



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**“DESARROLLO DE CATALIZADORES CoMoW SOPORTADOS SOBRE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-  
TiO<sub>2</sub> PARA REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN EN PRESENCIA DE  
COMPUESTOS NITROGENADOS”**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**M. C. RENÉ OBESOE ESTRELLA**

**TUTOR PRINCIPAL:**

**DR. TRINO ARMANDO ZEPEDA PARTIDA  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**COMITÉ TUTOR:**

**DR. VITALII PETRANOVSKII  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**DR. JUAN CRUZ REYES  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA UABC**

**ENSENADA, B. C., MÉXICO, FEBRERO 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

**RESUMEN** de la tesis de René Obeso Estrella, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR en Ciencias e Ingeniería de Materiales. Ensenada, Baja California, México, Febrero 2018.

**DESARROLLO DE CATALIZADORES CoMoW SOPORTADOS SOBRE  $Al_2O_3-TiO_2$  PARA REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN EN PRESENCIA DE COMPUESTOS NITROGENADOS**

Fue sintetizado un soporte de  $Al_2O_3-TiO_2$  por sol-gel e impregnado con cobalto, molibdeno/tungsteno utilizando el método de co-impregnación húmeda incipiente por llenado de poro. Los catalizadores trimetálicos soportados sobre  $Al_2O_3-TiO_2$  fueron estudiados variando la cantidad de relación W/Mo (0, 0.25, 0.5 0.75 y 1) y fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) y en una reacción competitiva de HDS-HDN utilizando dibenzotiofeno (DBT) e indol como moléculas modelo para cada reacción, respectivamente. Los materiales fueron caracterizados por espectroscopia de UV-Vis y Raman, XPS, mediciones a temperatura programada (TPR y TPD), adsorción-desorción de  $N_2$ , Microscopia de transmisión electrónica (TEM—Transmission Electron Microscopy—) y Microscopia de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM —High Resolution Transmission Electron Microscopy—) Los resultados mostraron que los materiales parcialmente sulfurados obtuvieron una mayor actividad hacia HDS de DBT. Por otra parte, en los experimentos de TPD- $NH_3$  se mostró evidencia de un aumento en la acidez débil cuando el W fue incorporado al sistema CoMo. Además, con la variación de la relación W/Mo, la espectroscopia Raman exhibió un efecto sobre la miscibilidad de las especies de óxidos presentes en los materiales impregnados; mientras que las micrografías del TEM revelaron cambios en la morfología en los materiales sulfurados. Todos los materiales mostraron preferencia a la ruta de desulfuración directa durante la reacción, con un porcentaje de 94-96%. Fue concluido que el cobalto presente se encuentra ocupando los sitios promotores (CoMo(W)S) en el catalizador es crítico para obtener una actividad en la reacción de HDS de DBT.

**Palabras clave:** catalizadores CoMoW, HDS, relación W/Mo, parcialmente sulfurado, selectividad.

**ABSTRACT** of the thesis presented by René ObesoEstrella as a partial requirement to obtain the Doctorate in Materials Science and Engineering. Ensenada, Baja California, Mexico, February 2018.

**DEVELOPMENT OF CoMo CATALYSTS SUPPORTED ON Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> FOR REACTIONS OF HYDRODESULFURIZATION IN THE PRESENCE OF NITROGEN COMPOUNDS**

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> support was synthesized by sol-gel process and impregnated with cobalt, molybdenum/tungsten using co-impregnation incipient wetness method. The obtained CoMoW trimetallic catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> were studied varying W/Mo ratio and were tested in HDS reaction using dibenzothiophene as model molecule. Materials were characterized by UV-Vis and Raman spectroscopy, XPS, temperature programmed measurements (TPR and TPD), N<sub>2</sub> adsorption-desorption experiments, TEM and HR-TEM. Results showed that materials partially sulfided obtained a higher activity to HDS of DBT. Moreover, evidence of increasing in weak acidity as W was incorporated to the CoMo system was showed by TPD-NH<sub>3</sub> experiments. Further, Raman spectroscopy exhibited an effect on the miscibility of oxide present species in impregnated materials and TEM micrographs revealed a morphology changes in sulfide catalysts as W/Mo ratio was varied. All material showed preferment reaction route to direct desulfurization with a percentage of 94-96%. It was concluded that the cobalt presence occupying the promoter sites (CoMo(W)S) generation in the catalysts are critical to activity in HDS of DBT reaction.

**Keywords:** CoMoW catalysts, HDS, W/Mo ratio, partially sulfided, selectivity.

## DEDICATORIAS

Dedico el presente trabajo a todas aquellas personas que de cierta manera se encuentran presentes en mi persona; por haber sido parte de mi formación, siendo; amigos, compañeros de trabajo, profesores, catedráticos, jefes, entre muchos otros, que asumiendo un sinfín de roles, se encuentran en mí, a manera de aprendizaje o en forma de actitudes y experiencias. En especial a:

Mis padres René Obeso y Armida Estrella, que siempre me han apoyado incondicionalmente en cada paso de mi vida y me han brindado lo necesario para lograr el desarrollo de lo mejor de mi persona.

Mi hermana Yuliana Sujey, con la que he compartido un sinfín de experiencias y he aprendido grandes lecciones.

A Perla Sánchez López por estar conmigo y compartir su tiempo, brindándome apoyo y cariño.

Mi familia que siempre se encuentran dispuestos a ayudar en situaciones difíciles y a compartir alegrías.

## AGRADECIMIENTOS

A **Dios** por ponerme en el camino todo lo necesario para el crecimiento de mi persona.

Un agradecimiento especial al Dr. Trino Armando Zepeda por el tiempo y apoyo que me ha brindado durante la realización de este trabajo de doctorado.

A Dr. Vitalii Petranovskii y Dr. Juan Cruz Reyes por su asesoría y apoyo en la revisión de la tesis.

A Dr. Sergio Fuentes Moyado y Dr. Jorge Noé Díaz de León, por su asesoría y apoyo durante el desarrollo del proyecto.

A Dra. Barbara Pawelec por su asesoría y apoyo durante la realización del trabajo durante la estancia en Madrid, España.

A Dr. José Luis García Fierro, por su asesoría y apoyo durante la realización del trabajo durante la estancia en Madrid, España.

A M.C. Eloisa Aparicio, por su apoyo en el análisis por difracción de rayo- X.

A Dr. Eric Flores Aquino por su ayuda y apoyo técnico.

A Francisco Ruiz, por su apoyo técnico en Microscopía electrónica de transmisión.

A Dr. Eder Lugo por su apoyo y disposición durante la elaboración del proyecto.

A M.C. Citlali Martínez S. y Ana B. Patrón M. por su ayuda en la biblioteca.

A Margot Sainz Romero, Juan Antonio Peralta y Jorge Palomares, por su apoyo y asesoría en el equipo de cómputo.

A M. C. Cristóbal R. Morales por su disposición durante la síntesis de muestras en las instalaciones del Instituto Tecnológico de los Mochis.

Al personal académico y Administrativo del CNyN-UNAM.

Al Instituto Tecnológico de Los Mochis por permitirme utilizar sus instalaciones.

Al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Madrid, España, por permitirme utilizar sus instalaciones.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM campus Ensenada, por brindarme las atenciones necesarias para llevar a cabo mi trabajo de doctorado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por todo su apoyo en los trámites.

ACONACyT por el apoyo económico durante la realización de los estudios de posgrado 290842.

A proyecto SENER-CONACyT117373 por su apoyo económico.

A todos ellos muchas gracias,

“Porque agradecer es valorar lo que se recibe”

# CONTENIDO

RESUMEN .....	I
ABSTRACT .....	II
DEDICATORIAS.....	III
AGRADECIMIENTOS .....	IV
LISTA DE FIGURAS .....	XIII
LISTA DE TABLAS.....	XX

## **CAPÍTULO I**

INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 INTRODUCCIÓN .....	1

## **CAPÍTULO II**

OBJETIVOS.....	6
2.1 OBJETIVOS .....	6

2.1.1 OBJETIVO GENERAL .....	6
------------------------------	---

2.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
----------------------------------	---

2.2 HIPÓTESIS .....	7
---------------------	---

### **CAPÍTULO III**

<b>ANTECEDENTES .....</b>	<b>8</b>
---------------------------	----------

3.1 ANTECEDENTES .....	8
------------------------	---

### **CAPÍTULO IV**

<b>CATÁLISIS EN HIDROTRATAMIENTO .....</b>	<b>11</b>
--	-----------

4.1 INTRODUCCIÓN.....	11
-----------------------	----

4.2 CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO [43].....	14
---	----

### **CAPÍTULO V**

<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>19</b>
--	-----------

5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX) .....	19
---------------------------------------	----

5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA .....	22
-----------------------------------	----

5.2.1 COMPONENTES DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO .....	22
5.3 ESPECTROSCOPIA UV-Vis .....	25
5.3.1 TIPO DE TRANSICIONES.....	28
5.3.2 REFLECTANCIA DIFUSA (DRS).....	30
5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	32
5.4.1 EXCITACIÓN DE LOS ESPECTROS RAMAN.....	34
5.4.2 MECANISMOS DE LA DISPERSIÓN DE RAMAN Y RAYLEIGH.....	36
5.4.3 MODELO ONDULATORIO DE LA DISPERSIÓN.....	38
5.5 TPR .....	43
5.5.1 MECANISMOS DE REDUCCIÓN.....	44
5.5.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES EN EXPERIMENTOS DE TPR..	46

## **CAPÍTULO VI**

<b>MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>48</b>
6.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES .....	48
6.1.1 SÍNTESIS DE LOS SOPORTES.....	48

6.1.2 INCORPORACIÓN DE LA FASE ACTIVA.....	50
6.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES .....	53
6.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.....	53
6.2.2 MEDICIONES DE PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS MATERIALES .....	54
6.2.3 ESTADO ELECTRÓNICO POR UV-VIS.....	55
6.2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	56
6.2.5 ANÁLISIS A TEMPERATURA PROGRAMADA.....	57
6.2.6 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X FOTOEMITIDOS (XPS) .....	58
6.2.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HR-TEM) .....	59
6.2.8 PRUEBAS DE ACTIVIDAD DE HDS DE DBT .....	60

## **CAPÍTULO VII**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 64**

7.1 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS DE REFLECTANCIA DIFUSA .....	64
---	----

7.1.1 SOPORTES CON DIFERENTES CANTIDADES DE Ti.....	64
7.1.2 MATERIALES CON COBALTO Y MOLIBDENO .....	66
7.2 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE SELECCIONADO .....	69
7.3 MATERIALES CON COBALTO, MOLIBDENO Y TUNGSTENO .....	73
7.3.1 ADSORSIÓN-DESORSIÓN DE N <sub>2</sub> .....	73
7.3.2 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPÍA DE UV-VIS DE REFLECTANCIA DIFUSA.....	74
7.3.3 ESPECTROSCOPÍA RAMAN.....	83
7.3.4 ANÁLISIS DE DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE NH <sub>3</sub> .....	90
7.3.5 ANÁLISIS DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON H <sub>2</sub> .....	96
7.3.6 ANÁLISIS DE XPS.....	99
7.3.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM Y HR-TEM) .....	108
7.3.8 ANÁLISIS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA A HDS DE DBT .....	115

7.3.9 ANÁLISIS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA A HDS DE DBT EN PRESENCIA DE INDOL .....	121
--	-----

## **CAPÍTULO VIII**

<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>126</b>
---	------------

8.1 CONCLUSIONES .....	126
------------------------	-----

8.2 RECOMENDACIONES .....	127
---------------------------	-----

## **MEDIOS CONSULTADOS**

<b>FUENTES BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>129</b>
-------------------------------------	------------

MEDIOS CONSULTADOS .....	129
--------------------------	-----

## **ANEXOS**

<b>ANEXO A .....</b>	<b>1</b>
----------------------	----------

CONDICIONES DEL EQUIPO DE CROMATOGRAFÍA PARA EL ANÁLISIS DE MUESTRAS.....	1
--	---

<b>ANEXO B .....</b>	<b>1</b>
----------------------	----------

DISEÑO DEL EXPERIMENTO .....	1
<b>ANEXO C .....</b>	<b>1</b>
CÁLCULO DE CANTIDAD DE PRECURSORES DE ALUMINIO Y TITANIO PARA LA SÍNTESIS DEL MATERIAL .....	1
<i>EJEMPLO DE CÁLCULO</i> .....	4
<b>ANEXO D .....</b>	<b>1</b>
CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE Co Mo Y W EN LA SOLUCIÓN DE IMPREGNACIÓN .....	1
<i>EJEMPLO DE CÁLCULO</i> .....	9
<i>EJEMPLO DE CÁLCULO</i> .....	13
<b>ANEXO E .....</b>	<b>1</b>
CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE IMPREGNACIÓN	1
<i>EJEMPLO DE CÁLCULO</i> .....	6
<b>ANEXO F .....</b>	<b>1</b>
GRÁFICOS Y TABLAS ADICIONALES CONSTRUIDOS A PARTIR DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	1

## LISTA DE FIGURAS

- FIG. 1 RAYOS-X DISPERSADOS POR ÁTOMOS EN UNA RED ORDENADA INTERFERENCIA CONSTRUCTIVAMENTE EN DIRECCIONES DADAS POR LA LEY DE BRAGG. LOS ÁNGULOS DE MÁXIMA INTENSIDAD PERMITEN CALCULAR LOS ESPACIAMIENTOS ENTRE LOS PLANOS DE LA RED Y PERMITEN ADEMÁS LA IDENTIFICA ..... 21
- FIG. 2 ESQUEMA DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN..... 23
- FIG. 3 ESQUEMA DEL FUNCIONAMIENTO DE LOS MICROSCOPIOS ELECTRÓNICOS DE TRANSMISIÓN Y DE BARRIDO, TEM Y SEM, RESPECTIVAMENTE. .... 24
- FIG. 4 RANGOS DE ABSORCIÓN PARA DIFERENTES TRANSICIONES ELECTRÓNICAS. .... 29
- FIG. 5 ESQUEMA DE LA INTERACCIÓN DEL HAZ INCIDENTE CON LA MUESTRA..... 31
- FIG. 6 ORIGEN DE LOS ESPECTROS RAMAN. EN A) LA MUESTRA OCASIONA DISPERSIÓN EN TODAS DIRECCIONES. LA RADIACIÓN INCIDENTE CAUSA EXCITACIÓN HASTA UN NIVEL VIRUAL J Y UNA REEMISIÓN DE UN FOTÓN DE ENERGÍA BAJA (IZQUIERDA) O ALTA (DERECHA); B) ESPECTRO RAMAN CON EMISIONES DE BAJA FRECUENCIA LLAMADA STOKES Y DE FRECUENCIA MÁS ALTA DENOMINADAS DISPERSIÓN ANTI-STOKES, ASÍ COMO RADIACIÓN DISPERSADA DE MANERA ELÁSTICA QUE TIENE LA MISMA FRECUENCIA QUE EL HAZ DE EXCITACIÓN DENOMINADA DISPERSIÓN RAYLEIGH. .... 33

FIG. 7 ORIGEN DE LA DISPERSIÓN RAYLEIGH Y RAMAN.....	35
FIG. 8 ESQUEMA DE LAS PARTES ESENCIALES DE UN REACTOR PARA LA ELABORACIÓN DE PRUEBAS DE TPR.....	44
FIG. 9 (A) LOS MODELOS DE REDUCCIÓN. EN EL MODELO DE REDUCCIÓN DEL NÚCLEO O DE CONTRACCIÓN DE LA ESFERA, LA VELOCIDAD DE REDUCCIÓN INICIALMENTE ES RÁPIDA Y DISMINUYE PROGRESIVAMENTE DEBIDO A LAS LIMITACIONES DE DIFUSIÓN. EL MODELO DE NUCLEACIÓN APLICA CUANDO LA REACCIÓN INICIAL DEL ÓXIDO CON LOS HIDRÓGENOS MOLECULARES ES DIFÍCIL. UNA VEZ QUE LOS NÚCLEOS DEL METAL ESTÁN DISPONIBLES PARA LA DISOCIACIÓN DEL HIDRÓGENO, LA REDUCCIÓN PROCEDE A MÁS ALTAS VELOCIDADES HASTA QUE EL SISTEMA ENTRA AL RÉGIMEN DE LA REDUCCIÓN DEL NÚCLEO. B) LA VELOCIDAD DE REDUCCIÓN DEPENDE DE LA CONCENTRACIÓN DE LA MUESTRA NO REDUCIDA (1-A) CON F(A).....	45
FIG. 10 GRÁFICA DEL PROCESO DE CALCINACIÓN DE LOS SOPORTES. ....	49
FIG. 11 ESQUEMA DEL PROCESO DE IMPREGNACIÓN DE LOS CATALIZADORES. ....	52
FIG. 12 GRÁFICO DEL PROCESO DE CALCINACIÓN AL QUE FUERON SOMETIDAS LAS MUESTRAS DESPUÉS DE LA IMPREGNACIÓN.....	53
FIG. 13 ESQUEMA DEL EQUIPO UTILIZADO PARA LA RECOLECCIÓN DE ESPECTROS DE UV-Vis.....	56

FIG. 14 ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA DE LOS SOPORTES CON DIFERENTE CONTENIDO DE TI EN EL SOPORTE.....	65
FIG. 15 ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA DE LOS MATERIALES IMPREGNADOS CON CO Y MO DESPUÉS DE SER SOMETIDOS AL PROCESO DE CALCINACIÓN CON DIFERENTES CONTENIDOS DE TI IMPREGNADOS CON CO Y MO. ¿SI LA RELACIÓN W/MO=0 EN LOS 3 CASOS PORQUE PONERLA? .....	69
FIG. 16 PATRÓN DE DIFRACCIÓN DEL SOPORTE UTILIZADO PARA LA SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES. ....	70
FIG. 17 ESPECTRO DE UV-VIS DEL SOPORTE UTILIZADO PARA SINTETIZAR LOS MATERIALES.....	71
FIG. 18 DESCOMPOSICIÓN DEL ESPECTRO RAMAN DEL SOPORTE UTILIZADO PARA SINTETIZAR LOS CATALIZADORES.....	72
FIG. 19 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE N <sub>2</sub> DEL SOPORTE Y DE LOS MATERIALES IMPREGNADOS.....	74
FIG. 20 ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA DE LOS MATERIALES CON CO, MO Y W SOPORTADOS SOBRE EL MATERIAL CON 4 % EN PESO DE TI AGREGADO ((AL-Ti)O <sub>x</sub> -4).....	79

