línea espectral no regresa hacia la línea base (inserto Figura 45) si se compara con la parte de menor energía. Esta señal se traslapa con señales más intensas en todos los casos (no se resuelve el espectro). En la tabla 20 se presentan los valores de E_g y pendiente (m) para cada uno. Se hace evidente que los valores de E_g son muy parecidos entre sí, pero hay que recordar que al tener los espectros hasta 270 nm dificulta la medición correcta de este valor.

Catalizador	E_g (eV)	m
CoMo/Al₂O₃	3.52	327
CoMo/SiO₂- Al₂O₃	3.53	163
CoMo/SiO₂	3.37	103

Tabla 19. Valores de energía de borde de absorción (eV), pendientes de borde.

En la figura 46 se muestran los espectros de los catalizadores secos en la región 1000 nm - 2600 nm. Se observa en el catalizador soportado en alúmina una señal de Co^{2+} tetraédrico (1200 - 1600 nm) que está encimada con la de los grupos OH (~ 1400 nm). Aproximadamente en 2200 nm se observan con claridad las señales de los grupos OH en la región ~ 2200 nm.

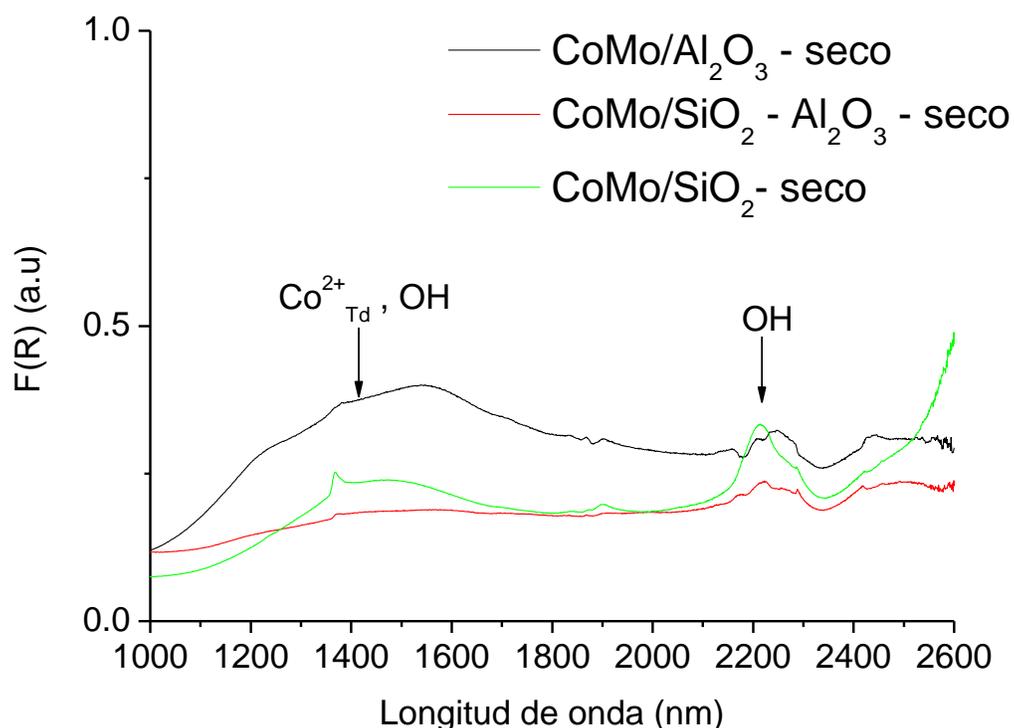


Figura 46. Zona de 500 - 2600 nm de los catalizadores promovidos en soportes aislantes secos. Continuando con el análisis, en la Figura 47 se muestran los espectros de los catalizadores expuestos al ambiente inmediatamente después de celda. Los espectros presentan un incremento en la pendiente del borde de absorción, indicando que la intensidad de esta banda de transferencia de carga creció.

En la región de 500-700 nm (inserto Figura 47) se encuentra la señal del cobalto Co^{2+} . En el espectro del catalizador preparado en alúmina se

aprecia con mayor claridad un triplete en la zona, indicando que efectivamente la asignación de esta banda a Co^{2+} tetraédrico es correcta. Esta señal al pasar de ambiente seco al ambiente después de la celda disminuyó en intensidad, pasó de 0.625 a 0.399 para el catalizador en alúmina y de 0.194 a 0.127 en sílice-alúmina. Este comportamiento concuerda con la asignación de la banda $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$, porque la entrada de moléculas de agua en la esfera de coordinación del Co^{2+} tetraédrico, hace que se pierda esta geometría, que da lugar a espectros más intensos.

En el análisis de estos cambios de intensidad hay que considerar que la ventana de la celda es más gruesa que la que tiene el portamuestras que se usa posteriormente al analizar los catalizadores. También, que la hidratación tiene un efecto en el coeficiente de dispersión, aumentando el tamaño de los espectros. Con estas dos características se podría esperar que la intensidad de las bandas provenientes de Co^{2+} en los espectros tomados en condiciones ambientales después de la celda fuera más grande. Sin embargo, observamos que disminuye la intensidad. Esto quiere decir que es posible que el agua que entra en el catalizador no afecte al coeficiente de dispersión en esta zona del espectro. El hecho de que la intensidad de la banda de Co^{2+} disminuya no deja lugar a dudas en cuanto a la asignación a $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$.

El caso del catalizador preparado en sílice es diferente, ya que el valor de la intensidad se mantiene prácticamente sin cambios, indicando que no hay cambio en la geometría del $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$ con la hidratación.

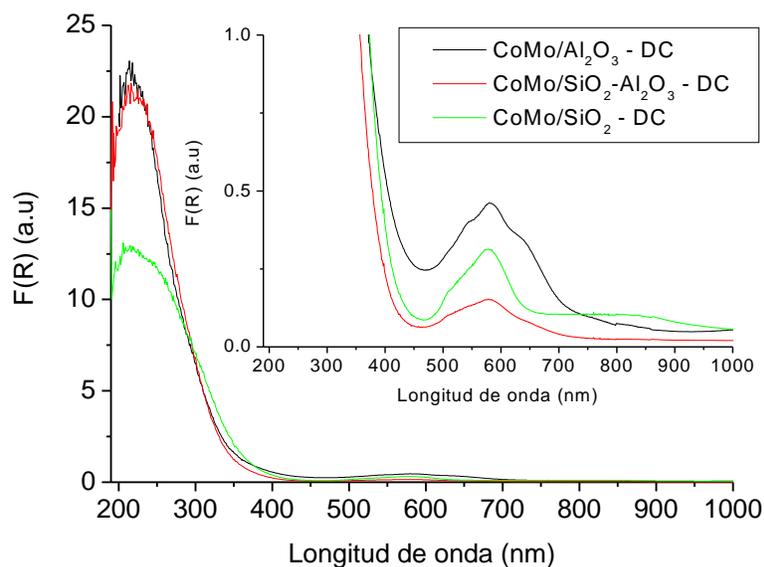
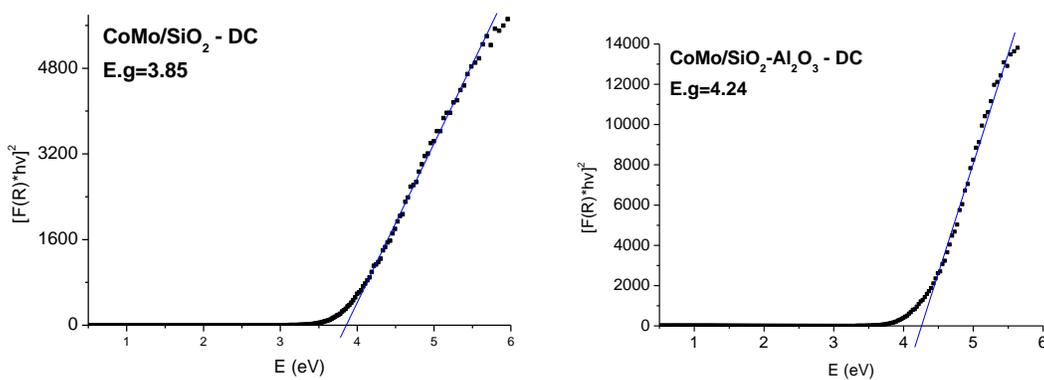


Figura 47. Comparación de espectros de catalizadores promovidos en ambiente después de celda.