FIG. 21 ESPECTROS DE LOS MATERIALES QUE CONTIENEN W TRATADOS PARA EL CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA ( $E_{GAP}$ ). ¿ESTA FIGURA VA EN LA SIGUIENTE SECCIÓN NO? .....	80
FIG. 22 ESPECTROS RAMAN DE LOS MATERIALES IMPREGNADOS DESPUÉS DEL TRATAMIENTO DE CALCINACIÓN A 450 °C. A) ESPECTROS NORMALIZADOS Y B) DESCOMPOSICIÓN DE LOS ESPECTROS DE LAS MUESTRAS IMPREGNADAS EN LA REGIÓN DE INTERÉS.....	85
FIG. 23 PERFILES DE TPD DESPUÉS DE ADSORCIÓN DE $NH_3$ A 100°C SOBRE LOS PRECURSORES ÓXIDOS.....	93
FIG. 24 PORCENTAJE DE CENTROS ÁCIDOS CONTENIDOS EN LOS MATERIALES SEGÚN LA RELACIÓN W/MO.....	96
FIG. 25 PERFILES DE TPR- $H_2$ DE LOS MATERIALES IMPREGNADOS CON DIFERENTES RELACIONES DE W/MO. ¿PORQUE LA SEÑAL DE TCD EMPIEZA EN 410000? .....	98
FIG. 26 ESPECTROS DE LOS NIVELES INTERNOS DE Co 2P, Mo 3D AND W 4F DE LOS MATERIALES IMPREGNADOS CoMoW/ $Al_2O_3-TiO_2$ CALCINADOS A 450°C DESPUÉS DEL PROCESO DE IMPREGNACIÓN PARA LOS MATERIALES CoMo, CoMoW-0.25 Y CoMoW-1.....	100

- FIG. 27 ESPECTROS DE LOS NIVELES INTERNOS DE Ti 2P DE LOS MATERIALES IMPREGNADOS  $\text{CoMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  CALCINADOS A  $450^\circ\text{C}$  DESPUÉS DEL PROCESO DE IMPREGNACIÓN PARA LOS MATERIALES CoMo, CoMoW-0.25 Y CoMoW-1. ..101
- FIG. 28 ESPECTROS DE LOS NIVELES INTERNOS DE Co 2P, S 2S–Mo 3D Y W 4F DE LOS CATALIZADORES SULFURADOS  $\text{CoMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  CON DIFERENTES RELACIONES W/Mo. ....106
- FIG. 29 MICROGRAFIAS DE TEM Y HR–TEM DE LOS MATERIALES SULFURADOS: CoMo (A) Y B), CoMoW–0.25 (C) Y D) ; Y CoMoW–1 (E) Y F). ....110
- FIG. 30 MICROGRAFIAS DE TEM DE LOS MATERIALES SULFURADOS CON SUS GRÁFICOS ESTADÍSTICOS DE LONGITUD DE LAS LÁMINAS Y APILAMIENTO DE LA MISMAS (DERECHA): A)CoMo, B)CoMoW-0.25 Y c)CoMoW-1). EN LA MICROGRAFÍA DE CoMo SE MUESTRA EVIDENCIA DE LA PRESENCIA DE LÁMINAS  $\text{MoS}_2$  CON UNA DISTANCIA ENTRE LOS PLANOS DE LAS LÁMINAS DE 2.28-2.3 ANGSTROMS (ENCERRADO EN CÍRCULOS) RELACIONADOS CON EL PLANO (103) DE  $\text{MoS}_2$ HEXAGONAL DE ACUERDO AL PATRÓN DE LA BASE DE DATOS CON EL NÚMERO DE TARJETA 00-037-1492. LAS FLECHAS INDICAN LAS ESPECIES; MONO (LÍNEAS SÓLIDAS Y ROJAS); BI (LÍNEAS PUNTEADAS AZULES) Y MULTI LÁMINAS (LÍNEAS DISCONTINUAS AMARILLAS). ....113
- FIG. 31 IMÁGENES DE TEM DELOS CATALIZADORES SULFURADOS; A) PUDO IDENTIFICARSE LÁMINAS CON DISTANCIAS INTERPLANARES DE  $3.05\pm 0.01 \text{ \AA}$  REFERIDAS AL PLANO (004) DE  $\text{MoS}_2$  (00-037-1492) Y DE  $4 \text{ \AA}$  RELACIONADO AL PLANO (002) DE

Mo<sub>0.95</sub>S<sub>3</sub>Ti<sub>1.31</sub> (00-041-0954); B) IMAGEN DE “NANOROD” DE TiO<sub>2</sub> EN FASE ORTORRÓMBICA (21-1236) CRECIENDO HACIA LA DIRECCIÓN [001] Y LÁMINAS DE CoMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> EN FASE MONOCLÍNICA (00-024-0332) MUESTRAN EL PLANO (004) Y; C) MUESTRA LA ORIENTACIÓN DEL TiO<sub>2</sub> Y LA LÁMINA DE CoMoS BASADA EN LOS PLANOS OBSERVADOS EN LA MICROGRAFÍA “B” .....114

FIG. 32 CONVERSIÓN DE DBT RESPECTO AL TIEMPO DE REACCIÓN DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ALÚMINA- TITANIA CON EL 4% EN PESO DE TI AGREGADO. ....115

FIG. 39 PORCIENTO ATÓMICO DE MO Y/O W SOBRE LA SUPERFICIE DEL MATERIAL DESDE LOS RESULTADOS DE XPS DE LOS MATERIALES SULFURADOS.....117

FIG. 40 PORCIENTO ATÓMICO DE LAS ESPECIES DE COBALTO DETECTADOS SOBRE LA SUPERFICIE DE LOS MATERIALES SULFURADOS CALCULADO A PARTIR DE LOS RESULTADOS DEL XPS Y RELACIONADOS CON LA INTENSIDAD DE LA BANDA LOCALIZADA A 580 NM EN LOS ESPECTROS DE UV-VIS ASIGNADA A LAS ESPECIES DE ALUMINATOS DE COBALTO (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). ....118

FIG. 41 EFECTO DE LA RELACIÓN DE LAS INTENSIDADES DE LAS VIBRACIONES DE LOS ENLACES ME=O/ME-O-ME SOBRE LA VELOCIDAD INICIAL DE REACCIÓN CALCULADA A PARTIR DE LOS DATOS EXPERIMENTALES. ....120

FIG. 42 ESQUEMA DEL MECANISMO PROPUESTO DE LA COMPETICIÓN DEL INDOL Y EL DIBENZOTIOFENO POR LOS SITIOS ACTIVOS EN EL CATALIZADOR CoMoW-0.25

DURANTE LA REACCIÓN DE: HDS DE DIBENZOTIOFENO EN PRESENCIA DE 10 PPM DE INDOL, UTILIZANDO UNA MASA DE CATALIZADOR DE 0.3661 G (INCISO A) Y DE 0.2445 G (INCISO B) Y EN AUSENCIA DE INDOL (INCISO C). LAS FLECHAS DE COLOR VERDE REPRESENTAN LA DISPONIBILIDAD DE LOS SITIOS, MIENTRAS QUE LAS FLECHAS DE COLOR ROJO REPRESENTAN QUE LOS SITIOS NO SE ENCUENTRAN DISPONIBLES POR EL ANCLAJE DE UNA MOLÉCULA DE INDOL.....124

FIG. 43 ESQUEMA DEL MECANISMO PROPUESTO DE LA COMPETICIÓN DEL INDOL Y EL DIBENZOTIOFENO POR LOS SITIOS ACTIVOS EN EL CATALIZADOR CoMoW-1 DURANTE LA REACCIÓN DE: HDS DE DIBENZOTIOFENO (INCISO A) Y EN PRESENCIA DE 10 PPM DE INDOL (INCISO B). LAS FLECHAS DE COLOR VERDE REPRESENTAN LA DISPONIBILIDAD DE LOS SITIOS, MIENTRAS QUE LAS FLECHAS DE COLOR ROJO REPRESENTAN QUE LOS SITIOS NO SE ENCUENTRAN DISPONIBLES POR EL ANCLAJE DE UNA MOLÉCULA DE INDOL. ....125

## LISTA DE TABLAS

TABLA 1 DEMANDA Y PRONÓSTICO MUNDIAL DE CATALIZADORES (BILLONES DE US\$/A) POR APLICACIÓN.....	12
TABLA 2 CATALIZADORES Y SU PRINCIPAL APLICACIÓN. (LE FALTAN REFERENCIAS A TU TABLA).....	13
TABLA 3 CANTIDADES DE PRECURSORES Y SOLUCIÓN UTILIZADAS PARA IMPREGNAR EL SOPORTE.....	51
TABLA 4 DATOS DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA CALCULADA DESDE LOS RESULTADOS DE DRS PARA LOS SOPORTES IMPREGNADOS (TAL Y COMO SE TOMARON LOS ESPECTROS) Y PARA LOS ÓXIDOS SOPORTADOS (*RESTA DE LA CONTRIBUCIÓN DEL SOPORTE EN LOS ESPECTROS).....	82
TABLA 5. CANTIDAD DE CENTROS ÁCIDOS EN LOS CATALIZADORES CALCINADOS. ....	94
TABLA 6 PORCENTAJE DE LOS CENTROS ÁCIDOS DE FUERZA DÉBIL, MEDIANA Y FUERTE EN LOS CATALIZADORES CALCINADOS.....	95
TABLA 7 CONSUMO DE H <sub>2</sub> DESDE LOS ANÁLISIS DE TPR-H <sub>2</sub> DE LOS MATERIALES IMPREGNADOS CON DIFERENTES RELACIONES W/MO.....	99
TABLA 8 ENERGÍAS DE AMARRE (eV) DE LOS NIVELES INTERNOS DE LOS CATALIZADORES SULFURADOS.....	107

TABLA 9 RELACIONES ATÓMICAS EN LA SUPERFICIE DE LOS CATALIZADORES SULFURADOS (DESDE LOS ANÁLISIS DE XPS). .....	107
TABLA 10 COMPOSICIÓN DE ESPECIES EN LOS CATALIZADORES SULFURADOS SEGÚN RESULTADOS DE XPS. ....	108
TABLA 11 DATOS CALCULADOS DE VELOCIDAD DE REACCIÓN POR GRAMO DE CATALIZADOR Y POR ÁREA DEL MISMO Y FRACCIÓN DE HIDROGENACIÓN SEGÚN EL CONTENIDO DE W/MO EN EL MATERIAL. *HID=HIDROGENACIÓN. ....	116
TABLA 12 RESUMEN DE LOS RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA HDS DE DIBENZOTIOFENO EN PRESENCIA DE 10 PPM DE INDOL Y EN AUSENCIA DE ESTA MOLÉCULA. * CALCULADA A UN TIEMPO DE 300 MIN DE LA REACCIÓN. ....	123

# **CAPÍTULO I**

---

## **INTRODUCCIÓN**

---

### **1.1 INTRODUCCIÓN**

La remoción del contenido de azufre y nitrógeno por el proceso de hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) son reacciones importantes en proceso de tratamiento del petróleo[1].

El indol, la quinolina y el carbazol son los principales componentes aromáticos que contienen nitrógeno presentes en el petróleo [2]. La presencia de este tipo de componentes nitrogenados inhiben la HDS de los compuestos azufrados, pero en la HDS normal (el primer tratamiento de HDS del corte del crudo) este efecto de inhibición es despreciable [3]. Después del primer paso de HDS, el producto obtenido contiene en promedio 250-300 ppm de azufre y alrededor de 100 ppm de nitrógeno [4, 5]. A estos bajos niveles de contenido de azufre, los compuestos que contienen nitrógeno compiten con las moléculas azufradas por los sitios en la superficie del catalizador; por lo que en estas condiciones los efectos mutuos de la hidrodesulfuración y la desnitrogenación son de suma importancia [6]e interés para la hidrogenación profunda de diésel en el proceso de refinación de los cortes del petróleo[2].

Varios estudios han reportado que el contenido de moléculas nitrogenadas inhiben las rutas de desulfuración directa (DSD) e hidrogenación (HID) de dibenzotiofeno (DBT) a diferentes niveles; la ruta de HID es fuertemente inhibida, mientras que la de DSD es menos afectada[7-9].

Otros estudios de la influencia mutua del contenido de moléculas de azufre y nitrógenos mostraron que los compuestos nitrogenados tienen un efecto inhibitorio sobre la reacción de HDS, mientras que la presencia de moléculas azufradas en algunos casos promueven la HDN [10].

También los compuestos nitrogenados han sido relacionados como fuertes inhibidores de la ruta de hidrogenación en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT) [3].

Por otra parte, ha sido sugerido que el aumento en la acidez tipo Lewis de los soportes favorece la dispersión del molibdeno, una menor interacción con el soporte y una mejor sulfuración de la fase molibdeno; en consecuencia, resulta en una mayor actividad de los catalizadores de Mo soportados para la HDS [11].

M.P. Borquey col. [11] llevaron a cabo un estudio en el cual probaron catalizadores CoMo y NiMo soportados sobre  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  para la HDS y HDN en una corriente comercial de gasoil, simulando bajo condiciones experimentales similares a las utilizadas en la industria. Ellos encontraron que la composición del soporte en materiales  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene una fuerte influencia sobre la actividad de catalizadores CoMo y NiMo; de manera que, aquellos soportados sobre los

oxidosmixtos ricos en titanio y pura titania ( $\text{TiO}_2$ ) exhibieron una mayor actividad hacia las reacciones de HDS y HDN que aquellos soportados sobre alúmina. Además C. Pophaly col.[12] observaron una fuerte dependencia de la actividad catalítica y la eficiencia de la sulfuración sobre la cantidad de  $\text{TiO}_2$  contenido sobre la superficie de gamma alúmina. Los resultados de su investigación los llevaron a concluir que los soportes  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  son buenos candidatos para sustituir la  $\gamma$ -alúmina en los procesos industriales de HDS profunda industria.

WeiqiangHuangy col.[13] estudiaron la incorporación de titanio en los soportes de catalizadores  $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  mediante el método de sol-gel. Estos catalizadores fueron probados en dos mezclas de diésel comercial para la reacción de HDS. Sus resultados arrojaron que la incorporación de  $\text{TiO}_2$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el soporte ajusta la interacción del soporte y el metal activo, y esto provoca una mejora en la reductibilidad del molibdeno sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . En este mismo estudio, WeiqiangHuang et al, también encontraron que a cargas de 15% y 30% en peso de  $\text{TiO}_2$  en los catalizadores  $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  poseían mayor cantidad de sitios coordinadamente insaturados (CUS) y que la el máximo en la eficiencia de HDS fue alcanzada a relaciones  $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$  de 15%, lo cual relacionaron con; una alta reductibilidad del soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , alta proporción de CUS y una adecuada distribución de la acidez del catalizador..

Por otra parte, las propiedades físicas (densidad, volumen de poro, área superficial) de los catalizadores deben de ajustarse a las características del equipo (reactores) y las condiciones del proceso, incluyendo; la temperatura, presión y

cantidad de reactivos utilizados en los reactores industriales. Sin embargo, las condiciones de reacción utilizadas durante el proceso de hidrotratamiento han permanecido sin cambios. Por lo tanto, se han realizado estudios buscando materiales alternativos para obtener catalizadores con mejores propiedades fisicoquímicas que aumenten sus propiedades catalíticas (velocidad de reacción, selectividad, fuerza mecánica, vida media, entre otras).

La utilización de catalizadores basados en Co, Mo, Ni y W soportados sobre alúmina o aluminosilicatos[14]ha sido una constante desde los inicios de la implementación del uso de este tipo de materiales en el proceso de refinación del petróleo. Sin embargo, han sido estudiados materiales basados en las características de los catalizadores utilizados en la industria durante los procesos petroquímicos, modificandodiferentes variables, tales como; composición de los metales soportados, tipos de soporte utilizado, condiciones de activación de materiales (proceso de sulfuración principalmente), condiciones de síntesis, entre otras. El estudio de estas variables, proveen de información útil para el diseño de materiales más activos que se utilizan en reacciones (hirodesulfuración, hidrodensnitrógenación, hidrodensmetalización, hidrocraqueo, entre otras) que toman lugar durante los pasos del hidrotratamiento de los cortes del crudo.

Respecto a los pasos del refinamiento del crudo, el proceso llamado hidrodensulfuración (HDS), el cual consiste en la eliminación del azufre contenido en los cortes del crudo, es un paso crítico durante el proceso de refinamiento del combustible. Este proceso es indispensable para producir combustibles con

niveles bajos de azufre que son requeridos para cumplir con los estándares establecidos por las normas ambientales (NOM-086-SEMAENAT-SENER-SCFI-2005), las cuales son cada vez más estrictas.

Los catalizadores para HDS son comúnmente basados en Mo o W y promovidos por Co y Ni, los cuales son soportados sobre alúmina. Adicionalmente a lo anterior, han sido estudiados catalizadores basados en CoMo y CoW soportados en diferentes matrices, incluyendo óxidos mixtos ( $\text{TiO}_2$ [15],  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [16, 17], SBA[18, 19],  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [20-24],  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [17],  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [25-29], HMS[19, 30-33]) para HDS, y se ha reportado que el soporte, apesar de no tener actividad a la reacción por si mismo, este si tiene una influencia sobre la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de HDS.

Recientemente, se han estudiado materiales trimetálicos de tipo CoMoW y/o NiMoWsoportados en diferentes óxidos metálicos[34-38].

El presente trabajo se centró en el estudio del efecto de variación de la relación W/Mo en materiales trimetálicos de tipo CoMoW soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  sobre las propiedades catalíticas para la reacción de hidrodeshulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) utilizando técnicas de caracterización físicas y químicas.

# CAPÍTULO II

---

## OBJETIVOS

---

### 2.1 OBJETIVOS

A continuación se definen los objetivos del presente trabajo.

#### 2.1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la introducción de W en sistemas CoMo para hidrodesulfuración profunda en presencia de compuestos nitrogenados.

#### 2.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A continuación se enlistan los objetivos específicos del proyecto:

- Sintetizar los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>.
  - Sintetizar los Soportes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>).
    - Caracterizar los soportes.
  - Incorporar las fases metálicas
  - Activar los materiales.
- Caracterizar los catalizadores.
- Evaluar la cinética y la actividad catalítica de los materiales.
  - Evaluar actividad catalítica en reactor batch.
- Analizar sistemáticamente la información recopilada y correlacionar los resultados obtenidos.

## 2.2 HIPÓTESIS

La presencia de W y Ti en el catalizador CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> afectará su habilidad de hidrogenación en las reacciones de HDS, por lo que se espera un efecto benéfico sobre la resistencia a la inhibición por la presencia de compuestos nitrogenados.

## **CAPÍTULO III**

---

### **ANTECEDENTES**

---

#### **3.1 ANTECEDENTES**

En 1943, A. C. Byrns y col. de UnionOil of California publicaron el primer estudio mostrando bajo condiciones semi industriales las actividades relativas de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{CoO}$  y de la mezcla mecánica de esos dos óxidos, los cuales compararon con  $\text{CoMoO}_4$  soportado sobre bentonita. Estos autores demostraron que la mezcla de molibdeno y cobalto en su estado de óxidos deben estar químicamente asociados con una alta actividad, mientras que la mezcla mecánica solo mostró las actividades aditivas de los óxidos individuales. Sin embargo, los autores enfatizaron significativamente el comportamiento de esos catalizadores bajo diferentes condiciones industriales y redujeron la discusión de la estructura y caracterización de los catalizadores a unas pocas líneas de especulación.

En 1959, H. Beuther y col. De GulfOilCompany publicaron el primer estudio esquemático de la actividad a HDS de  $\text{CoMo}$  y  $\text{NiMo}$  soportados sobre alúmina como una función de la relación atómica  $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Mo}$ . Como resultado, mostraron lo que ellos le llamaron “efecto del promotor” del cobalto (o níquel) sobre el molibdeno para relaciones atómicas  $\text{Co}/\text{Mo}=0.3$  y  $\text{Ni}/\text{Mo}=0.6$ . Esta publicación fue

precedida por varias patentes de UnionOil of California que proponían relaciones atómicas similares para el cobalto y el níquel (1954).

A partir de los 70's se generó una oleada de publicaciones referentes al estudio de la estructura de los precursores de óxidos de CoMo, se propusieron la existencia de entidades especiales de Co/Mo, las cuales se indicaban como las responsables de la actividad de los diferentes catalizadores.

Topsoe y su grupo encontraron mediante un estudio sistemático de catalizadores CoMo aplicando la técnica de espectroscopía Mössbauer de emisión específica (EMS) la existencia de tres diferentes componentes de Co en los catalizadores: cobalto contenido en la alúmina como aluminato (tipo 1), cobalto contenido en  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (tipo 2), y una tercer especie de cobalto (tipo 3) asociada con el cobalto localizado dentro o sobre los vértices de los cristales de  $\text{MoS}_2$  al cual lo llamaron la fase CoMoS. Por otro lado, en las publicaciones de Voorhoeve se hizo la sugerencia que la pseudo intercalación de Ni en  $\text{WS}_2$  resultó en la transferencia de carga al W aumentando el número de átomos  $\text{W}^{3+}$  y una presunción hecha que al aumentar el número de átomos de  $\text{W}^{3+}$  aumenta la actividad. También argumentaron que los sitios de la pseudo intercalación deberían ser ahora isoestructurales con aquellos que están en el  $\text{ReS}_2$  y que se conoce un compuesto con esas propiedades ( $\text{Co}_{0.5}\text{MoS}_2$ ).

En la actualidad, se ha observado que el soporte juega un importante rol en la naturaleza y número de sitios activos y, consecuentemente, en la actividad de los catalizadores.

Para las reacciones de hidrotratamiento, gamma alúmina es el soporte que generalmente es usado en las aplicaciones comerciales. Con una visión para encontrar mejores materiales que soporten los componentes activos tales como Mo y W, una amplia variedad de materiales han sido examinados como soporte, especialmente con referencia a las reacciones de hidrotratamiento. Así pues, han sido estudiados mezclas de óxidos de varias combinaciones tales como  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ [28, 39, 40],  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [40],  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [40], y  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [41]. Estas investigaciones han revelado que óxido de molibdeno soportado en  $\text{TiO}_2$  exhibe cerca de 4.4 veces mayor actividad por unidad de área que aquel soportado sobre gamma alúmina [42].

## **CAPÍTULO IV**

---

### **CATÁLISIS EN HIDROTRATAMIENTO**

---

#### **4.1 INTRODUCCIÓN**

Desde el inicio la refinación de petróleo y manufactura de químicos ha estado relacionada ampliamente con la aplicación de catalizadores sólidos.

De acuerdo a presentes estimados cerca del 85% de todos los procesos químicos hacen uso de catalizadores. De esto último, la catálisis heterogénea o más específicamente los catalizadores sólidos dominan la industria de la catálisis. De todos los procesos catalíticos, 80% involucran el uso de catalizadores sólidos con el 20% restante para los catalizadores homogéneos (17%) y los biocatalizadores (3%). Por otro lado, el mundo de las ventas de los catalizadores ascendió el 2004 a 15 billones de dólares por año, con 12 billones de dólares por año para los catalizadores sólidos. La velocidad de crecimiento para la venta de catalizadores está previsto de cerca del 5% anual (ver tabla 1).

**Tabla 1 Demanda y pronóstico mundial de catalizadores (billones de US\$/a) por aplicación.**

	2007	2010	2013	AAGR <sup>a</sup>
<b>Refinación</b>	4.5	4.98	5.85	5.7
<b>Petroquímica</b>	3.03	3.64	4.34	7.2
<b>Polímeros</b>	3.24	3.75	4.30	5.4
<b>Química fina/otros</b>	1.47	1.59	1.70	2.5
<b>Ambiental</b>	5.51	6.28	6.93	4.3
<b>Total</b>	17.6	20.2	23.1	~5

<sup>a</sup>Velocidad promedio de crecimiento anual.

Aunque la remoción de azufre de los productos del petróleo que inician como procesos de extracción, hoy en día el diésel y gasolina de bajo contenido de azufre podrían ser producidos de una manera aceptable sin la catálisis de hidrodesulfuración (HDS).

Por otro lado, respecto al desarrollo de materiales catalíticos, el incremento de la actividad de los catalizadores sólidos de tipo NiMo para HDS ha sido modesto durante un largo periodo (1975–1995). Sin embargo, en la última década se ha visto un fuerte incremento en la actividad de este tipo de materiales. De esto mismo, la legislación de diésel de bajo contenido de azufre ha sido un motor importante para la búsqueda del desarrollo de catalizadores más activos para la HDS.

Aunque los primeros catalizadores sólidos compuestos por un soporte y fase activa, estuvieron disponibles en la naturaleza. También se han desarrollado los soportes sintéticos utilizando el método sol-gel; (no se entiende) tales como alúmina y sílice como ejemplos típicos (Tabla 2). La síntesis de estos materiales conduce a la construcción de partículas primarias de soporte en el intervalo de nanómetros o micrómetros; las cuales pueden ser cargadas con componentes activos por varios métodos; dentro de los cuales se pueden mencionar, la impregnación y secado o adsorción de iones.

**Tabla 2 Catalizadores y su principal aplicación.**

<b>Catalizador</b>	<b>Aplicaciones</b>
<b>Ni/SiO<sub>2</sub></b>	Hidrogenación
<b>K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe</b>	Síntesis de amonio
<b>Ag/<math>\alpha</math>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Epoxidación
<b>CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub></b>	Polimerización
<b>CoMoS<sub>2</sub>/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Hidrotratamiento
<b>Co/SiO<sub>2</sub></b>	Síntesis de Fischer-Tropsch
<b>Composito de Zeolita Y</b>	Craqueo catalítico
<b>Pt/Mordenita</b>	Hidroisomerización de alcanos ligeros
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub></b>	Disminución de NO <sub>x</sub>
<b>Pt/C</b>	Hidrogenación; celdas de combustible

## 4.2 CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO[43]

El hidrotratamiento o hidroprocesamiento es una tecnología del crudo que tiene más de 70 años asociada como un proceso industrial (la refinación de combustibles). Este proceso de refinería está diseñado para remover el S, N, O y/o metales contaminantes del corte en cuestión, la saturación de hidrocarburos insaturados, olefinas y últimamente reducir su peso molecular. Durante el hidroprocesamiento de los cortes del crudo, el corte es puesto en contacto con un catalizador en presencia de hidrógeno a un rango de temperaturas de 200 a 450 °C y presiones de entre 5 y 300 bar.

Numerosas reacciones tienen lugar de manera simultánea:

- Hidrogenación de hidrocarburos insaturados (HDOlef y HDA)
- (Mild) hidrocraqueo de moléculas grandes ((M)HC)
- Hidrodesulfuración de moléculas que contienen azufre (HDS)
- Hidrodesnitrogenación de moléculas que contienen nitrógeno (HDN)
- Hidrodesoxidación de moléculas que contienen oxígeno (HDO)
- Hidrodesmetalización de metaloporfirinas de Ni y V (HDMe)

El enfoque y los más importantes constituyentes de la tecnología del hidrotratamiento apenas han cambiado en los últimos 70 años. Los catalizadores basados en Co-, Ni-, Mo- y W- soportados sobre alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) son todavía los

materiales utilizados en la industria por sus propiedades químicas, físicas y mecánicas favorables; su actividad, disponibilidad y costo.

Por otro lado, desde el punto de vista económico, el consumo de petróleo ha alcanzado de 70 a más de 80 millones de barriles por día desde 1995 a 2005 y se espera que crezca a más de 90 millones de barriles por día en el 2020, por lo que la demanda de catalizadores de hidrotratamiento continuará creciendo.

Por lo que los catalizadores comerciales de hidroprocesamiento típicos se componen de sulfuros de Mo/W promovidos por Ni/Co- sobre una matriz inorgánica de  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) o una mezcla de sílica-alúmina ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (este enunciado ya lo has escrito varias veces a lo largo del texto previo). Aditivos son utilizados ampliamente en forma de ácidos inorgánicos tales como fósforo (P) y zeolitas.

Catalizadores basados en Co-Mo y Ni-Mo-P- son utilizados para las reacciones de HDS y HDN, respectivamente, mientras que la zeolita y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  amorfo contenido en los catalizadores son aplicados para (Mild) hidrocrackeo de moléculas ((M) HC).

Cualquier catalizador activo de hidrotratamiento debe de tener una distribución de poro adecuado para la carga a tratar. Por ejemplo, los catalizadores para HDS y HDN de los cortes del destilado tienen típicamente un área superficial entre 150 y 250  $\text{m}^2/\text{g}$  y una distribución estrecha de tamaño de poro, donde el 75% del volumen total se encuentra en los poros que tienen un diámetro de entre 7 y 13

nm. Mientras que el volumen de poro es típicamente  $< 0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$  con el fin de tener una suficiente actividad por volumen de reactor[43]. Para el caso de alimentaciones con alto punto de ebullición, por ejemplo, los residuos requieren un promedio de diámetro de poro mayor para incrementar el acceso hacia la parte interna de las partículas del catalizador. Además de lo anterior, para este caso se requiere un mayor volumen de poro para aumentar la capacidad del área disponible para los metales, tomando en cuenta que el volumen de poro se relaciona de manera proporcional con el área superficial de los materiales, lo que conlleva a que a mayor volumen de poro se espera una mayor área superficial[44] disponible para soportar los metales.

Los catalizadores para desmetalización tienen típicamente un área superficial más baja que los catalizadores de HDS y HDN para destilados (normalmente por encima de  $120 \text{ m}^2/\text{g}$ ), un volumen de poro mayor a  $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$  y un promedio de diámetro de poro  $> 1.1 \text{ cm}^3/\text{g}$  y conteniendo poros de diámetros más largos que 100 nm.

La mayoría de los catalizadores son preparados por impregnación de los metales activos sobre el soporte. Las soluciones y cosoluciones que contienen el metal son altamente concentradas y estabilizadas por una amplia gama de aditivos inorgánicos u orgánicos. La solución de impregnación debe ser completamente clara y estable en almacenamiento/transportación. La viscosidad no debe de ser demasiado alta para prevenir dificultades en el proceso de impregnación.

El ácido fosfórico, amonio y agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$  peróxido de hidrógeno) se encuentran entre los aditivos inorgánicos utilizados con más frecuencia. Por ejemplo:

- La co-solución de Ni-Mo-P puede ser preparada usando  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como materiales de partida.
- El  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  acuoso pueden ser disueltos en agua, produciendo peróximolibdatos altamente estables. Después, se agrega una cantidad apropiada de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- Una solución estable se obtiene combinando  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Los ácidos Nitriloacético, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), etilendiamina ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ) y el ácido cítrico, son ácidos usados con mayor frecuencia como aditivos orgánicos.

Una clara solución de impregnación puede ser preparada de la siguiente manera:

- Se prepara una suspensión de  $\text{MoO}_3$  y EDTA en  $\text{H}_2\text{O}$ , seguido por la adición de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  y  $\text{N}_2\text{H}_4$ , esta mezcla se somete a un calentamiento.
- Se prepara una suspensión de  $\text{MoO}_3$  y dietilenetriamina y se calienta.
- Disolviendo NTA en  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se añade  $\text{MoO}_3$  y se calienta la mezcla.
- Disolviendo Mo y/o sales de Co/Ni en  $\text{NH}_4\text{OH}$  y se le añade ácido cítrico para estabilizar la solución.

Dependiendo de las concentraciones de metal y de los estabilizadores aplicados, las soluciones de impregnación pueden contener un amplio rango de especies tales como molibdatos, iso-polimolibdatos, Mo-P heteropolimolibdatos, así como complejos de metales con ligantes orgánicos.

Las impregnaciones de volumen de poro (por ejemplo la impregnación húmeda incipiente) son mayormente utilizadas. En este tipo de impregnación, el volumen de la solución agregada es igual al volumen de poro del soporte. Al utilizar este método de impregnación menos minutos son requeridos para alcanzar una humectación de las partículas de soporte. Sin embargo, se requieren tiempos largos para partículas más grandes y lotes más grandes de catalizadores.

## **CAPÍTULO V**

---

### **TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

---

#### **5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX) [23]**

Los rayos-X tienen longitudes de onda en el rango de Angstrom, y son suficientemente energéticos no solo para penetrar sólidos, sino también a su estructura interna. La DRX es usada para identificar fases del bulto, monitorear la cinética de la transformación del bulto, y estimar el tamaño de partícula. Una característica atractiva, es que la técnica puede ser aplicada in situ.

Una fuente convencional de rayos-X consiste de una muestra que se bombardea con electrones de alta energía. Los electrones son desacelerados por la muestra y emiten un espectro de fondo continuo. Se superponen en esta característica, líneas estrechas, la línea de Cu  $K_{\alpha}$ , con una energía de 8,04 keV y una longitud de onda de 0.154 nm, surge porque un electrón primario crea un hueco en el núcleo en la capa K, la cual es llenada por un electrón de la capa L bajo la emisión de un cuanto de rayos-X. La radiación  $K_{\beta}$  es emitida cuando el hueco K es la base para la fuente de rayos-X y también se encuentra en microscopía electrónica, EXAFS y XPS.

La difracción de rayos-X es la dispersión elástica de fotones de rayos-X por los átomos en una red periódica. La dispersión monocromática de rayos-X que se produce de interferencias constructivas en la fase. La Fig. 1 ilustra como la difracción de rayos-X por los planos del cristal permite obtener los espaciados de la red usando la relación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde:

$\lambda$  = es la longitud de onda de los rayos-X;

$d$  = es la distancia entre dos planos de la red;

$\theta$  = es el ángulo entre los rayos-X entrantes y la normal a la que reflectan los planos de la red;

$n$  = es un número entero llamado orden de la reflexión.

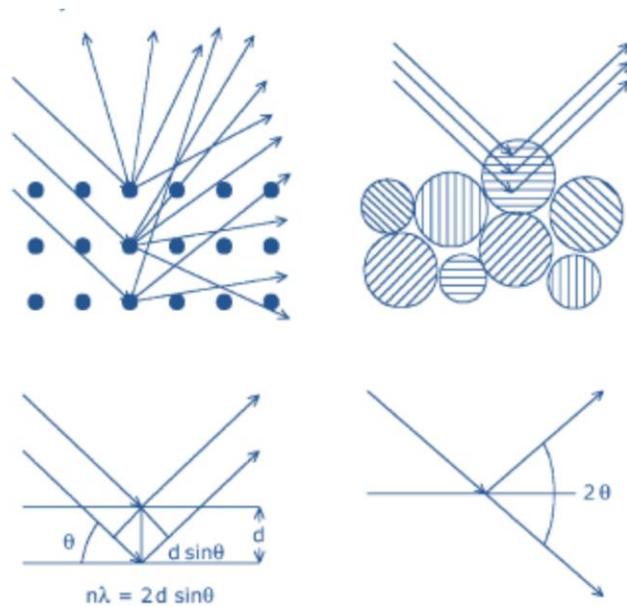


Fig. 1 Rayos-X dispersados por átomos en una red ordenada interferencia constructivamente en direcciones dadas por la ley de Bragg. Los ángulos de máxima intensidad permiten calcular los espaciamientos entre los planos de la red y permiten además la identifica

Los rayos-X dispersados por átomos en una red ordenada pueden contribuir con una interferencia constructiva en direcciones dadas por la ley de Bragg. Los ángulos de máxima intensidad permiten calcular los espaciamientos entre los planos de la red y permiten además la identificación de la fase. Los difractogramas son medidos como una función del ángulo  $2\theta$ . Cuando la muestra es un polvo policristalino, los patrones de difracción están formados solo por una pequeña fracción de las partículas. La rotación de la muestra durante las mediciones mejora el número de partículas que contribuyen para la difracción (Fig. 1).

## 5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA [24]

Un microscopio electrónico de transmisión es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto.

Los microscopios electrónicos pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

### 5.2.1 COMPONENTES DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO

Las partes principales de un microscopio electrónico son (Fig. 2):

- **Cañón de electrones**, que emite los electrones que chocan o atraviesan el espécimen (dependiendo que tipo de microscopio electrónico es), creando una imagen aumentada.
- **Lentes magnéticas** para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- **Sistema de vacío** es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.

- **Placa fotográfica o pantalla fluorescente** que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- **Detector.** Se coloca a cierta distancia y ángulo con respecto a la muestra para la detección de las partículas.
- **Sistema de registro** que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia la muestra. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen de la muestra.