En la figura 48 se aprecian las gráficas de Tauc de los catalizadores después de celda. Se observa un aumento en el tamaño del pre-borde a comparación del observado en las gráficas de Tauc de los catalizadores secos (no mostradas). Analizando de la misma manera que para los catalizadores no promovidos cada una de las gráficas de Tauc obtuvimos los ΔeV que se muestran en la Tabla 20. Se observa que en este caso el catalizador soportado en alúmina presenta el mayor número de defectos.



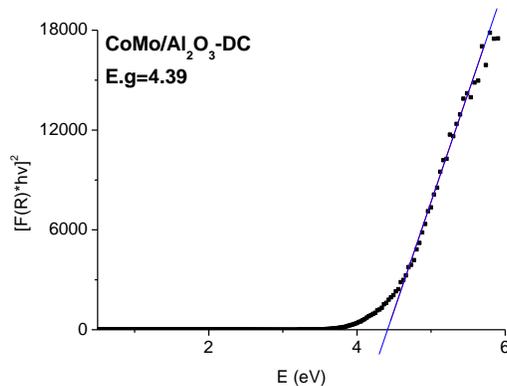


Figura 48. Gráficas de Tauc de los catalizadores promovidos después de celda.

Catalizador Después de celda	Empieza a absorber (eV)	Eg (eV)	ΔeV (eV)
CoMo/SiO₂	3.3	3.85	0.5
CoMo/SiO₂ – Al₂O₃	3.5	4.24	0.74
CoMo/ Al₂O₃	3.4	4.39	0.99

Tabla 20. ΔeV de los catalizadores después de celda

En la tabla 20 también se presentan los valores de Eg. De nueva cuenta vemos que el valor del Eg para el catalizador soportado en sílice es menor que en alúmina y sílice-alúmina. Esto indica que en los catalizadores promovidos la sílice sigue presentando el tamaño de partícula más grande y en alúmina la más chica.

En la Figura 49 se aprecian los espectros de los catalizadores después de celda de la región de 1000 nm a 2600 nm. Se observa que la señal de Co²⁺_{Td} disminuyó en intensidad en los dos espectros que la tienen. En el espectro del catalizador preparado en sílice se aprecia que esta señal

proviene principalmente de los grupos OH ya que tiene un pico ~ 1400 nm, también se observa que muestra la mayor hidratación seguido por el preparado en alúmina.

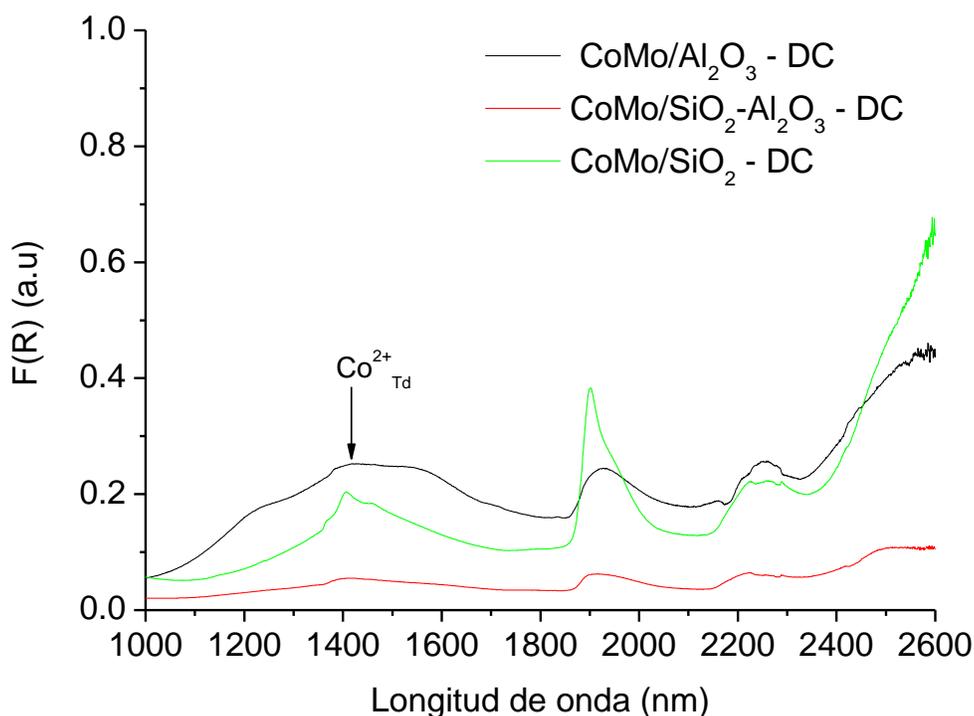


Figura 49. Zona de 500 – 2600 nm de los catalizadores promovidos en soportes aislantes Co^{2+} en ambiente después de celda.

En la figura 50 se muestran los espectros de los catalizadores hidratados. Hay cambios en los espectros, el más notable es que en el del catalizador promovido soportado en sílice presenta una contribución nueva que se manifiesta como un hombro en 325 nm. También el catalizador de sílice-alúmina aumenta considerablemente el valor de F(R) de la banda de transferencia de carga O^{2-} a Mo^{6+} , debido a que el H_2O disminuye el coeficiente de dispersión. En el inserto de la Figura 50 se observan las señales provenientes de Co^{2+} .

En el espectro del catalizador hidratado soportado en sílice se hace mucho más evidente la falta de señal en la región que se observa la primera parte del triplete en el espectro del catalizador soportado en alúmina.

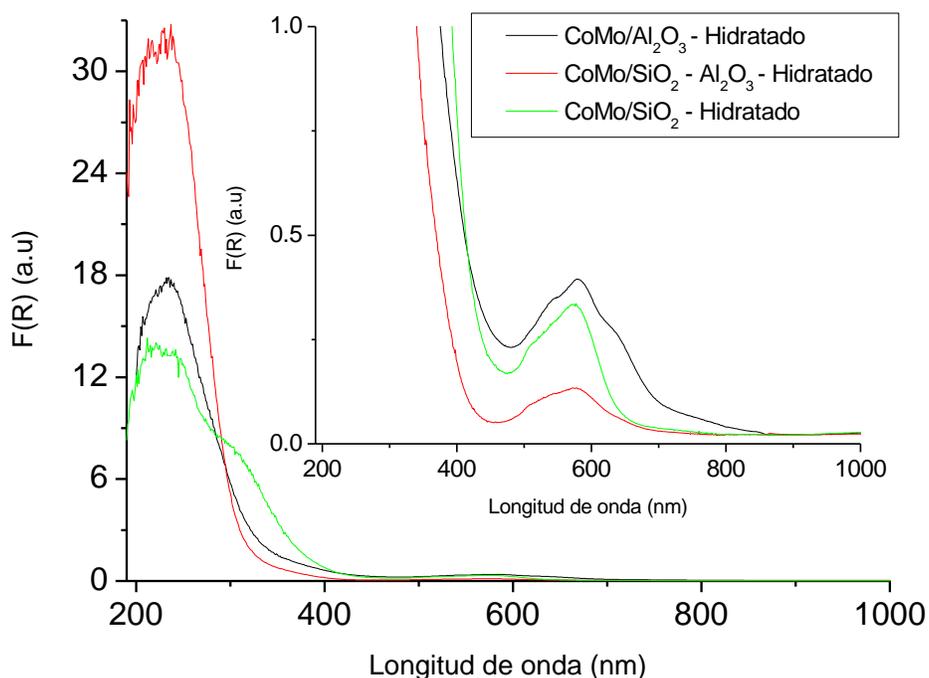


Figura 50. Espectros de catalizadores promovidos hidratados.

En la tabla 21 se muestran los valores de E_g y la pendiente del borde de absorción.

Catalizador	E_g.	m
CoMo/Al₂O₃	4.17	8539
CoMo/SiO₂- Al₂O₃	4.31	32814.3
CoMo/SiO₂	3.5	1702

Tabla 21. Valores de E_g y pendiente de borde de absorción de los catalizadores hidratados.

Los valores de E_g en catalizadores en ambiente después de celda e hidratados son parecidos. De la misma manera que para los no promovidos en los espectros de los catalizadores secos no se puede apreciar bien el valor del E_g .

Se analizaron los espectros de los catalizadores hidratados (no mostrados) de la zona comprendida de 1000 nm a 2600 nm. En estos se observó que el catalizador preparado en sílice muestra la mayor hidratación. También en la zona de los $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ se aprecian señales más intensas. En el catalizador preparado en alúmina se muestra la mayor presencia de $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$. En el soportado en sílice hay señales que se le pueden atribuir al $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ pero presenta un pico de mayor intensidad en la zona de los grupos OH (~ 1400 nm). El soportado en sílice-alúmina no presenta señales significativas claras que se le puedan asignar a alguna especie.

Como se dijo antes, la banda del Co^{2+} en la zona de alta energía no se resuelve (la línea espectral no regresa a la línea base). Esta falta de resolución se puede relacionar a la presencia de óxido de cobalto (Co_3O_4). Los máximos de las bandas de óxido de cobalto soportado en alúmina se encuentran en 410 y 700 nm [39], haciendo factible que la banda en 410 nm esté oculta o traslapada con la banda de transferencia de carga del Mo^{6+} . Esto quiere decir que si la banda de Co^{2+} no se resuelve es porque existe otra banda en ~ 410 nm, proveniente de la presencia de $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$ en Co_3O_4 , traslapada u oculta en la banda de transferencia de carga.

Para analizar detalladamente los espectros se midió el valor de $F(R)$ de la señal de Co^{2+} en cada uno de ellos (Tabla 22). También se midió la diferencia entre los valores de $F(R)$ en ~ 460 nm (en donde se observa un mínimo, que señala el fin de la contribución de Co^{2+} y el inicio de la siguiente, $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$) y el valor de $F(R)$ en la línea base (no mostrado). Se

calculó que porcentaje del total representa esta diferencia, y este se toma como una medida de la presencia de $\text{Co}^{3+}_{\text{OH}}$ (Co_3O_4) en el catalizador. En la Tabla 22 se encuentran estos valores.

	Intensidades			Porcentaje del total que representa la diferencia		
	CoMo/ Al_2O_3	CoMo / $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	CoMo/Si O_2	CoMo/ Al_2O_3	CoMo / $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	CoMo/Si O_2
Seco	0.63	0.19	0.31	58%	54%	80%
Ambiente después de celda	0.40	0.13	0.25	53%	73%	88%
Hidratado	0.37	0.11	0.31	43%	69%	-

Tabla 22. Valores de intensidad real y porcentaje que representa la distancia de F(R) 460 nm y 850 nm en porcentaje.

El porcentaje indica que tanto descende la señal de Co^{2+} respecto al inicio de la banda. Si la señal descende mucho (80-90%) querrá decir que la banda está prácticamente resuelta: la línea espectral regresa a la línea base.

En la tabla 22 se observa que, en los valores de porcentaje de los catalizadores secos, el soportado en sílice tiene una mayor resolución en el espectro. Esto indica que la cantidad de Co_3O_4 es menor para este catalizador. Al hidratarse los catalizadores soportados en sílice y sílice

alúmina las señales pertenecientes a Co^{2+} se resuelven mejor. En cambio, en el espectro del catalizador soportado en alúmina pura la resolución de los picos disminuye con la hidratación.

Esto podría deberse a que en el catalizador soportado en alúmina al disminuir la señal del $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ (por la hidratación) dejan expuesta la señal de $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$ (Co_3O_4) y como tiene en mayor cantidad que los otros dos catalizadores no se resuelve como los espectros de los catalizadores soportados en sílice y sílice-alúmina.

En resumen, se tiene lo siguiente:

a) El catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tiene el factor de promoción más alto (19.1). En él se forman las siguientes especies indeseadas: aluminato de cobalto ($\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$) y óxido de cobalto ($\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ y Oh). Este catalizador presenta la mayor cantidad de óxido de cobalto.

b) Por su parte el CoMo/SiO_2 , tiene un factor de promoción de 7.9. Se forma silicato de cobalto ($\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$) y un poco de óxido de cobalto $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ y Oh (Co_3O_4).

c) Por último, el catalizador soportado en sílice-alúmina tiene el factor de promoción más pequeño de la serie de catalizadores en soportes aislantes (5.8). Se forman 3 compuestos indeseables, estos son aluminato de cobalto (en menor cantidad que en el catalizador preparado con alúmina pura), óxido de cobalto y silicato de cobalto. Esto quiere decir que la sílice presente interfiere con la formación de óxido de cobalto y aluminato de cobalto. No hay una señal clara que nos indique en que compuesto se encuentra el Co, pero el color del catalizador nos indica que hay mayor presencia de silicato de Co, dado que es morado-azulado, como el CoMo/SiO_2 .

d) Dado que, las señales de Co^{2+} están todas en la misma región y que hay una presencia mixta de varias geometrías, no se pudo identificar de manera directa una señal o zona que se pudiera relacionar con el Co presente en la red del Mo y por consiguiente con el nivel de promoción.

II. Caracterización del catalizador promovido soportado en titanía.

Se compararon los espectros del catalizador CoMo/TiO_2 seco, en ambiente después de celda e hidratado, estos se muestran en la figura 53.

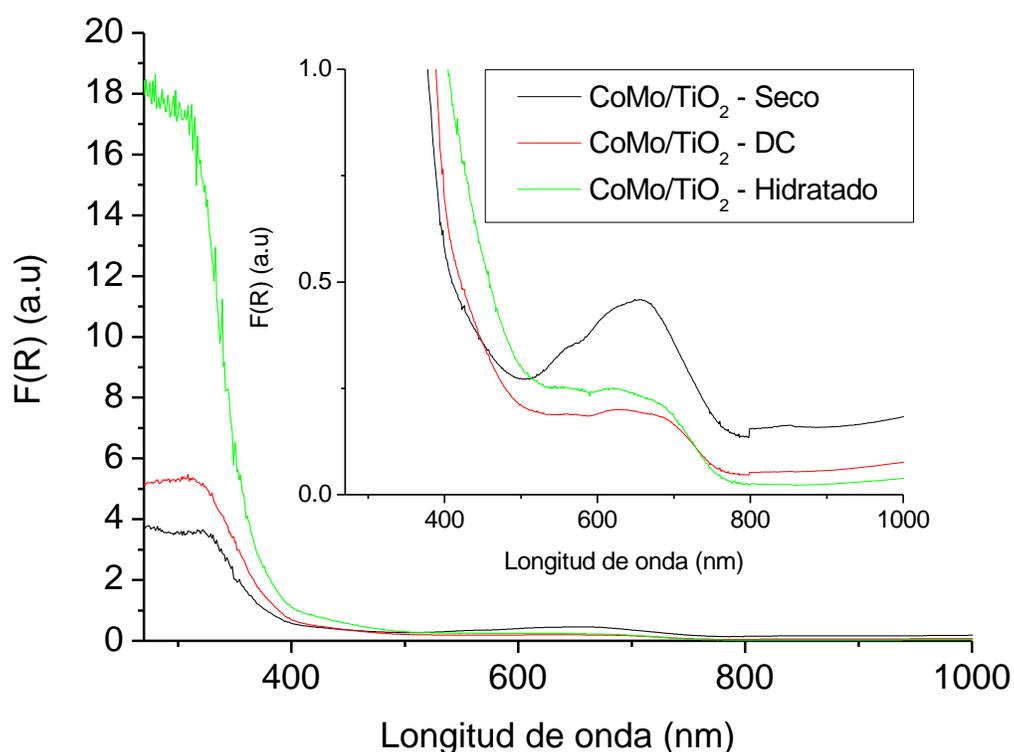


Figura 53. Espectros del catalizador CoMo/TiO_2 en diferentes niveles de hidratación.