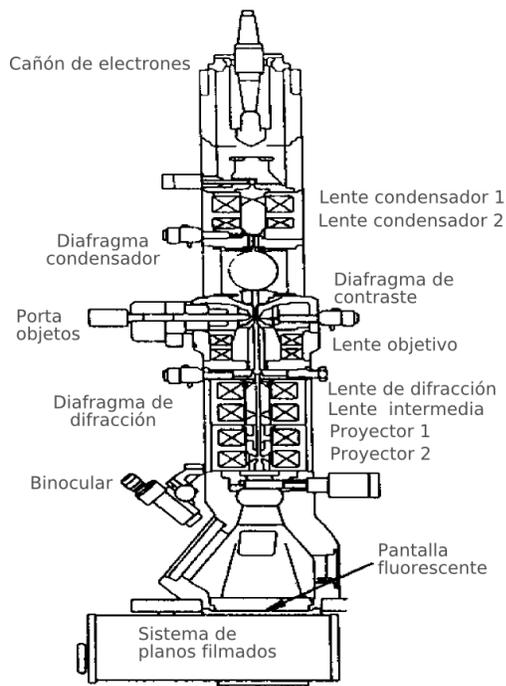


Fig. 2 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

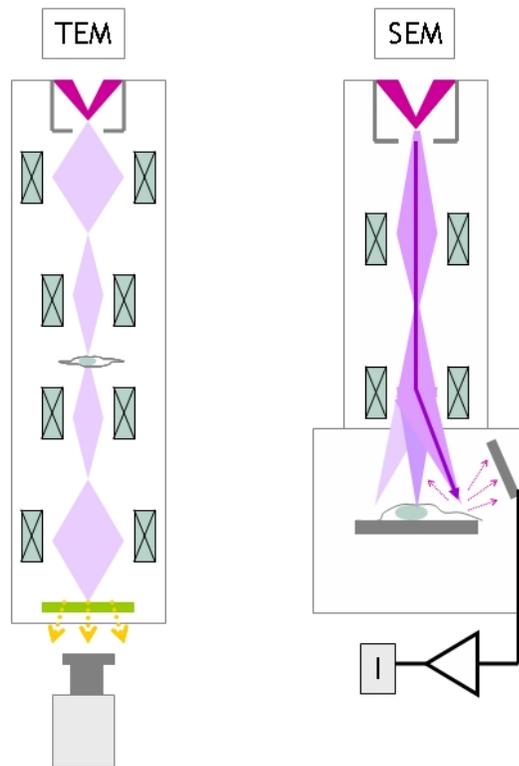


Fig. 3 Esquema del funcionamiento de los microscopios electrónicos de transmisión y de barrido, TEM y SEM, respectivamente.

Existen diferentes microscopios electrónicos, según sea el análisis y la información que se quiere recolectar de la muestra.

Entre los microscopios electrónicos que existen se encuentran los microscopios electrónicos de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) y microscopio electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés), ambas técnicas permiten obtener imágenes a partir de la interacción de un haz de electrones con la muestra. En la Fig. 3 se muestra un esquema del funcionamiento de ambos microscopios y se distingue una diferencia obvia; mientras que en el SEM los

electrones detectados por un aparato acoplado a un analizador o traductor colocado a cierta distancia y ángulo de la muestra para la generación de imágenes, la cual se refiere a los electrones que chocan y se retrodispersan, así como aquellos electrones secundarios; mientras que en el caso de TEM los electrones con los cuales se genera la imagen son con aquellos que son transmitidos por la muestra.

### 5.3 ESPECTROSCOPIA UV-VIS[25]

En la espectroscopía óptica electrónica o la espectroscopia electrónica en un sentido estricto, la partícula de sondeo es un fotón que excita a una transición electrónica sin modificación de la radiación entrante. Complementariamente están los métodos de emisión, con lo que el sistema vuelva a su estado fundamental, o la reflexión, al ser una combinación de absorción y emisión. En el caso de acoplamiento de la radiación incidente a un proceso interno, el fotón que sale tiene una frecuencia diferente.

La variación de energía de un sistema cuantizado se suele describir en términos de:

$$\lambda = n\lambda_{\text{airey}}n \equiv \frac{c}{c_{\text{aire}}} = \text{índice de refracción}$$

$\nu$  es la frecuencia de la radiación electromagnética

$c$  es la velocidad de la luz en el vacío.

Aunque en la región UV-VIS, la radiación es más tradicionalmente caracterizada por su longitud de onda en unidades de nanómetros, es más conveniente utilizar su recíproco, el número de onda de unidades de  $\text{cm}^{-1}$ , que tiene la ventaja de ser proporcional a la energía.

Los rangos ultravioleta (UV) y visible (VIS) son un tanto arbitrariamente divididos y se superponen entre sí. Al parecer, la práctica de tomar el rango UV real o cerca de un rango de 200 a 400 nm o 50,000–25,000  $\text{cm}^{-1}$  y el rango de VIS desde 400 hasta 800 nm o 25,000–12,500  $\text{cm}^{-1}$ .

La información sobre las propiedades que se puede obtener son:

En el rango de frecuencia de 50,000–12,500  $\text{cm}^{-1}$

- El band gap de las transiciones entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción.
- Defectos como pares de electrón-hueco.
- Transiciones electrónicas dentro de los orbitales d de iones de metales de transición.
- Procesos de transferencia de carga (TC) entre catión y anión como la transferencia de la densidad de electrones desde un orbital lleno de

oxígeno a un orbital parcialmente ocupado  $M^{n+}$  o una transferencia de carga de intervalencia (TCIV), por ejemplo, el movimiento de la densidad de electrón entre iones de metales en estados diferentes de oxidación.

Por otro lado, la información sobre las propiedades de la fase de huésped puede ser obtenida, siempre que:

- Esta fase contenga cromóforos que den lugar a, por ejemplo, transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ .
- Transiciones dentro de d o transición de iones de metal.
- Transiciones de transferencia de carga (TC)
- Transiciones entre los niveles electrónicos explicadas por la teoría de banda de los sólidos

En el caso de poliatómicos, y sobre todo con la materia condensada y sistemas con interacciones fuertes, la estructura fina de rotación no se puede resolver en todo, incluso con espectrómetros de alta resolución. Sin embargo, en algunos casos raros, la estructura vibracional de las bandas electrónicas indican la superposición de vibración en los estados electrónicos.

La intensidad de estas bandas, se encuentran relacionadas con la concentración  $C$  y la longitud  $x$  de camino por la ley de Bouguer-Lambert-Beer:

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon C x$$

Donde:

A es la absorbancia;

$I_0$  e I son las intensidades de la luz monocromática antes y después de la muestra, respectivamente, y

$\epsilon$  es el coeficiente de extinción.

### **5.3.1 TIPO DE TRANSICIONES**

#### **5.3.1.1 Transiciones $\sigma$ y $\pi$**

En el rango UV-VIS puede ser con frecuencia remonta a la excitación de los electrones específica en un grupo en particular del sistema, llamado cromóforo, que es responsable del 'color' del compuesto. Sustituyentes que por su propia cuenta, no conferirán color, pero aumentan (efecto hiperocrómicas) o disminuyen (efecto hipocrómica) el poder colorante de un cromóforo se designan como auxocromos o antiauxocromos.

Los electrones en los sistemas poliatómicos, esencialmente electrones s y p, puede ocupar la vinculación, orbitales moleculares no enlazantes o antienlazantes (OMs). De acuerdo a la notación MO, electrones de enlace se distinguen en electrones s p o si sus funciones de onda o densidades de carga son rotacionalmente simétrica con respecto a un plano nodal a través del eje de valencia. Los electrones en los orbitales antienlazantes correspondientes están

marcados con asteriscos electrones  $s^*$  y/o  $p^*$ . Los electrones No compartidos o no enlazantes se denominan electrones  $n$ .

Como las transiciones entre los orbitales  $p$  y  $s$  son excluidas por simetría, en principio, los siguientes tipos permanecen siendo:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \sigma^*$ .

Los rangos de absorción de las transiciones mencionadas se describen en la **Fig. 4**.

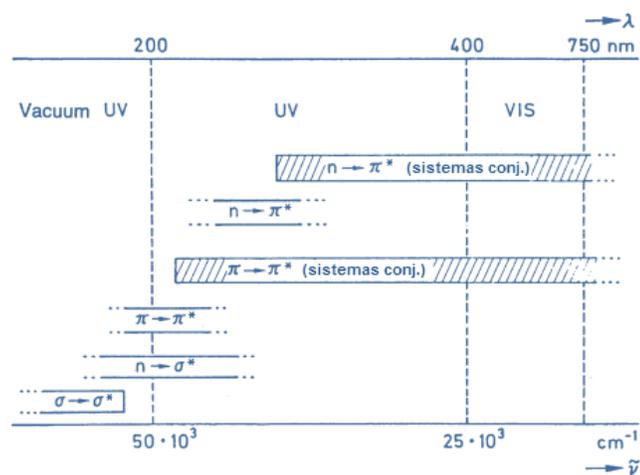


Fig. 4 Rangos de absorción para diferentes transiciones electrónicas.

### 5.3.1.2 Transiciones electrónicas $d \rightarrow d$

Este tipo de transiciones electrónicas son típicas de componentes de metales de transición concernientes a la excitación (o para los  $f$  de elementos de tierras raras) de los electrones  $d$ , especialmente en la presencia de un campo ligando o cristalino. En el caso de los metales de transición el campo ligando remueve parcialmente la degeneración de los orbitales  $d$  haciendo posible las transiciones  $d \rightarrow d$ .

### **5.3.1.3 Transiciones de transferencia de carga (TC)**

Las transiciones de transferencia de carga se dan en sistema formados por dos componentes, un donador de electrones (D) y un aceptor (A), correctamente asignados como complejos de donador-aceptor. La fuerza de enlazamiento entre las dos especies se extendidas desde la fuerza del enlace, para el otro extremo, el contacto transitorio de complejos de TC existe solo durante la duración de las colisiones entre los donadores y aceptores. Esto sugiere los complejos donador-aceptor son formados de acuerdo a:



Donde:

$DA$  y  $D^+A^-$  son las diferentes estructuras de resonancia, la interacción de la cual es responsable por la estabilización de la energía de resonancia del complejo.

El estado excitado es, por tanto, el resultado de un proceso de oxidación-reducción interno.

### **5.3.2 REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)[26]**

La reflectancia difusa se basa en la proyección enfocada del haz del espectrómetro dentro de la muestra donde es reflejado, dispersado y transmitido por el material. La parte posterior se refleja, dispersa la luz de forma difusa (alguna de la cual es absorbida por la muestra) es entonces recolectada por un accesorio y dirigida a un detector óptico (Fig. 5).

Solo la parte del haz que es dispersado dentro de la muestra y regresado a la superficie se considera reflexión difusa.

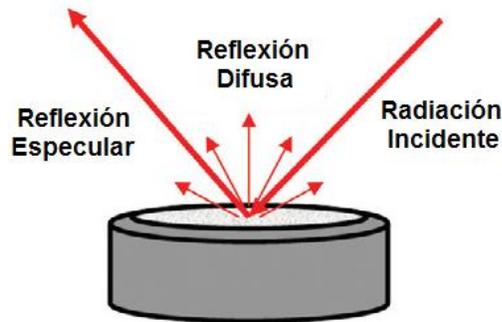


Fig. 5 Esquema de la interacción del haz incidente con la muestra.

**Tamaño de partícula.** Reduciendo el tamaño de partícula de la muestra se reduce la contribución de la reflexión desde la superficie. Las partículas pequeñas mejoran la calidad del espectro (se estrecha el ancho de banda y mejora la intensidad relativa). El tamaño de partícula recomendable de la muestra/matriz es de 50 micrómetros o menos (comparable con la consistencia de un fino grano de harina).

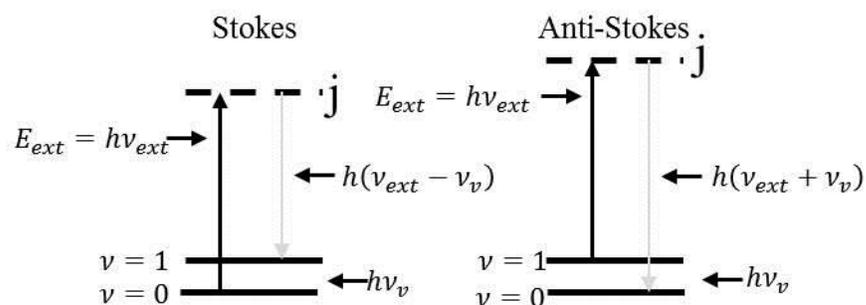
**Índice refractivo.** Este efecto resulta en contribuciones especulares de reflectancia (espectros de muestras altamente reflectantes serán más distorsionados por el componente de la reflectancia especular). Este efecto puede ser significativamente reducido por la dilución de la muestra.

**Homogeneidad.** Las muestras preparadas para mediciones de reflectancia difusa deben ser uniformemente bien mezcladas. Muestras no homogéneas les faltará reproductividad y serán difíciles de cuantificar.

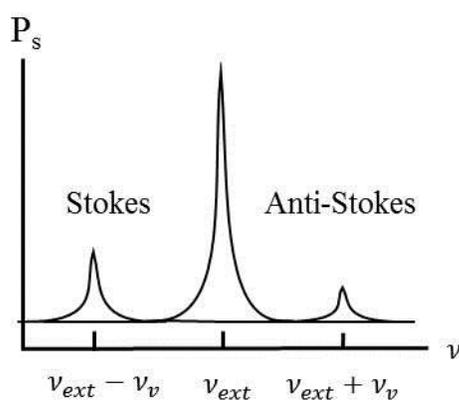
**Empaquetado.** La profundidad de la muestra requerida es gobernada por la cantidad de muestra dispersa. La profundidad mínima necesaria es alrededor de 1.5mm. La muestra debe estar suelta pero de manera que llene la copa para maximizar la penetración del haz y minimizar las distorsiones del espectro.

## 5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre 90°, con ayuda de un espectrómetro apropiado. Para evitar la fluorescencia, las longitudes de onda de la excitación se eliminan de una banda de absorción del analito. El experimento Raman las intensidades de las líneas Raman son, cuando mucho, un 0.001% de la intensidad de la fuente. Debido a esto podría parecer más difícil detectar y medir las bandas Raman que las bandas vibracionales en el infrarrojo. Sin embargo, la radiación Raman difundida está en las regiones visible y del infrarrojo cercano, para las cuales ya hay detectores muy sensibles. En la actualidad, las mediciones de los espectros Raman son casi tan fáciles de hacer como las de los espectros en el infrarrojo.



a)



b)

Fig. 6 Origen de los espectros Raman. En a) la muestra ocasiona dispersión en todas direcciones. La radiación incidente causa excitación hasta un nivel virtual  $j$  y una reemisión de un fotón de energía baja (izquierda) o alta (derecha); b) Espectro Raman con emisiones de baja frecuencia llamada Stokes y de frecuencia más alta denominadas dispersión anti-Stokes, así como radiación dispersada de manera elástica que tiene la misma frecuencia que el haz de excitación denominada dispersión Rayleigh.

### 5.4.1 EXCITACIÓN DE LOS ESPECTROS RAMAN

En la Fig. 6, la muestra es irradiada con un haz monocromático de energía  $\nu_{\text{ext}}$ . Como la longitud de onda de la excitación está muy lejos de una banda de absorción, se puede considerar que la excitación afecta un estado virtual del nivel energético  $j$ , indicado mediante la línea discontinua de la figura 18.1a. Una molécula en el nivel vibracional fundamental ( $\nu = 0$ ) puede absorber un fotón de energía  $h \nu_{\text{ext}}$  y volver a emitir un fotón de energía  $h \nu_{\text{ext}} - h\nu_{\nu}$ , como se ilustra a la izquierda en Fig. 6a. Cuando la radiación difundida es de frecuencia más baja que la radiación de excitación se denomina difusión de Stokes. Las moléculas en un estado vibracionalmente excitado ( $\nu=1$ ) pueden difundir también radiación de manera inelástica y producir una señal Raman de energía  $h \nu_{\text{ext}} + h\nu_{\nu}$ . La radiación difundida de una frecuencia más alta que la radiación de la fuente se llama dispersión anti-stokes. Asimismo, la dispersión elástica también se presenta con emisión de un fotón de la misma energía que el fotón de excitación,  $h\nu_{\text{ext}}$ . La radiación dispersada de la misma frecuencia que la fuente recibe el nombre de dispersión de Rayleigh. Observe que los desplazamientos de la frecuencia de la radiación difundida en forma inelástica corresponden a la frecuencia de vibración,  $h\nu_{\nu}$ .

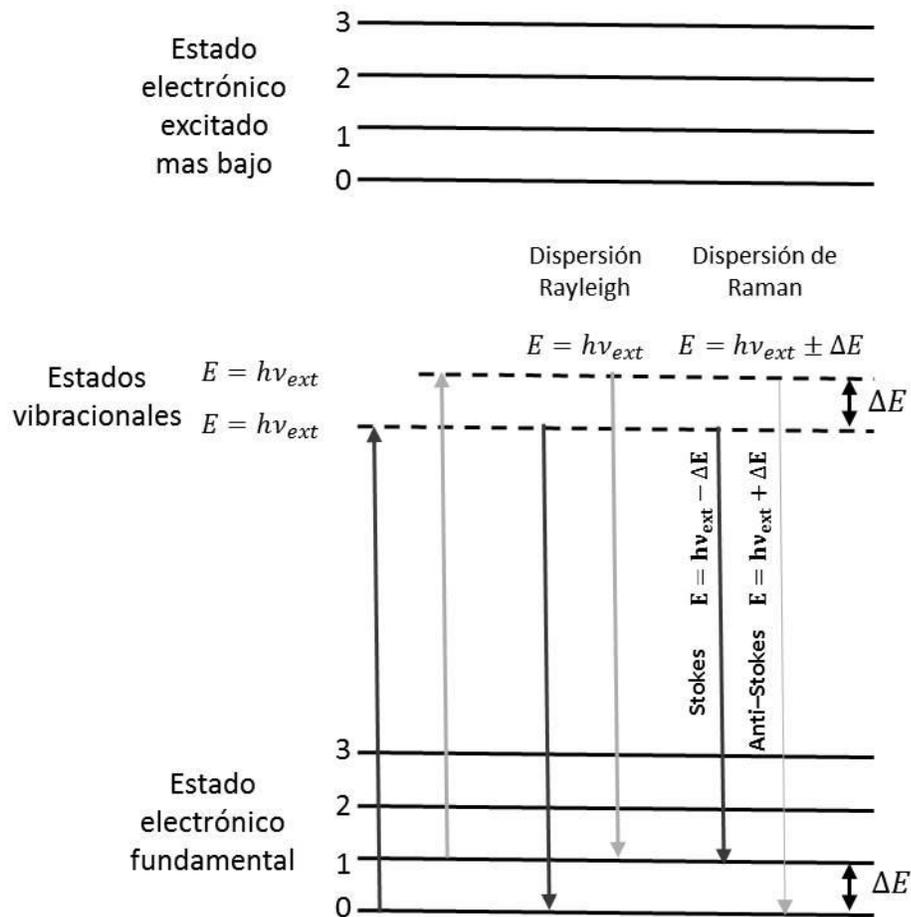


Fig. 7 Origen de la dispersión Rayleigh y Raman.