Se aprecia la banda de transferencia de carga correspondiente a la de Mo^{6+} octaédrico (270-330 nm) en los tres espectros, la señal del catalizador hidratado es mucho más intensa que la del resto de

catalizadores. En el inserto de la Figura 53 se muestra la zona donde se encuentra la señal del cobalto Co^{2+} en los tres soportes. Se notan diferencias entre cada uno de los espectros. En primera instancia el del catalizador seco presenta una señal más intensa en ~ 650 nm con una contribución tipo hombro en ~ 560 nm. Esta señal puede venir de la presencia de Co_2TiO_4 (Titanato de cobalto) que se forma a partir de óxido de cobalto (Co_3O_4) y titania (TiO_2) a altas temperaturas [37]. Este compuesto presenta una estructura de espinela inversa [37,40] que tiene la mitad del cobalto en coordinación tetraédrica y la otra mitad en coordinación octaédrica, la parte más intensa corresponde a la señal de $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$. Este compuesto es de color verde y concuerda con la coloración verdosa que presenta el catalizador CoMo/TiO_2 . Al hidratarse el catalizador vemos en el inserto de la Figura 53 que la intensidad disminuye en un lado de la banda. Esto concuerda con la presencia de $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ ya que al hidratarse entran moléculas de H_2O a la esfera de coordinación del cobalto y ocasiona que la señal disminuya. En la tabla 22 se muestran los valores de E_g y pendientes de cada catalizador. Se aprecia que los valores de E_g son muy similares.

Nivel de hid.	E_g (eV)	m
CoMo/TiO₂ - Seco	3.39	433.7
CoMo/TiO₂ - DC	3.36	803.6
CoMo/TiO₂ - hid	3.5	9892.1

Tabla 22. Valores de E_g y pendiente de los catalizadores soportados en titania hidratados.

En la Figura 54 se presentan los espectros de los catalizadores hidratados en la región 1000 nm – 2600 nm. Se observa que en los tres espectros

se muestra una pequeña señal proveniente de $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ y la clara presencia de H_2O en los catalizadores. Se nota que la señal de $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ presente en el catalizador seco disminuye en los espectros de los catalizadores húmedos demostrando la presencia de este compuesto. De investigaciones anteriores realizadas por Castillo *et al.* [9] se sabe que los catalizadores promovidos soportados en titania presentan un nivel de promoción muy bajo, cuando se comparan con los catalizadores soportados en alúmina. El cobalto en este catalizador está presente como titanato de cobalto.

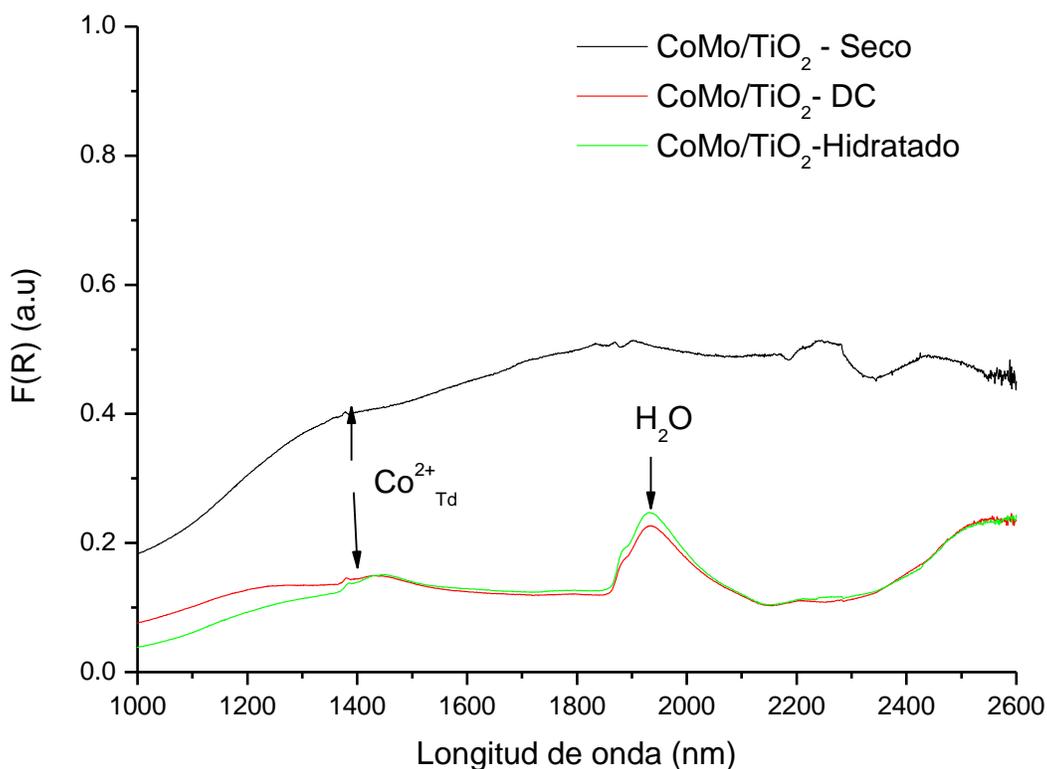


Figura 54. Comparación del cercano infrarrojo de los catalizadores promovidos soportados en titania.

III. Estudio de los defectos presentes en los catalizadores de molibdeno no promovidos y promovidos con cobalto.

En este trabajo se pretende relacionar la presencia de defectos en los cristalitos de sulfuro de molibdeno con su capacidad de ser promovidos. Para hacerlo se utilizará el valor de ΔeV (diferencia de energía entre el inicio de la absorción cerca del borde y la energía de borde) como un indicativo de la mayor o menor presencia de defectos en los cristales de sulfuro de molibdeno: si el ΔeV es más grande quiere decir que el cristal tiene más defectos, es decir, que el pre-borde es más grande. Se usa este valor porque visualmente el pre-borde en las gráficas no es tan diferente entre los catalizadores. El uso de ΔeV cuantifica el valor del pre-borde.

En la Tabla 23 se muestran los diferentes valores de ΔeV que presentan cada uno de los catalizadores no promovidos en ambiente después de la celda e hidratados, así como el factor de promoción de cada uno. En ella se puede ver que en la serie de catalizadores soportados en SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 notamos un patrón: a medida que crece ΔeV en el catalizador no promovido la capacidad de promover al cristal de sulfuro de molibdeno se incrementa. Esto quiere decir que si se tiene un mayor número de defectos en el catalizador no promovido el factor de promoción aumenta.

Catalizador	ΔeV Catalizadores después de celda	ΔeV Catalizadores hidratados	Factor de promoción
Mo/Al_2O_3	0.65	0.65	19.1
Mo/SiO_2	0.5	0.5	7.9
Mo/TiO_2	0.39	0.32	3.3

Tabla 23. ΔeV de los catalizadores no promovidos soportados en titania, sílice y alúmina después de celda e hidratados.

El catalizador soportado en sílice-alúmina muestra un comportamiento diferente. Es el que mostro el mayor delta de eV indicando que es el

catalizador con mayor número de defectos, pero su factor de promoción no es muy alto (5.8). El comportamiento inesperado del catalizador preparado en sílice-alúmina sugiere que la tendencia vista en los otros catalizadores no aplica para soportes mixtos.

4. Conclusiones

- El hecho de utilizar diferentes soportes con características diferentes para la preparación de los catalizadores llevo a variaciones en la actividad catalítica y selectividad en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.
- Hay que tener cuidado en la selección y uso de ventanas para realizar análisis de espectroscopía de reflectancia difusa. El cambio en el grosor de la ventana puede dar lugar a la modificación en la intensidad de los espectros. Una ventana que aparentemente no da señal puede, una vez que se usa para caracterizar materiales, impedir el paso de la radiación en ciertas regiones.
- A través de la caracterización por DRS UV-Vis-NIR de los catalizadores oxidados, se observó que el cambio en el soporte genera diferencias importantes en los espectros de cada uno de los catalizadores.
- El análisis de las variaciones de las diferentes bandas en espectros de catalizadores secos – al ambiente después del análisis en la celda – hidratados permitió asignar tanto la geometría de las especies como los compuestos que se forman durante la calcinación de las muestras.
- Al promover los catalizadores con Co se formaron las siguientes especies:
 - CoMo/Al₂O₃: Aluminato de Cobalto y Óxido de Cobalto (mayor cantidad que los otros catalizadores).

- CoMo/SiO₂: Silicato de Cobalto y óxido de cobalto (en poca cantidad).
- CoMo/SiO₂-Al₂O₃: Aluminato de cobalto, Silicato de Cobalto y Óxido de Cobalto.
- CoMo/TiO₂: Titanato de Cobalto.
- Los cristalitos de sulfuro de Molibdeno muestran diferente grado de defectos dependiendo del soporte que se utiliza. Estos afectan como se promueven los catalizadores, ya que mientras más defectos presenten mayor será la promoción del catalizador.

Anexos

Anexo A. Preparación de catalizadores

Pasos y cálculos para preparar los catalizadores no promovidos:

a) Conocer la cantidad necesaria de heptamolibdato de amonio.

1. Moles de molibdeno necesario:

$$n_{Mo} = masa_{soporte} * \text{área superficial} * \text{carga del catalizador} \\ * no. Avogadro^{-1}$$

$$n_{HMA} = n_{Mo} * (n_{HMA}/n_{Mo})_{estequiometrica}$$

$$masa_{HMA} = n_{HMA} * PM_{HMA}$$

2. Determinar el volumen de impregnación:

$$volumen\ requerido = masa\ soporte * (volumen\ de\ impregnación)$$

Pasos y cálculos para preparar los catalizadores promovidos con cobalto:

b) Se emplea las moles de molibdeno anteriormente obtenidas. Para una relación de 0.3 se tiene:

$$\frac{Co}{Co + Mo} = 0.3$$

Se despeja el cobalto quedando de la siguiente manera:

$$Co = \frac{0.3}{0.7} Mo$$

$$masa\ Co(NO_3)_2 * 6H_2O = Co * PM_{Co(NO_3)_2}$$

Nota: En ambos casos se debe considerar el volumen del matraz aforado de la siguiente manera:

Considerando que el hidrógeno se encuentra en exceso y que el orden de la reacción es de pseudo primer orden:

Primero la ecuación de dibenzotiofeno (A):

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = C_A(k_1 + k_2) \dots\dots 1$$

Para facilitar el manejo de las ecuaciones se tomará como $k = k_1 + k_2$.

Integrando 1 se obtiene:

$$C_A = C_{A0} e^{-kt} \dots\dots 2$$

Para el bifenilo (B) se tiene:

$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = k_2 C_A - k_3 C_B \dots\dots 3$$

Sustituyendo 2 en 3

$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = k_2 C_{A0} e^{-kt} - k_3 C_B \dots\dots 4$$

Integrando 4:

$$C_B = \frac{k_2 C_{A0} (e^{-kt} - e^{-k_3 t})}{k_3 - k} \dots\dots 5$$

Para el ciclohexilbenceno (C):

$$r_c = \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A - k_3 C_B - k_4 C_C \dots \dots 6$$

Sustituyendo 2 y 5 en 6:

$$r_c = \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_{A0} e^{-kt} + k_3 \frac{k_2 C_{A0} (e^{-kt} - e^{-k_4 t})}{(k_3 - k)} - k_4 C_C \dots \dots 7$$

Integrando 7:

$$C_C = \frac{k_1 C_{A0} (e^{-kt} - e^{-k_4 t})}{k_4 - k} + k_3 \frac{k_2 C_{A0} (e^{-kt} - e^{-k_4 t})}{(k_3 - k)(k_4 - k)} - k_3 \frac{k_2 C_{A0} (e^{-k_4 t} - e^{-k_3 t})}{(k_3 - k)(k_4 - k)} \dots \dots 8$$

Considerando que el DCH (D) es el producto final se tiene:

$$C_D = 1 - C_A - C_B - C_C \dots \dots 9$$

b) Manejo de datos experimentales.

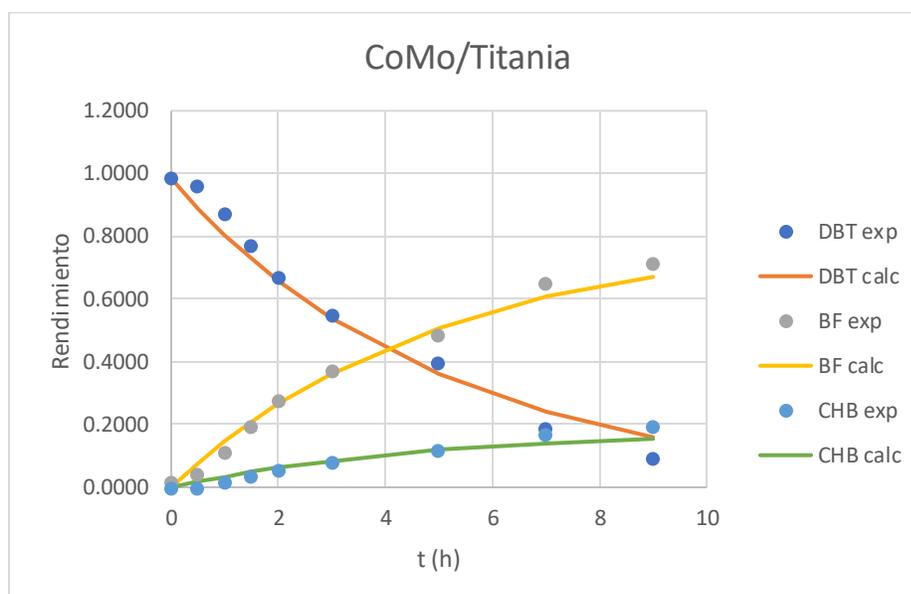
El análisis de las muestras tomadas de las reacciones de HDS del DBT se realizó en un cromatógrafo de gases. Cada molécula tiene un tiempo específico de retención (tiempo en el cual el analito recorre la columna en el cromatógrafo), con el cual se identifican cada una de las moléculas involucradas en la reacción.

Con los conteos obtenidos para la concentración de cada molécula se obtuvo el rendimiento por muestra a lo largo de la reacción, esto se hizo para cada uno de los catalizadores. Para obtener el rendimiento se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{rendimiento} = \frac{\text{Conteo molécula}}{\text{conteo total}}$$

Se dividió entre el total de la muestra (suma de todos los conteos) y no entre el conteo de DBT. Para la elaboración de la gráfica, así como para el ajuste de los datos experimentales los conteos de tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y dicitclohexano (DCH) no se consideraron, debido a que al ser un intermediario es muy difícil rastrearlo a lo largo de la reacción.

c) Ajuste de los datos experimentales para la obtención de las constantes.



Gráfica de comparación entre los valores experimentales y los valores obtenidos del ajuste para la HDS de DBT con el catalizador CoMo/Titania R0.3

El ajuste y obtención de las constantes se realizó empleando Excel. Con las ecuaciones cinéticas obtenidas previamente en el inciso a, se procedió a calcular la concentración de cada molécula para cada muestra, dando valores arbitrarios a las constantes involucradas. Posteriormente se obtuvo la diferencia del valor calculado respecto al experimental y se elevó al cuadrado. Se sumó el total de las diferencias al cuadrado para cada molécula y se sumó el total de estas sumas [16]. Aplicando solver y fijando como celda objetivo la

suma total de las diferencias cuadradas, cambiando los valores de las constantes con valores mínimos se obtuvieron los valores de las constantes cinéticas para cada reacción [16]. De este proceso se graficaron las concentraciones de cada molécula obtenida experimentalmente (puntos) y las calculadas (líneas). Se observa que los valores obtenidos a partir del ajuste no se encuentran muy alejados de los experimentales, lo que nos dice que los valores de las constantes son lo más parecido a la realidad.

d) Obtención de las constantes en las unidades correctas.

Las constantes (k') que se obtuvieron del ajuste anterior se encuentran en las unidades de $(1/h)$, para obtenerlas considerando la cantidad de catalizador se multiplicaron por el volumen empleado de la disolución de reacción y dividida entre la cantidad de átomos de Mo empelados en cada reacción para cada catalizador.

$$k = k' \left(\frac{\text{volumen solución}}{\text{átomos de Mo}} \right) \equiv \frac{\text{cm}^3}{s * \text{átomos de Mo}}$$

Anexo C. Espectroscopia ultravioleta-visible-cercana a infrarrojo (UV-Vis-NIR) de reflectancia difusa.

La espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa es utilizada para describir el comportamiento electrónico que presenta la estructura de un sólido, es una técnica de espectroscopia de absorción que involucra la absorción de luz ultravioleta, visible y cercana a infrarrojo por parte de una molécula promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado produciéndose transiciones de electrones desde niveles energéticos bajos a niveles más altos. Mediante esta caracterización se puede obtener información sobre las posibles transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda

de conducción en el sólido que se estudia a través de los espectros de absorción y así poder determinar la energía correspondiente al band gap [20,21,25].