Vale la pena hacer notar que la fluorescencia podría interferir de manera importante en la observación del desplazamiento de Stokes pero no en el anti-stokes. Por tanto, en muestras fluorescentes, las señales anti-stokes a veces son más útiles a pesar de su menor intensidad.

Es importante tener en cuenta que la magnitud de los desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación. Por consiguiente, se observan

desplazamientos Raman idénticos sin importar que la excitación se realice con un láser de ion argón (488.0 nm) o con uno de helio-neón (632.8 nm).

#### **5.4.2 MECANISMOS DE LA DISPERSIÓN DE RAMAN Y RAYLEIGH**

En la espectroscopía Raman, la excitación espectral se realiza de ordinario con radiación cuya longitud de onda está muy alejada de la de las bandas de absorción del analito. El diagrama de niveles de energía de la Fig. 6a se amplía en la Fig. 7y proporciona un panorama de las fuentes de dispersión de Raman y de Rayleigh. La flecha gruesa de la izquierda representa el cambio de energía de la molécula cuando interacciona con un fotón procedente de la fuente. El aumento de energía es igual a la energía del fotón  $h\nu_{\text{ext}}$ . Es importante saber que el proceso que se indica no está cuantizado y, por tanto, en función de la frecuencia de la radiación de la fuente, la energía de la molécula puede tomar cualquiera de los valores infinitos o estados virtuales entre el estado fundamental y el primer estado electrónico excitado, es decir, el más bajo, que se muestra en la parte superior del diagrama. La segunda flecha más fina, también a la izquierda, muestra el tipo de cambio que ocurriría si la molécula alcanzada por el fotón estuviera en el primer nivel vibracional del estado electrónico fundamental. A temperatura ambiente, la fracción de moléculas que se encuentran en este estado es pequeña. Por consiguiente, como se indica por la anchura de las flechas, la probabilidad de que ocurra este proceso es muy baja.

Las flechas centrales representan los cambios que originan la dispersión de Rayleigh. De nuevo, el cambio más probable lo indica una flecha más gruesa.

Observe que no se pierde energía en la difusión de Rayleigh. Como consecuencia, se dice que las colisiones que tienen lugar entre el fotón y la molécula son elásticas. Por último, los cambios de energía que producen la emisión Stokes y la anti-stokes se representan a la derecha. Las dos difieren de la radiación de Rayleigh en frecuencias correspondientes a  $E$ , la energía del primer nivel vibracional del estado fundamental  $h\nu_{\text{ext}}$ .

Tenga en cuenta que si el enlace fuera activo en el infrarrojo, la energía de su absorción sería también  $E$ . Por tanto, el desplazamiento de la frecuencia de Raman y la frecuencia de absorción en el infrarrojo son idénticos.

Observe también que las poblaciones relativas de los dos estados de energía superiores son tales que la emisión Stokes se ve mucho más favorecida que la anti-stokes. Además, es mucho más probable que ocurra la dispersión de Rayleigh que la dispersión Raman porque el fenómeno más probable es la transferencia de energía a moléculas en el estado fundamental y la reemisión al retornar éstas al estado fundamental. Por último, se debe hacer notar que la relación entre las intensidades anti-stokes y Stokes aumenta con la temperatura porque, en estas circunstancias, es mayor la fracción de moléculas que está en el primer estado vibracionalmente excitado.

### 5.4.3 MODELO ONDULATORIO DE LA DISPERSIÓN

Suponga que un haz de radiación con una frecuencia  $\nu_{\text{ext}}$  incide sobre una solución de un analito. El campo eléctrico  $E$  de esta radiación se puede representar mediante la ecuación

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{\text{ext}}t)$$

donde  $E_0$  es la amplitud de la onda. Cuando el campo eléctrico de la radiación interactúa con la nube electrónica de un enlace del analito, se induce un momento dipolar  $\mu$  en el enlace, que viene dado por

$$\mu = \alpha E$$

$$\mu = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{\text{ext}}t)$$

donde  $\alpha$  es una constante de proporcionalidad que se denomina polarizabilidad del enlace. Esta constante es una medida de la deformabilidad del enlace cuando se encuentra en un campo eléctrico. La polarizabilidad  $\alpha$  varía en función de la distancia entre los núcleos de acuerdo con la ecuación

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{\text{eq}}) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)$$

donde  $\alpha_0$  es la polarizabilidad del enlace a una distancia internuclear de equilibrio  $r_{\text{eq}}$  y  $r$  es la separación internuclear en un instante dado. El cambio en la separación internuclear ( $r_{\text{in}}$ ) varía con la frecuencia de la vibración  $\nu_v$  según

$$r - r_{eq} = r_{in} \cos(2\pi\nu_v t)$$

donde  $r_{in}$  es la separación internuclear máxima en relación con la posición de equilibrio.

Al sustituir la ecuación anterior en la referente a la polarizabilidad del enlace, se obtiene:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right) r_{in} \cos(2\pi\nu_v t)$$

Entonces es posible obtener una expresión para el momento dipolar,  $\mu$ :

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ext} t) + E_0 r_{in} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right) \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_{ext} t)$$

Aplicando la identidad trigonométrica para el producto de dos cosenos:

$$\cos x \cos y = \frac{\cos(x + y) + \cos(x - y)}{2}$$

Se obtiene:

$$\begin{aligned} \mu = & \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ext} t) + \frac{E_0}{2} r_{in} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right) \cos[2\pi(\nu_{ext} - \nu_v)t] \\ & + \frac{E_0}{2} r_{in} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right) \cos[2\pi(\nu_{ext} + \nu_v)t] \end{aligned}$$

El primer término en esta ecuación representa la dispersión de Rayleigh, que tiene lugar en la frecuencia de excitación  $\nu_{ext}$ . El segundo y el tercer términos de la

ecuación corresponden, respectivamente, a las frecuencias Stokes y anti-Stokes de  $\nu_{\text{ext}}-\nu_v$  y de  $\nu_{\text{ext}}+\nu_v$ . En este caso, la frecuencia de excitación ha sido modulada por la frecuencia vibracional del enlace. Es importante resaltar que las reglas de selección de la dispersión Raman requieren que la polarizabilidad varíe durante la vibración; es decir,  $\frac{\partial\alpha}{\partial r}$  debe ser mayor que cero para que aparezcan líneas Raman.

Ya se hizo notar que en el caso de un enlace determinado, el desplazamiento de energía observado en un experimento Raman debería ser idéntico a la energía de sus bandas de absorción en el infrarrojo, siempre que los modos de vibración sean activos tanto en el infrarrojo como en la difusión Raman. Se puede comprobar que existen varias bandas con valores idénticos de  $\nu$  en los dos compuestos. No obstante, también hay que destacar que las intensidades de las bandas correspondientes son a menudo muy distintas. Además, ciertos picos que se observan en uno de los espectros están ausentes en el otro.

No es sorprendente encontrar diferencias entre un espectro Raman y uno infrarrojo si se considera que los mecanismos básicos, aunque dependen de los mismos modos vibracionales, surgen de procesos que son diferentes desde el punto de vista mecánico. La absorción en el infrarrojo requiere que haya un cambio en el momento dipolar o en la distribución de carga durante la vibración. Sólo así la radiación de la misma frecuencia puede interactuar con la molécula e impulsarla a un estado vibracional excitado. Por el contrario, la dispersión necesita

una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace de la molécula, seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal. En esta forma distorsionada, la molécula está temporalmente polarizada, es decir, produce de manera momentánea un dipolo inducido que desaparece cuando hay relajación y reemisión. Debido a esta diferencia fundamental en el mecanismo, la actividad Raman de un modo vibracional determinado puede diferir marcadamente de su actividad en el infrarrojo. Por ejemplo, una molécula homonuclear, como el nitrógeno, el cloro o el hidrógeno, no tiene momento dipolar ni en la posición de equilibrio, ni cuando la vibración de tensión hace que cambie la distancia entre los dos núcleos. Por consiguiente, no puede haber absorción de la radiación infrarroja con frecuencia igual a la de vibración. Por otra parte, la polarizabilidad del enlace entre los dos átomos de estas moléculas varía periódicamente en fase con las vibraciones de tensión y llega al máximo cuando la separación es máxima, y al mínimo cuando el acercamiento es el mayor posible. Por ello se obtiene un desplazamiento Raman cuya frecuencia corresponde a la del modo vibracional.

Es interesante comparar las actividades en el infrarrojo y en Raman de modos vibracionales acoplados para la molécula de dióxido de carbono. En el modo simétrico no ocurre ningún cambio en el momento dipolar cuando los dos átomos de oxígeno se alejan o se aproximan al átomo de carbono central y, por tanto, este modo de vibración es inactivo en el infrarrojo. Sin embargo, la polarizabilidad oscila en fase con la vibración porque la distorsión de los enlaces es más fácil

cuando se alargan y más difícil cuando se acortan. Este modo de vibración se asocia con la actividad Raman. En cambio, el momento dipolar del dióxido de carbono fluctúa en fase con el modo de vibración asimétrico. Por tanto, se produce una banda de absorción en el infrarrojo en este modo de vibración. Por otra parte, como la polarizabilidad de uno de los enlaces aumenta al alargarse, la polarizabilidad del otro disminuye, lo cual no ocasiona ningún cambio neto en la polarizabilidad molecular. Por consiguiente, la vibración de tensión asimétrica no tiene actividad Raman. En lo que se refiere a moléculas con un centro de simetría, como el CO<sub>2</sub>, ninguna transición activa en el infrarrojo tiene algo en común con las transiciones activas en Raman. A menudo, esto se conoce como principio de exclusión mutua.

Con frecuencia, como en los ejemplos anteriores, partes de los espectros Raman e infrarrojo son complementarias, y cada una se asocia con un conjunto distinto de modos de vibración dentro de una molécula[45].

Por lo que podemos decir entonces que una vibración es activa a infrarrojo solo si el momento de dipolo molecular esta modulado por la vibración normal. Es decir:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0$$

Una vibración molecular solo puede ser observada en el espectro Raman si hay una modulación de la polarizabilidad por la vibración, es decir:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0$$

\*donde  $\mu$  es el momento dipolar y  $q$  que representa la normal de la coordenada que describe el movimiento de los átomos durante una vibración normal [46].

En los casos de moléculas que no son centrosimétricas, muchos de los modos de vibración pueden ser activos tanto en Raman como en el infrarrojo. Tal es el caso de todos los modos de vibración del dióxido de azufre, que produce bandas en ambos. Sin embargo, las intensidades de las bandas son diferentes porque la probabilidad de las transiciones es distinta para los dos mecanismos. Muchas veces, los espectros Raman son más sencillos que los espectros infrarrojos, porque es raro que haya sobretonos y bandas de combinación [45].

## 5.5 TPR[27]

Los métodos de reacción a Temperatura Programada forman una clase de técnicas en la cual una reacción química es monitoreada mientras la temperatura aumenta linealmente con el tiempo.

El reactor, cargado con el catalizador es controlado por un procesador, el cual calienta el reactor a una velocidad de típicamente 0.1 a 20 °C/min. Un detector de conductividad térmica mide el contenido de hidrógeno de la mezcla de gas antes y después de la reacción (Fig. 8). Para TPR, una mezcla de 5% de H<sub>2</sub> en Ar es usada típicamente para optimizar la diferencia de conductividad térmica entre el

reactante y el gas alimentado. Con este tipo de aparatos, un espectro de TPR (TPO) es un gráfico del consumo de hidrógeno (oxígeno) de un catalizador como una función de la temperatura.

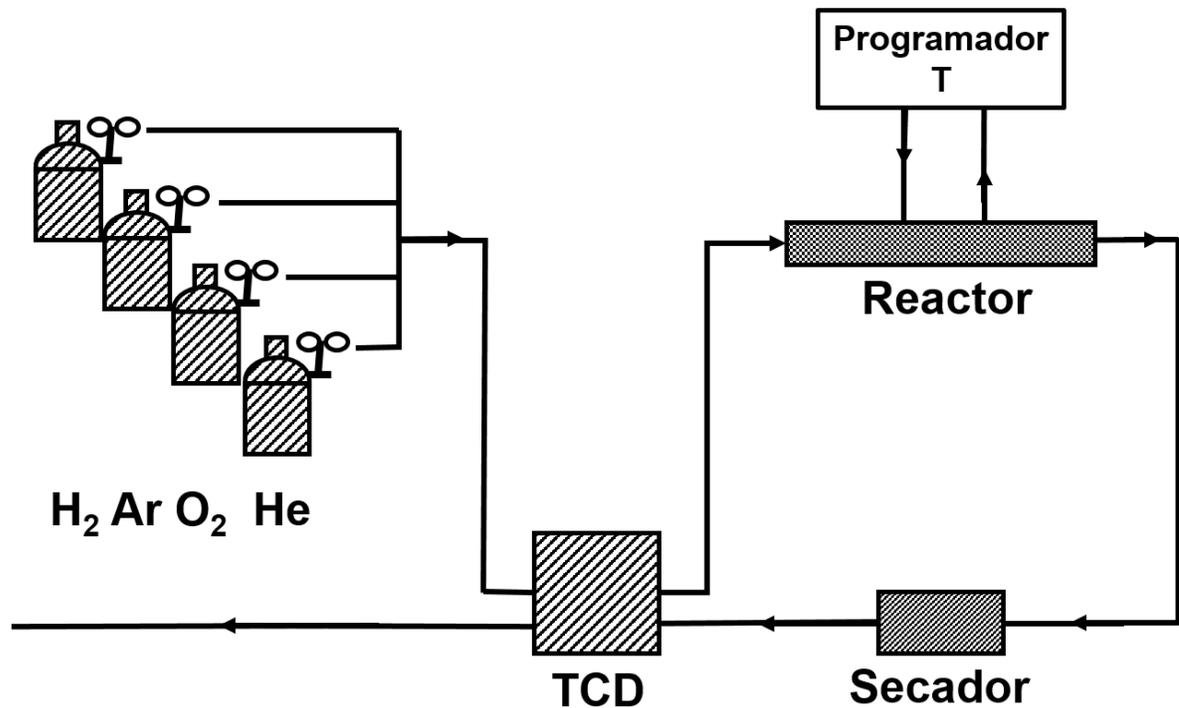


Fig. 8 Esquema de las partes esenciales de un reactor para la elaboración de pruebas de TPR.

### 5.5.1 MECANISMOS DE REDUCCIÓN

Las reacciones de reducción de los óxidos de metales por H<sub>2</sub> inician con la adsorción disociativa de H<sub>2</sub>, lo cual es un proceso mucho más complicado sobre óxidos que sobre metales.

Dependiendo de lo rápido o lento de la difusión disociativa es con respecto a las subsecuentes reacciones de reducción que comprende; la difusión de hidrógeno

atómico dentro de la red, la reacción con el oxígeno y la eliminación de las especies hidroxilo formadas.

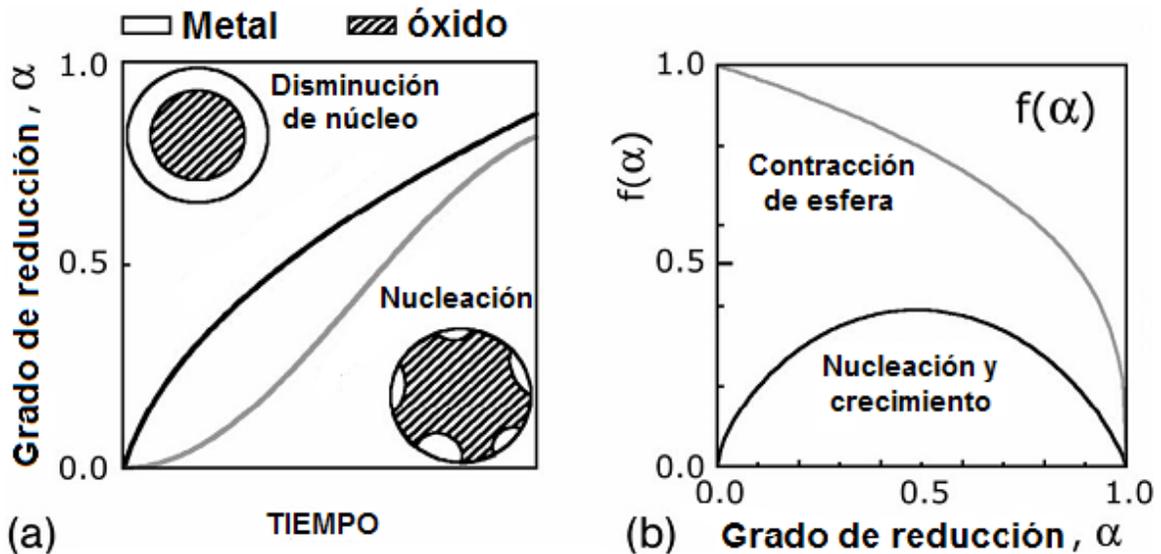


Fig. 9 (a) Los modelos de reducción. En el modelo de reducción del núcleo o de contracción de la esfera, la velocidad de reducción inicialmente es rápida y disminuye progresivamente debido a las limitaciones de difusión. El modelo de nucleación aplica cuando la reacción inicial del óxido con los hidrógenos moleculares es difícil. Una vez que los núcleos del metal están disponibles para la disociación del hidrógeno, la reducción procede a más altas velocidades hasta que el sistema entra al régimen de la reducción del núcleo. b) La velocidad de reducción depende de la concentración de la muestra no reducida ( $1-\alpha$ ) con  $f(\alpha)$ .

Si el paso de inicio – la activación de  $H_2$  – es rápido (como quizás en el caso sobre óxidos de metales nobles o superficies de óxido altamente defectuosas), el modelo de reducción de núcleo o de contracción de esfera se aplica (Fig. 9) La esencia de este modelo es que los núcleos de átomos de metales reducidos se forman rápidamente sobre toda la superficie de la partícula y se convierten en una capa

de metal reducido. A una mayor reducción se ve limitada por el transporte del oxígeno de la red hacia afuera de la partícula. Inicialmente, el grado de reducción aumenta rápidamente, pero entonces disminuye a medida que la capa de metal crece.