El principio en que se basa esta técnica es que cualquier radiación enfocada sobre una superficie puede ser, dependiendo de las características de la superficie, directamente reflejada, internamente reflejada o difundida en todas direcciones tras penetrar en alguna molécula y ser absorbida en parte por esta. Este último efecto es la base de la espectroscopia de reflectancia difusa [22].

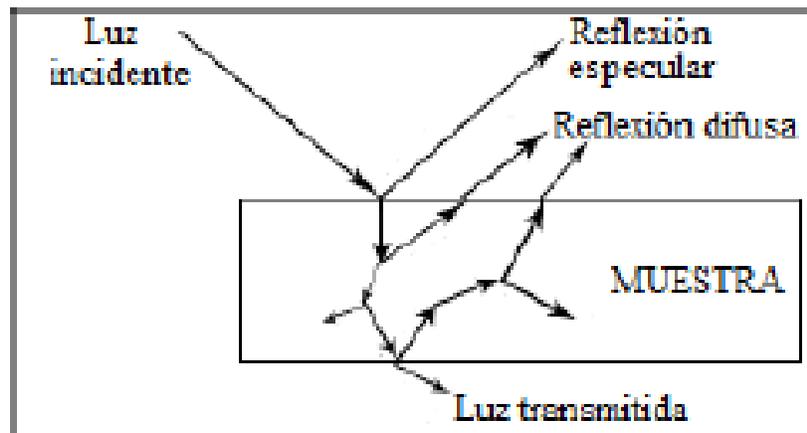


Figura 6. Efectos de la radiación incidente sobre una muestra [23]

En un espectro de reflectancia difusa la proporción de la luz dispersada a partir de una capa infinitamente gruesa y la luz dispersada a partir de una muestra de referencia no absorbente ideal se mide en función de la longitud de onda. La radiación dispersada, que emana de la muestra se recoge en una esfera de integración y se capta en el detector [24].

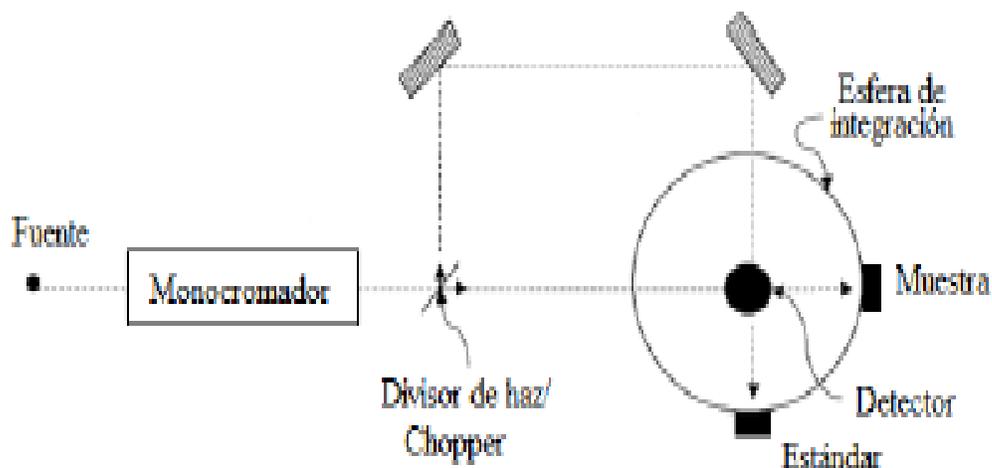


Figura 7. Esquema de un espectrofotómetro de reflectancia difusa con esfera de integración [24].

Anexo D.

Estudio de las ventanas utilizadas en los experimentos

En el laboratorio se cuenta con ventanas de cuarzo de dos diferentes espesores: 1 mm (1 ventana) y 2 mm (4 ventanas). Estas ventanas se utilizan en conjunto con portamuestras de teflón. Antes de iniciar la caracterización UV-Vis-NIR de los catalizadores se hizo un estudio de las características de las ventanas.

A. Pruebas a ventanas solas

Se realizaron una serie de pruebas a las cinco ventanas de cuarzo para UV-Vis-NIR que se utilizan con el portamuestras de teflón con el objetivo de saber si una de éstas presenta una señal en la zona a estudiar y así saber cuál de ellas usar.

Se analizaron las cinco ventanas disponibles, colocándolas en su respectivo portamuestras. En la tabla 12 se presentan las características de cada una.

En la Figura 18 se muestran los espectros de las diferentes ventanas analizadas. En ella se observa que las ventanas gruesas son prácticamente idénticas; mientras que la ventana única tiene una señal ligeramente más grande.

<i>Ventana</i>	<i>Porta muestra</i>	<i>Característica</i>
Única	Cuadrado	Ventana 1 mm de espesor, última de la serie.
1,2,3 y 4	Redondo	Ventana 2 mm de espesor, gruesa.

Tabla 12. Características de ventanas utilizadas para la espectroscopia UV-Vis-NIR.

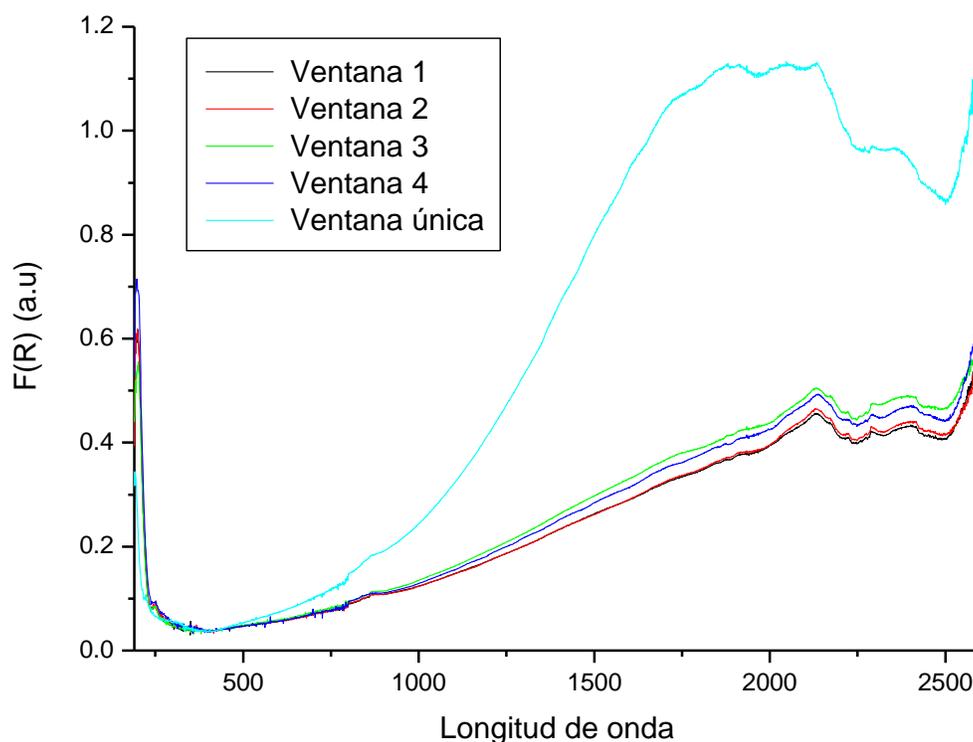


Figura 18. Análisis de las ventanas en su respectivo portamuestras.
*Longitud de onda en nanómetros

La figura 18 permite observar que en los espectros de las ventanas gruesas no se observan absorciones importantes ni diferencias notables, pero para poder saber si en la zona UV se mantiene este comportamiento se realizó un acercamiento a esta zona y se presenta en la figura 19. En esta figura se observa que hay una absorción de $F(R)$ de alrededor de 0.8. Del análisis se notó que el valor de $F(R)$ al que se llega en la zona UV de los espectros de las ventanas es bajo ($F(R)=0.8$) estos si comparamos con espectros de titania donde esta absorción llega a valores de $F(R)$ de alrededor de 30. Lo que nos dice que ninguna de las ventanas con el portamuestras presenta una absorción intensa o considerable.

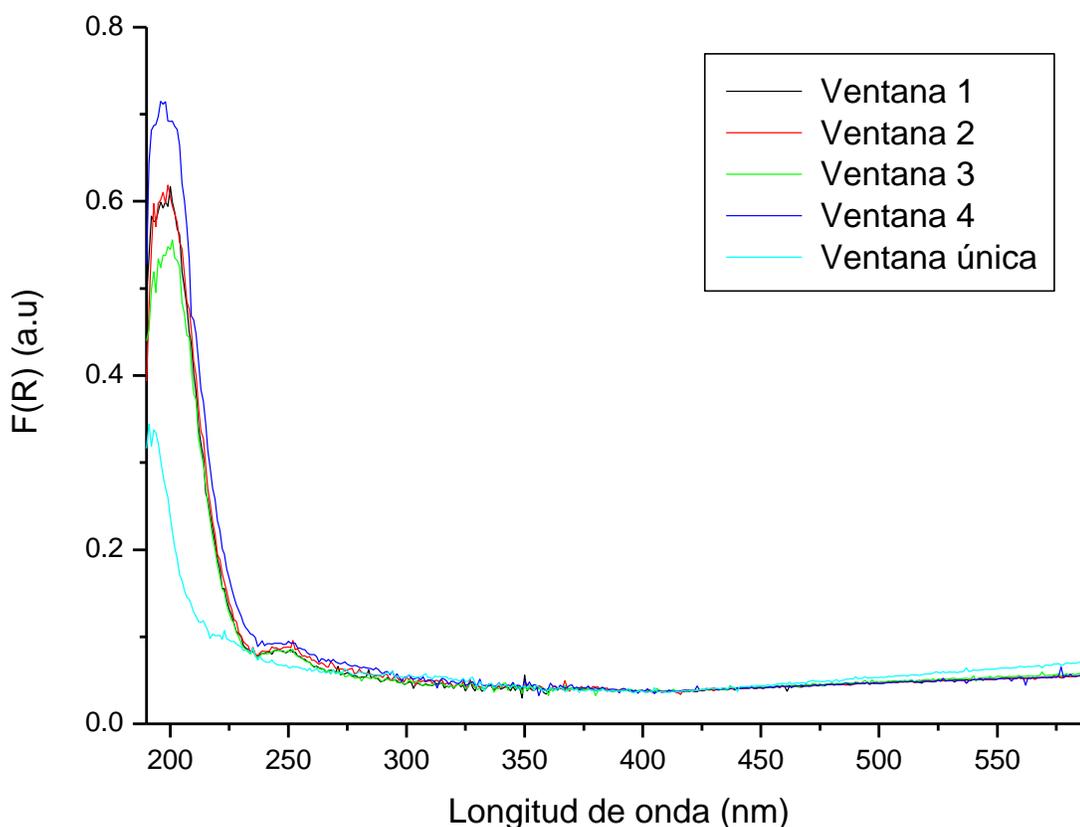


Figura 19. Acercamiento de la zona UV de los espectros de ventanas.

En la figura 20 se muestra la comparación de la ventana gruesa #4 con los dos portamuestras, donde no se aprecia ninguna diferencia significativa. Por lo que ninguno de los dos portamuestras presenta una contribución al espectro.

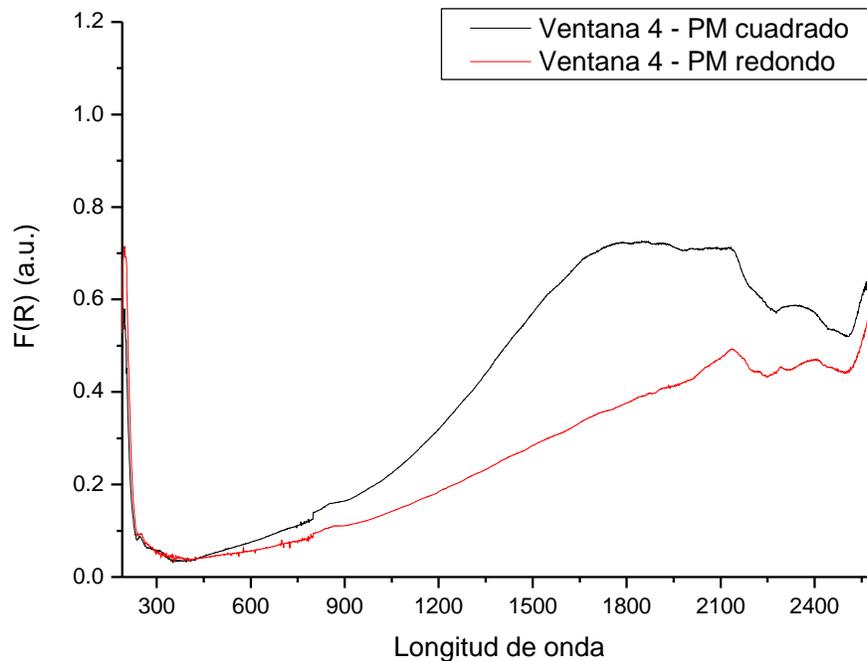


Figura 20. Comparación de ventana #4 en diferente portamuestras.
*Longitud de onda en nanómetros

B. Comparación de las ventanas utilizando Sílice

Con la intención de seguir analizando las ventanas se utilizará sílice, ya que es un material que no presenta una señal intensa en la zona de interés (190-2600 nm). Para hacer esto, se tomaron espectros utilizando sílice y las diferentes ventanas gruesas (1 a 4). En la Figura 21 se presentan los espectros de sílice usando las diferentes ventas gruesas.

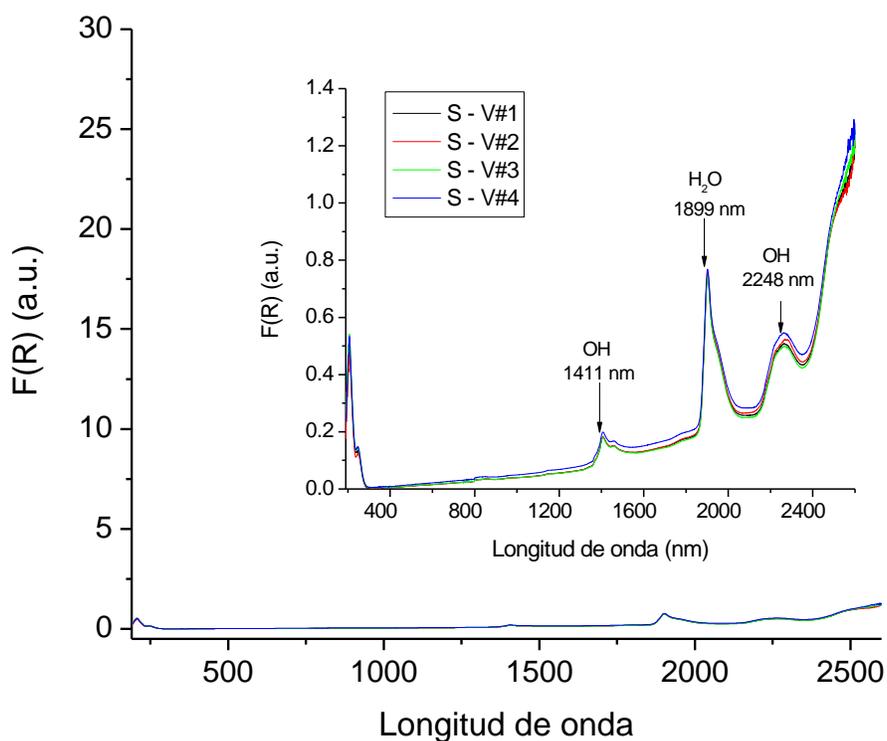


Figura 21. Espectros de sílice con diferentes ventanas gruesas.
 *Longitud de onda en nanómetros

En la figura 21 se puede apreciar que hay una absorción en UV que es menor a 0.6. En la zona NIR hay absorciones por parte de la sílice ubicadas en 1411, 1899 y 2248 nm que corresponden a OH, H₂O y OH respectivamente. Para tener un mayor conocimiento sobre la zona UV de los espectros de la ventana y la sílice en la figura 22 se muestra una comparación de estos.