El modelo de nucleación representa el otro extremo. Aquí, la disociación del hidrógeno es el paso lento. Una vez que un núcleo de un metal reducido existe, este actúa como un catalizador para promover la reducción, como esto provee un sitio donde el  $H_2$  es disociado. El hidrógeno atómico se difunde a sitios adyacentes sobre la superficie o dentro de la red y reduce el óxido. Como resultado, el núcleo crece en tres dimensiones hasta que toda la superficie es reducida, después de que una mayor reducción se lleva a cabo, como en el modelo de reducción de núcleo.

El grado de reducción muestra un periodo de adaptación, entonces aumenta rápidamente y disminuye de nuevo cuando la reducción entra al régimen de reducción de núcleo.

### **5.5.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES EN EXPERIMENTOS DE TPR**

Las condiciones experimentales en las cuales se lleva a cabo la prueba de TPR afecta el termograma arrojado por el equipo.

Se ha reportado de un parámetro P, el cual debe mantenerse en ciertos valores para mantener una buena resolución de los termogramas. Este factor se define de la siguiente manera:

$$P = \frac{\beta S_0}{FC_0}$$

Dónde:

$S_0$  = cantidad inicial de especies reducibles (Esta cantidad se encuentra estrechamente relacionada con la cantidad de muestra sometida a una prueba de TPR) en  $\mu\text{mol}$  .

F = Velocidad de flujo del hidrógeno inyectado al reactor en  $\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ .

$C_0$  = Concentración de hidrógeno en la alimentación de entrada al reactor en  $\frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3}$ .

$\beta$  = Rampa de calentamiento en  $\frac{\text{K}}{\text{min}}$ .

El valor de este parámetro P debe mantenerse lo más bajo posible, dentro de los límites de la sensibilidad experimental, y en todo caso a valores inferiores a 20 K [28].

## **CAPÍTULO VI**

---

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

---

En este capítulo se describe la metodología utilizada, incluyendo el equipo y las condiciones a las cuales se llevaron a cabo cada una de las etapas de este proyecto; la síntesis de los materiales, técnicas de caracterización y las pruebas catalíticas de hidrodesulfuración de DBT.

#### **6.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES**

La síntesis de los materiales se realizó en dos etapas: la primera fue la síntesis del soporte y la segunda, la incorporación de la fase activa mediante la impregnación del soporte con Co, Mo y W, utilizando ácido cítrico como quelante. A continuación se describen procedimientos llevados a cabo en su preparación.

##### **6.1.1 SÍNTESIS DE LOS SOPORTES**

Los soportes fueron sintetizados por el método sol-gel, basado en procedimientos ya reportados[47-51]. El método consistió en disolver 1 g de Pluronic 123 en 20 mL de etanol absoluto durante 4 h en un vaso de plástico y posteriormente agregar isopropóxido de aluminio, isopropóxido de titanio según la composición correspondiente para obtener una carga de titanio de 4, 8 y 12% en peso del soporte. Posteriormente, se adicionaron 16 mL de ácido nítrico al 67% en peso. Una vez completa la mezcla de reacción, se dejó en agitación constante durante 5

h, periodo de tiempo durante el cual el vaso se mantuvo cubierto. Posteriormente el vaso fue descubierto e introducido en una estufa a una temperatura de 60°C.

### 6.1.1.1 Calcinación de los materiales

El proceso de calcinación de los materiales se llevó a cabo en un horno Thermo Fisher modelo 650–58 en presencia de oxígeno.

Los soportes de alúmina y alúmina modificada con titanio se calcinaron empleando una rampa de calentamiento de 1°C/min hasta alcanzar 800°C con el objeto de obtener la fase  $\gamma$ —alúmina basado en lo reportado por diversos autores [34,35], manteniendo esta temperatura durante 4 h y posteriormente se dejó enfriar el horno, como se muestra en la Fig. 10, y recuperar los materiales para ser almacenados y etiquetados.

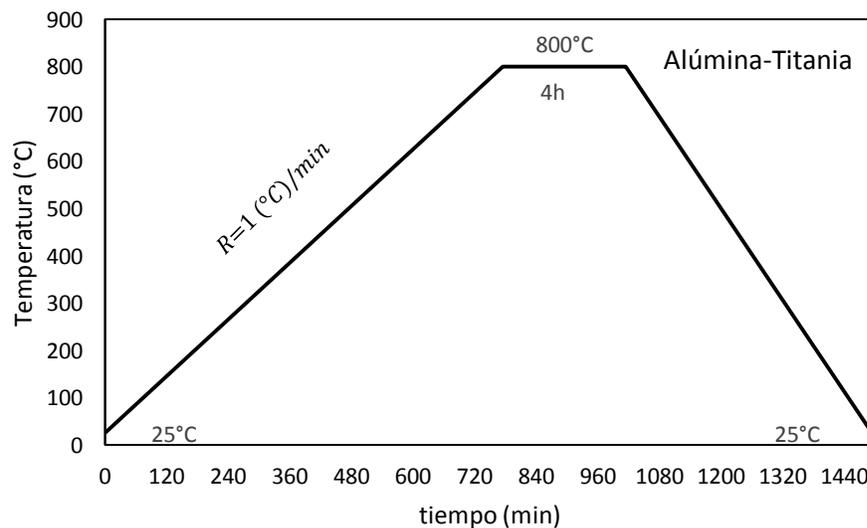


Fig. 10 Gráfica del proceso de calcinación de los soportes.

## 6.1.2 INCORPORACIÓN DE LA FASE ACTIVA

La incorporación de la fase activa se realizó empleando el método de co-impregnación húmeda por llenado de poro. Para esto, se utilizaron soluciones de heptamolibdato de amonio, metatungstanato de amonio y nitrato de cobalto como precursores metálicos, además de ácido cítrico como agente quelante.

### 6.1.2.1 Impregnación de los soportes

La solución de impregnación fue preparada de la siguiente manera:

Se agregó una pequeña cantidad de agua desionizada para disolver la cantidad de ácido cítrico necesaria. Una vez disuelto el ácido cítrico se añadió el heptamolibdato de amonio, seguido por el metatungstanato de amonio (en los materiales con W) para obtener la relación atómica de W/Mo requerida (0, 0.25, 0.5, 0.75, 1). Posteriormente se agregó el nitrato de cobalto para obtener una relación atómica de  $\frac{Co}{Co+W+Mo} = 0.3$ . Por último, la solución se aforó con agua desionizada hasta el volumen requerido.

Durante el proceso la solución fue calentada ligeramente a una temperatura de 40°C–70°C (en el *display*) mientras se agitaba vigorosamente. El proceso fue concluido cuando se obtuvo una solución clara, la cual fue utilizada inmediatamente para la impregnación del material.

En la Tabla 3 se muestra las características de cada solución utilizada para impregnar cierta cantidad de material.

Tabla 3 Cantidades de precursores y solución utilizadas para impregnar el soporte.

Soporte		Cantidad de precursor (g)			Volumen de solución (mL)	
Tipo	Cantidad a impregnar (g)	Nitrato de Co	Heptamolibdato de amonio	Ác. Cítrico	Total	Para Impregnar
Alúmina	0.8011	1.9547	2.7122	1.4124	5	0.44
Alúmina 4% Ti	0.8013	0.9774	1.3562	0.7064	3	0.53
Alúmina 8% Ti	0.8005	0.9350	1.2970	0.6755	3	0.55
Alúmina 12% Ti	0.8013	0.9774	1.3562	0.7064	3	0.53

En los siguientes párrafos se describe la metodología utilizada para impregnar los materiales.

En la primera etapa, en un crisol fue añadida la cantidad de solución necesaria según la cantidad de material a impregnar. Después de esto, se pesó la cantidad de soporte adecuada y se agregó a la solución dentro del crisol. El material fue mezclado con la solución con ayuda de una espátula hasta obtener un material uniforme a la vista.

El secado de las muestras se llevó a cabo a temperatura ambiente cubriendo el crisol con parafilm y dejándolo en reposo durante 12 h, posteriormente se perforó el parafilm y se dejó así durante otras 12 h. Una vez cumplido este periodo de tiempo, se procedió a calcinar el material.

En la Fig. 11 se muestra un esquema de cómo se llevó a cabo el proceso de impregnación de los materiales.

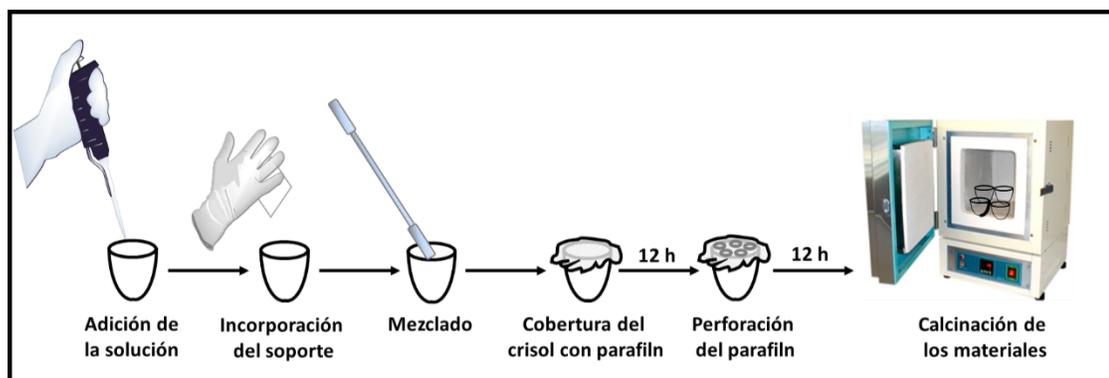


Fig. 11 Esquema del proceso de impregnación de los catalizadores.

#### **6.1.2.2 Calcificación de los materiales**

La calcificación del material se llevó a cabo en un horno Thermo Fisher modelo 650–58 calentando desde una temperatura de 25 °C hasta alcanzar 120°C la cual se mantuvo durante 2 h para después incrementarla hasta 450°C, permaneciendo el material a esta temperatura durante 4 h. Todo este proceso se llevó a cabo utilizando una rampa de calentamiento de 1°C/min en presencia de oxígeno. Posteriormente se dejó enfriar el horno, proceso que tardó alrededor de 8 h (Fig. 12). Una vez completado el proceso, el material calcificado se almacenó en viales para su posterior análisis y tratamiento.

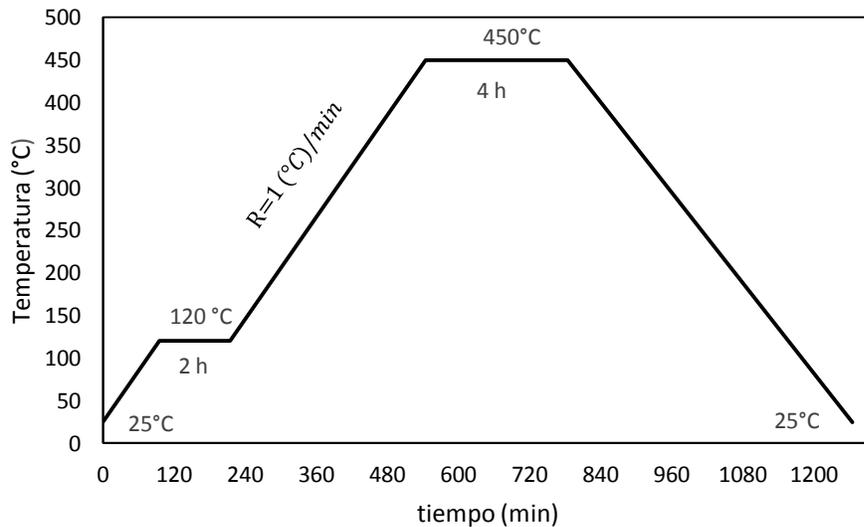


Fig. 12 Gráfico del proceso de calcinación al que fueron sometidas las muestras después de la impregnación.

## 6.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

La caracterización de los materiales se llevó a cabo con el objeto de conocer las propiedades físicas, químicas y electrónicas de los materiales. En las siguientes páginas se describirán los pasos del proceso de caracterización de cada técnica utilizada.

### 6.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Los estudios de difracción de rayos X de las muestras fueron obtenidos utilizando un Difractómetro de Rayos X Philips modelo X'Pert dotado con tubo de rayos X fijo y un porta-muestras y detector en movimiento. El análisis se llevó a cabo utilizando una fuente de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54$  nm) con un voltaje de 45 KV y una corriente de 40 mA; a una velocidad de paso de 0.02 2 $\theta$ /min y en un intervalo de

análisis de  $2\theta$  de  $15^\circ$  hasta  $80^\circ$ . Los resultados fueron recopilados a manera de valores de intensidad a cada valor de un ángulo  $2\theta$ ; con ayuda del software OriginPro 9.0, estos datos se presentaron a manera de gráficos de intensidad ( en el eje de las y) y el ángulo  $2\theta$  (en el eje de las x).

### **6.2.2 MEDICIONES DE PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS MATERIALES**

La medición de distintas propiedades texturales de los materiales fue realizada en un equipo TriStar II; colocando de 0.2 a 0.3 g de muestra en una celda de cuarzo y después fue sometida a un calentamiento hasta  $240^\circ\text{C}$  durante 3 h con el objeto de retirar el contenido de agua y otros contaminantes. Posteriormente la celda fue acoplada al equipo y fue sometida a un vacío (presión absoluta de 45.1 mmHg) y un enfriamiento hasta llegar a una temperatura de aproximadamente  $-195.8^\circ\text{C}$  (77 K). Para lograr la temperatura anterior la celda fue colocada dentro de un depósito lleno de  $\text{N}_2$  en estado líquido; mientras que el vacío fue logrado gracias a que al equipo de análisis se encuentra acoplada una bomba de vacío. Una vez logradas las condiciones de presión y temperaturas requeridas, el análisis de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  fue iniciado con ayuda de una interface a manera de software (win20); inyectando  $\text{N}_2$  gaseoso y modificando la presión para calcular y capturar los puntos de equilibrio de la presión relativa hasta que el análisis fue completado.

Los resultados fueron arrojados a manera de reporte y utilizando el software Origin Pro 9.0 fueron gráficos para su posterior interpretación.

### **6.2.3 ESTADO ELECTRÓNICO POR UV-VIS**

En este trabajo se detectó la presencia de especies oxidadas de cada una de las muestras con la técnica ultravioleta Visible (UV-Vis) de reflectancia difusa. Los espectros de adsorción se obtuvieron con un espectrofotómetro Avantes de fibra óptica, dotado con una sonda de reflexión estándar FCR-7xxx200-2, la cual se conecta con un conector estándar SMA905 a una fuente de luz AvaLight-DH-S-BAL juntándose en un haz de 6 fibras, mientras que la luz es reflejada en una 7 fibra que trasmite los datos al conector de salida SMA905 acoplado a un espectrómetro AvaSpec-2048 de fibra óptica con un rango de detección de 200-1100 nm. Por último, el espectrómetro se encuentra conectado a un computador en el cual procesa la información mediante un programa y arroja los espectros, en cuyo caso se manejaron en absorbancia.

Para la elaboración de los análisis se utilizó MgO como referencia.

En la Fig. 13 se ilustra el equipo utilizado.

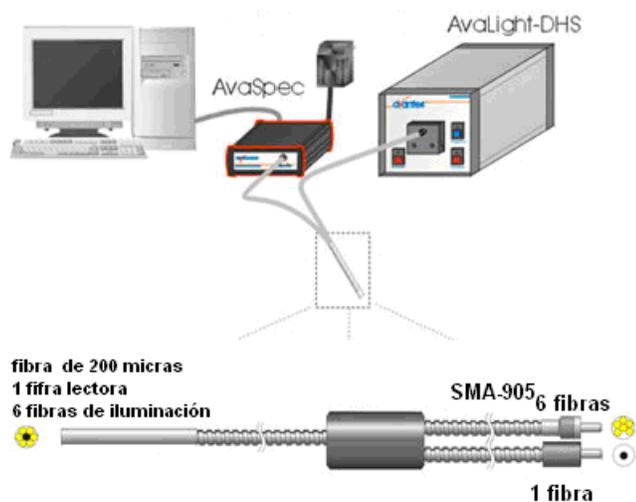


Fig. 13 Esquema del equipo utilizado para la recolección de espectros de UV-Vis.

Una vez recolectados los espectros, se les aplicó una resta de aquellos con contenido de metal menos las muestras sin metal, esto con el fin de realizar un mejor análisis de las especies detectadas y fueron presentados con unidades de Kubelka–Munk (F(R)).

#### 6.2 .4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia RAMAN fue utilizada para apreciar las vibraciones de los enlaces de las especies soportadas de los materiales impregnados características de diferentes especies.

Para la realización del análisis espectroscópico fue utilizado un equipo RENISHAW dotado de una fuente de He–Ne utilizando un láser con una longitud de onda de 532nm durante la elaboración de las mediciones.

## **6.2.5 ANÁLISIS A TEMPERATURA PROGRAMADA**

### **6.2.5.1 ANÁLISIS DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON H<sub>2</sub>**

La reductibilidad de los materiales calcinados fue estudiado por TPR (por sus siglas en inglés - temperature-programmed reduction-) usando un instrumento dotado con un TCD y una interface para estación de datos modelo Micromeritics TPR/TPD 2900.

El material (0.05 g) fueron colocados sobre una cama de algodón de cuarzo en un tubo de cuarzo en forma de "U" con un diámetro interno de 6.3 mm. Antes de la reducción, las muestras (50 mg) fueron calentadas a una velocidad de 15°C/min hasta una temperatura final de 300 °C y permanecieron durante 0.5 h a esta temperatura bajo un flujo de He para remover el agua y otros contaminantes. Los materiales fueron enfriados hasta temperatura ambiente con el mismo flujo de He; Después de esto, fueron reducidos en presencia de una mezcla gaseosa de 10 % H<sub>2</sub> en Ar con una velocidad de flujo de 50 ml/min y una rampa de calentamiento de 15 °C/min hasta alcanzar una temperatura final de 830 °C.

### **6.2.5.2 DESORCIÓN DE NH<sub>3</sub> A TEMPERATURA PROGRAMADA**

La acidez de los materiales calcinados fue determinada mediante la técnica de desorción a temperatura programada (TPD, por sus siglas en inglés - temperature-programmed desorption) utilizando amoníaco como absorbato en un equipo Micromeritics TPR/TPD 2900. Después de cargar la muestra en el equipo (0.050

g) fue pretratada en He (Air Liquide, 99.996%) a 300 °C por 0.5 h. Seguido de esto, las muestras fueron enfriadas hasta 100 °C y saturadas con amoníaco en un flujo de 50 mL/min de una mezcla de gas de 5% NH<sub>3</sub>/He (Air Liquide) durante 1h. Una vez saturados con amoníaco, los materiales se sometieron a un flujo de He a 100 °C durante 15 min hasta lograr la estabilización del flujo. Posteriormente la amoníaco fue desorbido usando una velocidad de calentamiento lineal de 10 °C/min hasta alcanzar los 700 °C de temperatura.