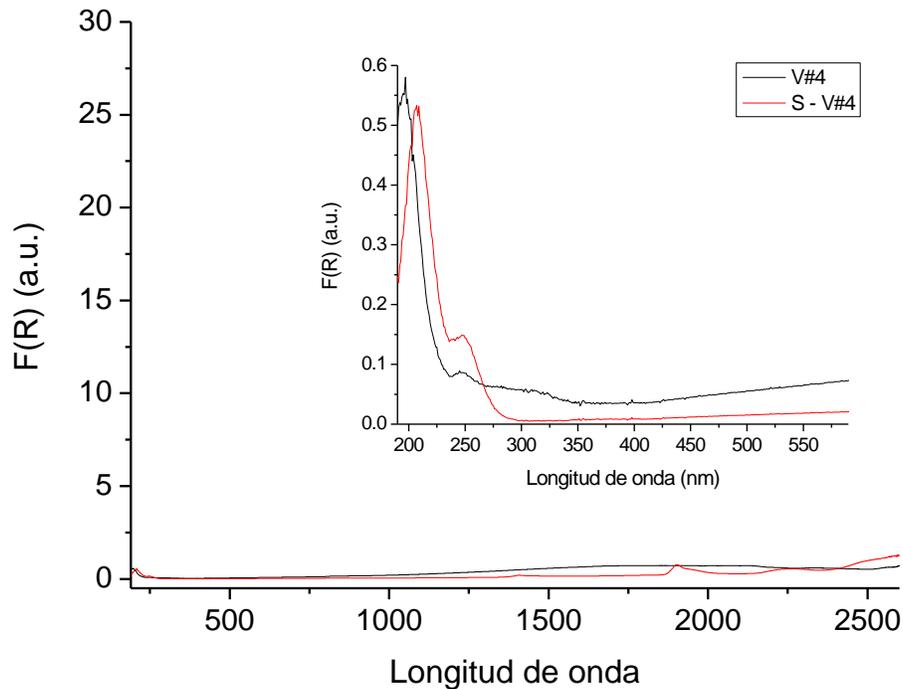


Figura 22. Comparación de acercamiento a la zona UV de espectros de sílice y ventana gruesa #4. *Longitud de onda en nanómetros

Como se puede observar en la figura 22, la forma de los espectros de sílice se atribuye a la sílice y no a la ventana porque el borde está desplazado (11 nm con respecto al de la ventana sola) y la señal disminuye en altas energías, a diferencia de la ventana, en donde la señal se mantiene alta en 190 nm. En resumen, con estos análisis nos damos cuenta de que no hay señales grandes provenientes de la ventana o el portamuestras. Cualquiera de las ventanas parece ser equivalente.

5. Bibliografía

1. I. Chorckendorff, J.W. Niemantsverdriet, Concepts of modern Catalysis and Kinetics, Editorial Wiley-VCH, 2007 ISBN.
2. Instituto Mexicano del petróleo, Tipos de petróleo en México, Recuperado 2017/06/16 de la base de datos del instituto Mexicano del petróleo, <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos> Consultado
3. Chunshan Song. Catalysis Today, Vol 86 (2003) 211.
4. Cuevas García, R., (2010) Conceptos básicos de catálisis heterogénea, Recuperado 2017/03/23 de la base de datos UNAM-AMYD, http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/conceptosbasicoscatalisisheterogenea_10353.pdf
5. Palacios, S. (2002), "Dimensionamiento de una unidad para la producción de hidrógeno a partir de gases residuales", Proyecto para obtener el grado académico de licenciado en Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. México.
6. R.Z. Lee, F.T.T. Ng, Catalysis Today 116 Issue 4 (2006) 505.
7. Carolina Cárdenas Ramírez, Tesis: "Evaluación de las propiedades físicas y fotocatalíticas de cemento adicionado con nanopartículas de dióxido de titanio", Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, (2012).
8. //Anónimo, (07/07/2010), solid lubricants / Dry lubrication, Exploiter molybdenum Co., Recuperado el 31/05/2017 de <http://www.ktzmy-us.com/2010/7/7/1354.html>
9. P. Castillo-Villalón, J. Ramirez, R. Castañeda, Catalysis Today, 259, 2015, 140.
10. G. Berhault, M, P, De la Rosa, A. Mehta. Applied Catalysis A: General 345 (2008) 80.
11. M.V. Landau, D. Berger, Journal of Catalysis. 159 (1996) 236.
12. J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard. G. H. Olesen H. Topsoe, E. Laegsgaard, Journal of Catalysis. 249 (2007) 220.

13. H. Topsoe, Applied catalysis A; General 322 (2007) 3.
14. L. Kaluza, D. Gulkova, Z. Vit, M. Zdrzil. Applied Catalysis A: General 324 (2007) 30.
15. Romualdo Escobar, D. (2010). Modificación del método de preparación de catalizadores Co(Ni)Mo(EDTA)/SiO₂ para HDS. Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
16. Toledo Duran, A. (2015). Estudio del efecto promotor de cantidades crecientes de Co en el catalizador de hidrodesulfuración CoMo/Al₂O₃. Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
17. J. Ramírez, P. Castillo, L. Cedeño, R. Cuevas, M. Castillo, J.M. Palacios, A. López-Agudo, Applied Catalysis A:General 132 (1995) 317.
18. Abad Robles M.A. (2016). Efecto de la modificación del método de preparación de catalizadores de mo soportados en SiO₂-Al₂O₃. Estudio de la adición de ácido cítrico en catalizadores NiMO/SiO₂-Al₂O₃. Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
19. Vázquez Firó P. (2015). Estudio de la promoción de MoS₂ con Co(Ni) en catalizadores de hidrodesulfuración soportados en titania. Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
20. López R. 2011, Fotodegradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de TiO₂ modificados con metales de transición. Tesis doctoral. Universidad Autónoma Metropolitana. Iztapalapa, México.
21. Rivas C.F, Núñez O. 2012.Evaluación de la degradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol sobre la superficie modificada del TiO₂ con benzaldehídos disustituidos. Sociedad Venezolana de Catálisis. Catálisis 1, 31-41.
22. Armenta S. 2007.Desarrollo de aplicaciones cuantitativas de la espectrometría vibracional para el control de calidad. Tesis doctoral. Universidad de Valencia. España.
23. Campins P, Querol F.M. 2012.Aplicaciones del uso de la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa en química forense para la caracterización de autenticidad de sellos de correos de España. Tesis de pregrado. Universidad de Valencia. España.

24. Weckhuysen B.M, Schoonheydt R.A. Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. *Catalysis Today* 49, 441. 1999.
25. Arévalo A.G. 2006.Evaluación de un método por espectroscopia UV-Vis para la detección de contaminantes orgánicos en agua. Tesis de pregrado. Universidad de San Carlos de Guatemala.
26. J.P Thielemann, T. Ressler, A. Walter, G. Tzolova-Muller, C. Hess, *Applied Catalysis A: General* 399 (2011) 28.
27. R.M. Ramadan, A. s. Attia and M. F. El-Shahat, *Polyhedron* 15 (1996) 301.
28. J. Janas, T. Shishido, M Che, S Dzwigaj, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 196.
29. P. Selvam, S.K. Mohopatra, *Journal of Catalysis* 233 (2005) 276.
30. S. Kurajica, J. Popovic, E. Tkalcec, B. Grzetab, V. Mandic, *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 587.
31. S. Kurajica, E. Tkalcec, B. Grzetab, D. Ivekovic, V. Mandic, J. Popovic D. Kranzelic, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 116.
32. T. Das, G. Deo, *Catalysis Today* 198 (2012) 116.
33. T. Das, G. Deo, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 350 (2011) 75.
34. J.M. Hernández, R. García, A. Cueto, *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 21(4) (2008) 1-5.
35. Weber, R. S. *Journal of Catalysis*, 151 (2), 470-474,1995.
36. *Advances in Catalysis*, volume 52 página 129 ISBN.
37. Ralph Mayer, *Materiales y técnicas de arte*, editorial Tursen Hermann Blume Ediciones, 1992, pag. 88.

38. Co_3O_4 energy gap http://materials.springer.com/isp/physical-property/docs/ppp_052185 Consultada el día 23 de noviembre del 2017
39. L. G. A van d Water Et al. Journal of Catalysis 242 (2006) 287 – 298.
40. Co_2TiO_4 (TiCo_2O_4) Crystal Structure http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0311002
41. A.Travert, C. Dujardin, F Mauge, E. Veilly, S. Cristol, J-F Paul, E. Payen, J. Phys. Chem B 110 (2006) 1261.
42. P. Castillo-Villalón, J. Ramírez, R. Castañeda, Journal of Catalysis 294 (2012) 54.