Para determinar la acidez total de los materiales desde sus perfiles de desorción de NH<sub>3</sub>, fueron integradas matemáticamente las áreas bajo la curva. De esto mismo, una comparación semi-cuantitativa de la distribución de la fuerza ácida fue realizada por la descomposición de los picos. La fuerza de la acidez fue definida como las áreas de los picos con intervalos de temperatura máxima de; 100–300 °C, para centros de ácidos débiles; 300–450 °C, para centros de acidez moderada; y de >400 °C, para centros de acidez fuerte.

### **6.2.6 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X FOTOEMITIDOS (XPS)**

Los espectros de XPS de las muestras impregnadas y sulfuradas fueron recolectados con el objetivo de estudiar el estado electrónico y grado de sulfuración de las especies soportadas.

Para la recolección de los espectros fueron utilizados dos espectrómetros; un SPECS con una fuente de rayos-X de Al Ka ( $h\nu = 1486.6$ ) para analizar los materiales calcinados y; un VG Escalab 200R equipado con un analizador de

electrones hemisférico y una fuente de rayos-X de Mg Ka ( $h\nu = 1253.6$  eV) para analizar las muestras sulfuradas.

Las muestras sulfuradas CoMoW permanecieron en hexano para evitar la exposición al aire atmosférico. Estos materiales fueron colocados en un soporte de cobre montado sobre un portamuestra en la cámara de pretratamiento del espectrómetro y fueron desgasificados a  $130$  °C durante 1 h antes de transferirse a la cámara de análisis, donde la presión residual permaneció alrededor de los  $7 \times 10^{-9}$  mbar durante la adquisición del análisis. Las energías de amarre (BE, por sus siglas en inglés -bindingenergy-) fueron referenciadas al pico del carbón C 1s ( $284.9$  eV) para considerarlos efectos de carga).

Las áreas de los picos fueron computados después del ajuste de los espectro experimentales a curvas Gaussianas/Lorentzianas y la remoción del “background” (función Shirley). Los radios atómicos de la superficie fueron calculados desde los radios de las áreas de los picos normalizados por los correspondientes factores de sensibilidad.

### **6.2.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HR-TEM)**

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión fueron realizados con el objeto de observar la morfología del material y de las especies soportadas, así como su distribución y estructura.

Las micrografías de los materiales sulfurados fueron obtenidas usando un microscopio JEM 2100F operando a 200 KV. Los catalizadores sulfurados fueron dispersados en alcohol isopropílico a temperatura ambiente en ultrasonido y después fue colocada una cantidad de esta dispersión sobre una micro-rejilla de carbón-cobre.

## **6.2.8 PRUEBAS DE ACTIVIDAD DE HDS DE DBT**

### **6.2.8.1 PRETRATAMIENTO**

Con el objeto de promover la generación de especies activas (sulfuros) para la reacción, los materiales calcinados, antes de someterlos a la reacción prueba, fueron expuestos a un pre-tratamiento térmico en presencia de un flujo de una mezcla gaseosa de H<sub>2</sub>S al 15% balance H<sub>2</sub> a una temperatura de 400 °C durante 1 h, utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Lo anterior se llevó a cabo en un reactor de pyrex en forma de U dotado con un filtro microporos por el cual se hizo pasar la mezcla de gas (H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S). El calentamiento se logró con la presencia de un horno conectado a un controlador de temperatura marca OMEGA, para así asegurar que las condiciones térmicas del proceso permanezcan fijas.

### **6.2.8.2 PRUEBAS EN REACTOR BATCH**

Una vez pre-tratados en flujo de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, los materiales fueron evaluados a la reacción de HDS utilizando como molécula azufrada prueba el dibenzotiofeno (DBT) y hexadecano como solvente. Todo esto, llevado a cabo en un mini reactor Parr modelo 4567 acoplado a un controlador 4848 Par.

Para la realización de las pruebas catalíticas se agregaron alrededor de  $0.22 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$  de material sulfurado y  $0.2261 \text{ g} \pm 0.0001 \text{ g}$  de DBT al 98% en 100 mL de hexadecano al  $\geq 99\%$  dentro de un vaso de acero (equivalente a 500 ppm de S). La mezcla anterior, se acopló a un reactor Parr modelo 4567 y se le introdujo  $\text{N}_2$  gas de alta pureza (99.98%) hasta obtener una presión de carga de 200 psi para después calentarla hasta la temperatura de reacción ( $320 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Una vez estabilizada la temperatura, se inició la agitación de la mezcla a  $700 \text{ rpm} \pm 2 \text{ rpm}$ ; después de un tiempo de agitación (mayor a 10 min) se tomó la muestra blanco de la reacción. Posteriormente, se dejó el sistema en las condiciones anteriores hasta que se estabilizara la temperatura, presión y agitación, es decir, que estas permanecieran fijas en los valores establecidos con anterioridad. Una vez lograda la estabilización del sistema, se descargó  $\text{N}_2$  hasta lograr una presión en el sistema de  $67 \text{ psi} \pm 2 \text{ psi}$ .

Para iniciar la reacción fue introducido  $\text{H}_2$  de alta pureza (99.98%) hasta obtener una presión de alrededor de 865 psi y se dejó que se estabilizaran las condiciones del sistema para después ajustar la presión a 800 psi (presión de reacción) retirando o introduciendo  $\text{H}_2$  al sistema.

El muestreo de la mezcla se realizó extrayendo alrededor de 0.5 mL de la mezcla reactiva a diferentes tiempos de haber iniciado la reacción. Para analizar las muestras extraídas durante la reacción se inyectó 1  $\mu\text{L}$  de esta solución en un cromatógrafo de gases Agilent 7890A equipado con una columna Agilent 19091J–

413 de 30mx320µmx0.25µm de dimensiones, conectado con un analizador de azufre SulfurChemiluminescence con controlador dual de plasma modelo 355.

Para las pruebas de HDS–HDN, se realizó el mismo procedimiento anteriormente mencionado, solo con la adición de 0.0065 g de indol al 99 % de pureza en la mezcla reactiva, para alcanzar una concentración de 10 ppm de indol en la mezcla. Se realizó una prueba en la cual se varió la cantidad de catalizador utilizado durante la prueba catalítica con el objeto de evaluar la influencia de esta variable en la reacción.

### **6.2.8.3 Tratamiento de los datos obtenidos del cromatógrafo**

Para el tratamiento de los datos cromatográficos fueron optimizadas las condiciones térmicas-temporales (rampas de calentamiento) para reducir el solapamiento de los picos de respuesta de los reactivos de interés asegurando así su identificación. Esto último permitió un mejor tratamiento de los datos necesarios para el cálculo de las cantidades de cada reactivo presente en las muestras de la mezcla reactiva.

Para el cálculo de las cantidades de cada sustancia contenida en la muestra tomada, se utilizó la siguiente expresión matemática:

$$X_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^N A_i}$$

Donde:

$X_i$  se refiere a la fracción de la sustancia "i".

$A_i$  se refiere a el área del pico referente a la sustancia "i".

$N$  refiere al número de componentes.

Por lo que la expresión anterior nos permite calcular la fracción de un componente presente en la solución muestra, mediante el conocimiento de las áreas de los picos cromatográficos de cada componente.

## **CAPÍTULO VII**

---

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

En el presente capítulo se presentarán los resultados obtenidos de las técnicas aplicadas y se discutirán según lo analizado durante la revisión de los mismos.

Primero se menciona el análisis de los materiales impregnados con Co y Mo soportados sobre soportes con diferentes cantidades de Ti incorporado, para después analizar los materiales con Co, Mo y W soportados sobre el soporte con la cantidad de Ti elegida para el desarrollo del estudio.

#### **7.1 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS DE REFLECTANCIA DIFUSA**

##### **7.1.1 SOPORTES CON DIFERENTES CANTIDADES DE Ti**

Los soportes utilizados mostraron una variación de los espectros de reflectancia difusa según el contenido de Ti agregado. A continuación se hace un análisis de este comportamiento.

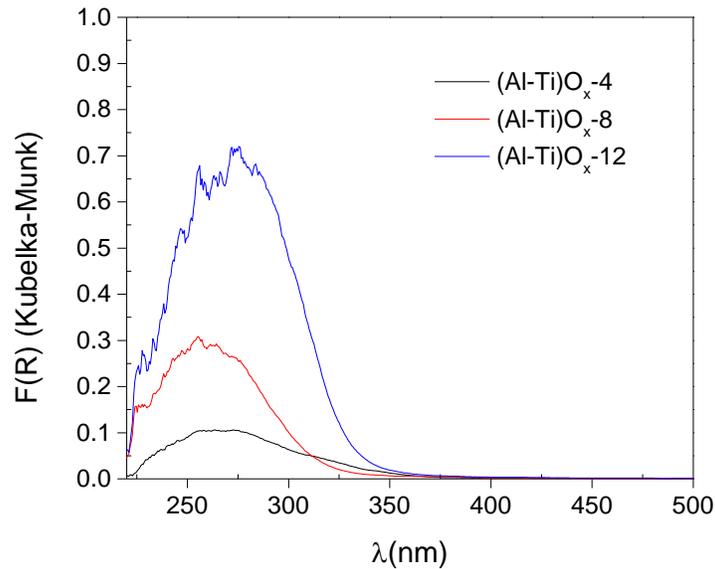


Fig. 14 Espectros de reflectancia difusa de los soportes con diferente contenido de Ti en el soporte.

Todos los soportes absorbieron dentro de un rango de 220 a 400 nm, observando bandas centradas a los 270 nm, 260 y 266 nm para el soporte con 12, 8 y 4 % en peso de titanio agregado, respectivamente. Además de una banda a 266 nm del soporte con 4% en peso de titanio se mostró un hombro que asemeja a una banda localizada alrededor de los 310 nm (Fig. 14).

La región de adsorción de 200-400 nm ha sido relacionada con los fenómenos de transferencia de carga del  $O^{2-}$  a  $Ti^{4+}$  de  $TiO_2$ [52], mientras que la banda centrada a 270 nm se dice que es consecuencia de la transferencia de carga de complejos de  $Ti^{4+}$ [53]. Así mismo las bandas de 260 y 310 nm se han visto relacionadas con la transferencia de carga correspondiente a la excitación de los electrones desde la banda de valencia (teniendo el O carácter 2p) hacia la banda de conducción

(teniendo el Ti carácter 3d), lo cual es característico de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa. Por último, la banda aditiva observada como un hombro en el soporte con 4% de titanio localizada alrededor de los 310 nm puede ser consecuencia de una mayor proporción de enlaces Ti–O–Ti en la superficie, como ya se ha reportado anteriormente [54]. De esto último, Aída Gutiérrez–Alejandre y colaboradores [55] encontraron que un corrimiento del límite de la absorción a mayores longitudes de onda en materiales de  $\text{TiO}_2$  indica un aumento de la presencia de las estructuras de tipo Ti–O–Ti. También observó que la incorporación de aluminio a materiales de  $\text{TiO}_2$  causa un corrimiento significativo de los límites de absorción hacia menores longitudes de onda con una evidente aumento en la absorción alrededor de los 300 nm [56]. Lo anterior nos permite proponer que el corrimiento de la primer banda de los materiales de 4 y 8% hasta el 12 % de titanio pudo deberse a incorporación del titanio al material y al aumento de la cantidad de enlaces de tipo Ti–O–Ti conforme la cantidad de este metal fue mayor. De la misma manera también podemos decir que el material con el 4% de titanio mostró evidencias de la presencia de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa evidenciado por la presencia de la banda a 310 nm.

### **7.1.2 MATERIALES CON COBALTO Y MOLIBDENO**

Los análisis de UV–Vis de reflectancia difusa mostraron bandas centradas alrededor de los 290 nm para las muestras con el 4 y 8% de Ti y otra banda a los 310 nm para aquellos materiales con el 12% de en peso de este metal. Esta región se asigna a la transferencia de carga de  $\text{O}^{2-}$  a  $\text{Mo}^{6+}$  [54, 57] de especies

poliméricas de Mo–O–Mo[54, 58] y a Mo en simetría octaédrica[52], por lo que según lo observado se puede pensar que podría existir un aumento en las especies poliméricas dispuestas en simetría octaédrica en el material con un 12% en peso de titanio con respecto a los de 4 y 8% de presencia metálica. Esto a su vez, apunta a que la cantidad de titanio presente en el material tiene un efecto en el tipo y coordinación de las especies presentes, observándose que a cantidades por encima del 8% en peso, aumenta la señal en regiones que han sido asignadas a Mo octaédrico y de óxidos poliméricos de tipo Mo–O–Mo. El comportamiento anterior, puede ser debido a que la presencia de titanio provoca un aumento en el número de coordinación del Mo, debido a una mayor presencia de especies superficiales de óxidos de titanio (O–Ti–O–Ti–O) que por sus características electrónicas al interactuar con óxidos de molibdeno resulta en un menor interacción entre los mismos provocando que los óxidos de molibdeno puedan relajarse en especies octaédricas.

Además de lo anterior, en todos los espectros se observó una banda ancha que abarca desde los 480 nm hasta los 700 nm aproximadamente. Dicha banda ha sido relacionada con la transición del campo ligando tetraédrico del Co(II) en coordinación con la alúmina del soporte[57]. Además de esta banda, existe absorbancia alrededor de los 525 nm, la cual es asignada a especies de Co(II) octaédricas [35]. La absorbancia en estas regiones se observó más intensa en el material con el 12% de titanio y disminuyó para el caso de aquel material con el 4% y el de 8%, siendo este último el que menor absorbancia mostró en esta

región, lo que pudo ser debido a la disminución de la presencia de este tipo de especies(Fig. 15).

De lo anterior podemos decir que en todos los materiales el cobalto puede ser encontrado de manera tetraédrica incorporado al soporte y la cantidad de titanio presente en los materiales influye en la cantidad de cobalto que se encuentra en este estado. Como es de esperarse, lo anterior fortalece la idea de una disminución en la fuerza de interacción entre el soporte y las especies contenidas al aumenta la cantidad de titanio agregado. Estas observaciones podrían explicarse considerando la localización de las especies de cobalto y molibdeno. De esto mismo, al aumentar la cantidad de titanio en el material se espera un aumento en la probabilidad de presencia de enlaces tipo Ti-O-Ti en la superficie. Entonces, esto podría llevar a una mayor probabilidad de que el cobalto y/o molibdeno se encuentren sobre el soporte en regiones donde existan enlaces de tipo Ti-O-Ti. De la misma manera, al disminuir la cantidad de titanio, es de esperarse, mayor probabilidad de presencia de enlaces tipo Al-O-Al en la superficie del soporte, por lo que, aumentaría la probabilidad de que el cobalto y/o molibdeno interactuaran con este tipo de especies en la superficie del soporte.

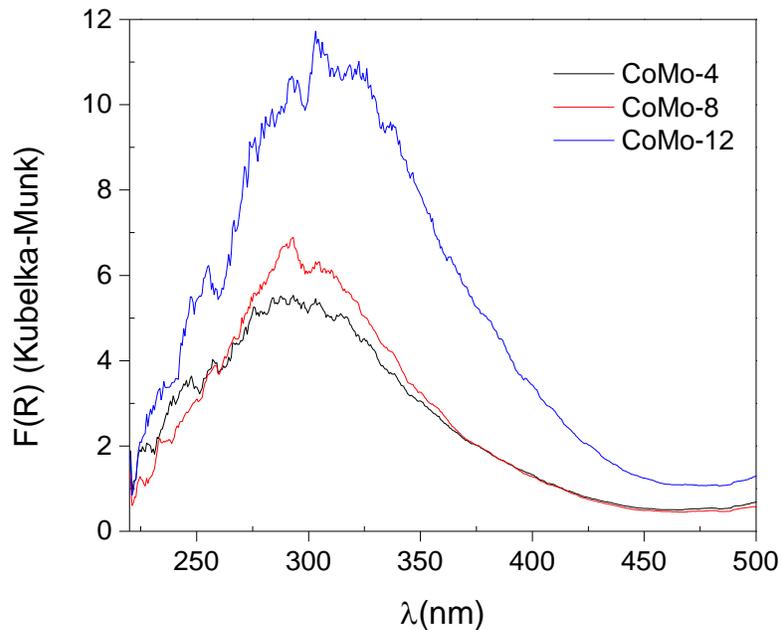


Fig. 15 Espectros de reflectancia difusa de los materiales impregnados con Co y Mo después de ser sometidos al proceso de calcinación con diferentes contenidos de Ti impregnados con Co y Mo. ¿si la relación W/Mo=0 en los 3 casos porque ponerla?

## 7.2 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE SELECCIONADO

Los estudios del soporte mostraron evidencia de la presencia de diferentes fases.

En los patrones de rayos-X fue posible distinguir picos difractados asignados a los planos referidos a la presencia de las fases de gamma-alúmina y de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa y rutilo (Fig. 16).

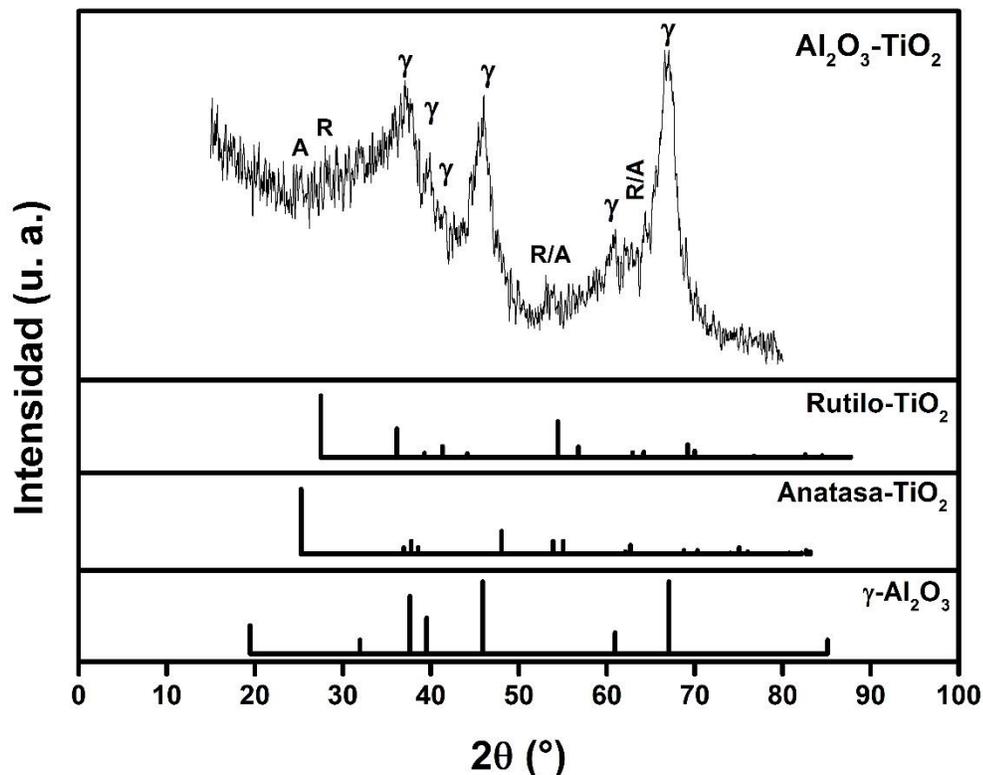


Fig. 16 Patrón de difracción del soporte utilizado para la síntesis de los catalizadores.

Además, los estudios de espectroscopía UV-Vis corroboraron la presencia de la fase anatasa de  $\text{TiO}_2$  con la absorción característica con una típico límite de absorción a 380 nm[59] y una contribución adicional de bandas a 250[59]y 320 nm[54, 59, 60] relacionadas a la transferencia de carga de  $\text{O}^{2-}$  a  $\text{Ti}^{4+}$  correspondiente a la excitación de los electrones desde la banda de valencia (teniendo carácter O 2p) hacia la banda de conducción (teniendo carácter Ti 3d) [58](Fig. 17); mientras que en los resultados de Raman también se mostraron picos localizados en frecuencias asignadas a las vibraciones de los enlaces

referidos a la presencia de las fases anatasa y rutilo de  $\text{TiO}_2$ [61-64], así como también para gamma alúmina[65, 66] (Fig. 18).

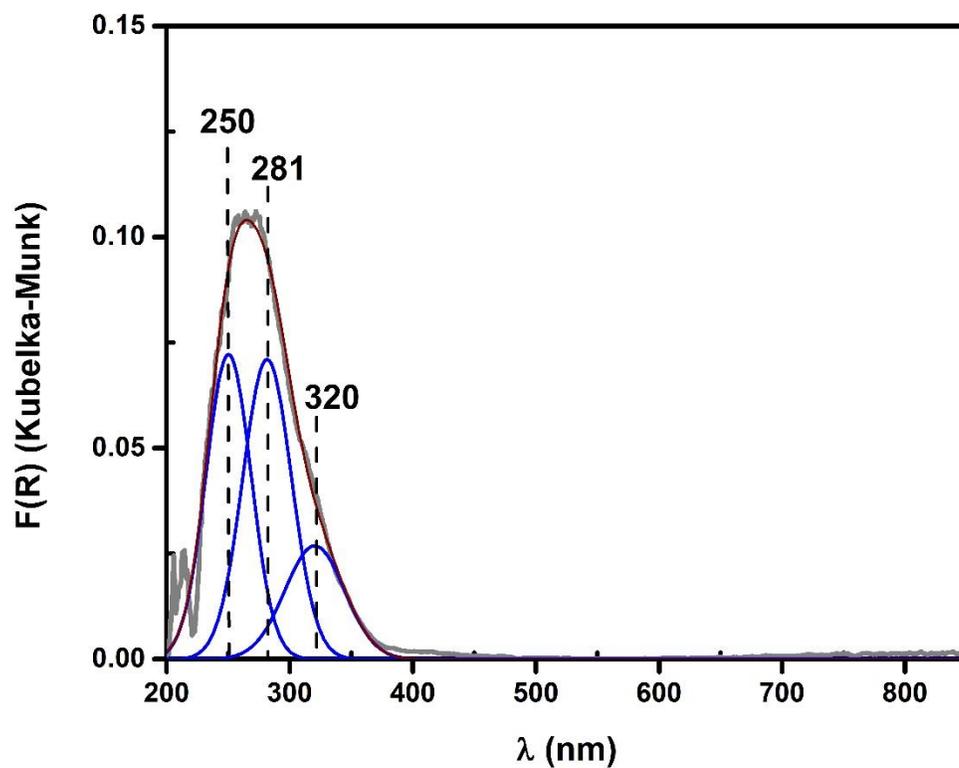


Fig. 17 Espectro de UV-Vis del soporte utilizado para sintetizar los materiales.

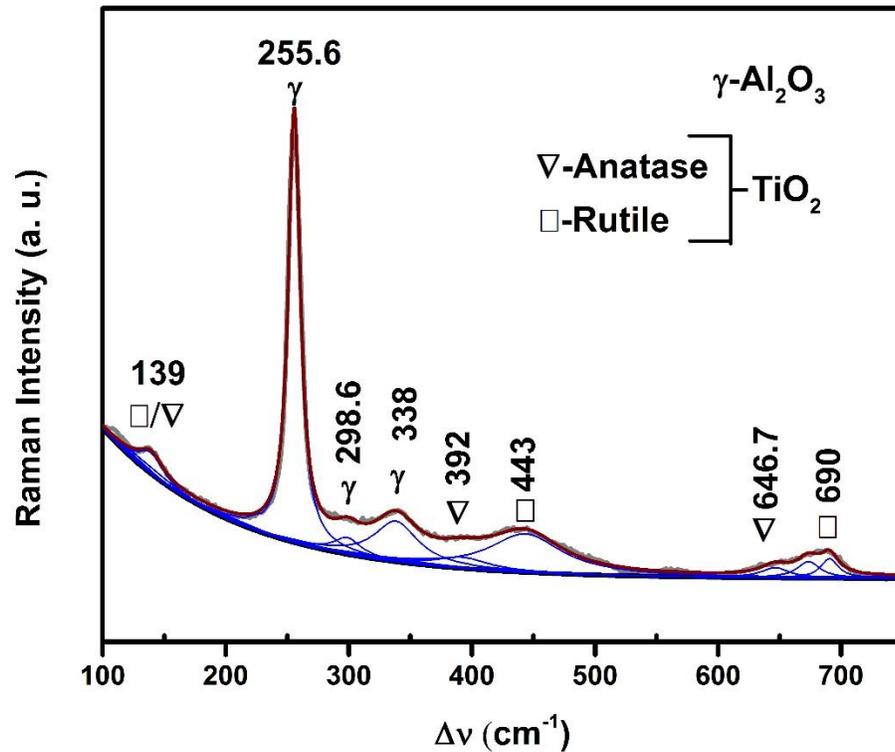


Fig. 18 Descomposición del espectro Raman del soporte utilizado para sintetizar los catalizadores.

En resumen, de los resultados obtenidos, podemos decir que en el soporte se encuentra la fase gamma alúmina con segregados de fases anatasa y rutilo de TiO<sub>2</sub>. Por otra parte, los experimentos texturales exhibieron isothermas de tipo IV [35, 67] con un punto de condensación capilar localizada a 0.45 de presión relativa característica de materiales mesoporosos [35] (Fig. 19). Adicional a esto, En los espectros de UV-Vis fue observada una banda a 281 nm, la cual puede ser relacionada a la disolución de iones Al<sup>3+</sup> dentro de la matriz de TiO<sub>2</sub> [60].

## 7.3 MATERIALES CON COBALTO, MOLIBDENO Y TUNGSTENO

### 7.3.1 ADSORSIÓN-DESORSIÓN DE N<sub>2</sub>

La Fig. 19 muestra las mediciones de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> con isothermas de comportamiento tipo IV [35, 67] y un punto de condensación capilar a  $P/P_0 \geq 0.45$ , el cual es característico de materiales mesoporosos[35]. Además, el punto de condensación capilar fue corrido hacia mayores presiones relativas y también aumentó el diámetro de poro, esto cuando el W fue introducido al sistema CoMo. El comportamiento anterior podría ser evidencia de un cambio en la geometría de los poros. Adicionalmente, fue mostrado una menor área superficial y volumen de poro para el material CoMoW-0.25; mientras que CoMoW-0.5 fue la muestra con mayor superficie y volumen de poro de los materiales impregnados, indicando probablemente una mejor dispersión de las especies soportadas en este material.

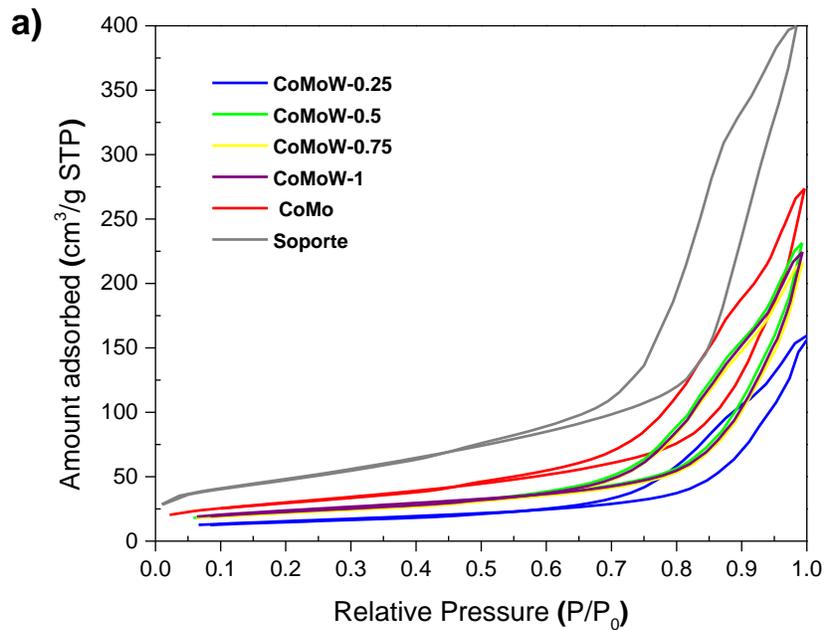


Fig. 19 Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> del soporte y de los materiales impregnados.

### 7.3.2 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS DE REFLECTANCIA DIFUSA

Los estudios de reflectancia difusa de los materiales impregnados con Co, Mo y W, mostraron señalen una región amplia a lo largo del espectro ultravioleta-visible, distinguiéndose dos bandas principales; i) la primera y más intensa centrada alrededor de la región de entre 250–350 nm y la ii) segunda menos intensa que la primera ubicada alrededor de los 460–700 nm (Fig. 20).

La primera banda se observó centrada alrededor de los 290 nm para las muestras con una relación W/Mo de 0.25, 0.5 y 1; mientras que para las muestras de

relación W/Mo de 0 y 0.75, este máximo mostró un corrimiento hacia mayores longitudes de onda, cayendo en los 310 nm, para ambas muestras. Estas bandas centradas alrededor de los 290 nm y 310 nm, pueden ser asignadas al fenómeno de transferencia de carga de ligando hacia el metal molibdeno o W del  $O^{2-}$  a  $Mo^{6+}$  ( $W^{6+}$ ) en coordinación octaédrica [24, 57], así como a especies poliméricas de Mo–O–Mo[58].

De esto mismo, para todos los materiales con W se observó una contribución en el espectro en un rango de longitudes de onda de 340 a 460 nm, la cual provocó una caída lineal de las unidades de reflectancia (F(R)). De esto último, aunque en el espectro del material solo con cobalto y molibdeno también se observa esta contribución en la reflectancia a longitudes de onda asignadas a especies de tipo  $MoO_3$  en coordinación octaédrica [58], esta contribución fue mucho mayor en los materiales con W por lo que puede ser consecuencia de la presencia de especies de W las que provocan este incremento en la reflectancia a estas longitudes de onda, las cuales; 1) pudieran estar interactuando con las especies de Mo oxidadas ( $MoO_x$ ) presentes; 2) podría tratarse de un efecto del tamaño del W con respecto al molibdeno provocando el comportamiento observado; y 3) podría evidenciar presencia de especies de tungsteno en la superficie del material. En este punto es importante hacer hincapié en la observación que las muestras con 0.5 y 0.75 fueron en las que este fenómeno se observó intensificado.

Por otro lado, la segunda banda se presentó en regiones atribuidas a transiciones d-d ( ${}^4T_{2g}$  a  ${}^4T_{2g}$  y  ${}^4T_{2g}$  a  ${}^4T_{1g}$ ) de complejos de Co de alto spin en simetría

octaédrica[68], así como de especies de  $\text{CoAlO}_4$  [57]. Esta banda se mostró semejante en las muestras con una relación W/Mo de 0 y 0.25, así como también en 0.5 y 0.75, con una diferencia notoria en la reflectancia captada por estas últimas muestras las cuales mostraron mayor unidades  $F(R)$ . Lo anterior sugiere una mayor presencia de especies de  $\text{Co(II)}$  en el material probablemente que interactúan más fuertemente con alguna especie presente. Esto en contraste con los materiales de relación W/Mo de 0 y 0.25 en los cuales la presencia de estas especies las cuales pueden ser notoriamente menores según lo observado en los espectros.

El material con una relación  $W/Mo=1$ , aunque mostró un espectro similar al arrojado por el material de 0.25 de W/Mo en longitudes de onda de 220-340 nm, después de esta longitudes de onda fue observado una discrepancia entre los espectros de estos dos materiales, indicando una pendiente menor de caída en longitudes de onda de 340 a 460 nm, según el fenómeno mencionado con anterioridad. Además de esto, la absorbancia en la región de 400–700 nm de esta muestra, obtuvo mayor reflectancia que la muestra con relación W/Mo de 0.25, pero menor que aquellas con una relación de estos metales de 0.5 y 0.25; lo que puede deberse a que en esta muestra se encuentra un mayor contenido de especies de cobalto que interactúan más fuertemente con las especies que le rodean que las muestras con una relación W/Mo de 0 y 0.25, pero la concentración de estas especies es menor que en los materiales de 0.5 y 0.75 de relación tungsteno/molibdeno.

De lo observado en los espectros de las muestras con W, se puede decir que al agregar W al sistema cobalto-molibdeno se mostró afectada la reflectancia difusa de los materiales, de manera que se observó un aumento de esta en longitudes de onda de alrededor de 400 a 700 nm, región que ya ha sido asignada a especies de Co(II). De la misma manera se mostró un efecto similar en las regiones de 340 a 460 nm, en las cuales se observan especies de MoO<sub>3</sub>, pero en este caso puede ser relacionado a alguno de los efectos del W en el material, dentro de los mencionados anteriormente, destaca el que pudiera tratarse de especies que interactúan con especies de Co afectando así la reflectancia (F(R)) de estas dos regiones anteriormente dichas. Lo anterior podría ser explicado por un aumento en la miscibilidad de las especies presentes según la relación W/Mo contenida en el material, la cual permitiría interactuar con los otros metales y formar especies de tipo Co(Mo/W)O<sub>4</sub> muy estable que impediría que el cobalto presente interactuara activamente con el W y/o Mo de manera que sea precursor de fase activa reportada para la reacción de HDS (CoMoS y CoWS); como consecuencia de lo anterior el cobalto interactúa de manera muy fuerte con el WO<sub>x</sub> principalmente (formando quizás enlaces de carácter covalente con los oxígenos de la especie), aumentando la banda de 400 a 700 nm. De esto, G. Buvanewari y col.[69], estudiaron óxidos de tipo Ca<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> y Ca<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>MoO<sub>4</sub> y en su trabajo se observaron comportamientos similares en los espectros de reflectancia difusa de las especies estudiadas, aumentando la intensidad de la absorción a rangos similares a los observados en nuestro trabajo conforme aumentaban la cantidad de cobalto en la composición de los óxidos. De la misma manera para el caso de

los óxidos que contenían Mo en su trabajo se observó una disminución en la absorbancia conforme aumento la cantidad de Co contenida en los óxidos  $Ca_{1-x}Co_xMoO_4$ . Respecto a lo anterior, la presencia de este tipo de especies ya ha sido propuesta en diversos estudios en condiciones similares. R. Huirache-Acuña y col.[68] estudiaron catalizadores CoMoW sobre SBA-165 y SBA-16 y encontraron que en contraste a la SBA-15 los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores soportados sobre SBA-16 exhibieron bandas en la región 400-700 nm asignada a transiciones d-d ( ${}^4T_{2g}$  a  ${}^4A_{2g}$  y  ${}^4T_{2g}$  a  ${}^4T_{1g}$  (P)) de complejos de alto spin de cobalto octaédrico y que esta absorbancia era similar a la adscrita para componentes alfa y beta  $CoMoO_4$ , en el cual el cobalto se encuentra en ambiente octaédrico. También en otro trabajo R. Huirache-Acuña y col. [35], consideraron patrones de difracción de CoMoW/Al-HMS observaron la presencia de fases  $Co(Mo/W)O_4$  y comentaron que la banda de absorción cerca de los 320 nm podría tratarse absorción realizada por la presencia de esta fase, aunque mencionaron que esta estaba muy cercana a la banda indicada para polimolibdatos (300 nm).

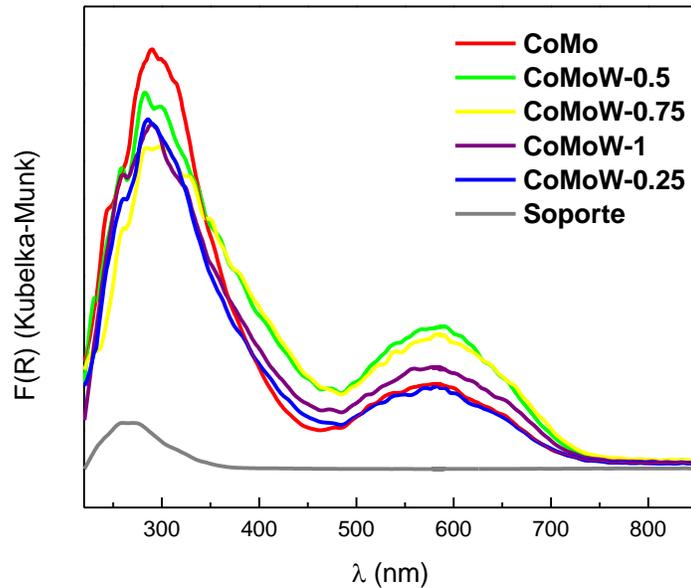


Fig. 20 Espectros de reflectancia difusa de los materiales con Co, Mo y W soportados sobre el material con 4 % en peso de Ti agregado ((Al-Ti) $O_{x-4}$ ).

### **7.3.2.1 Análisis energía de banda prohibida ( $E_{gap}$ ) de los materiales con Co, Mo y W soportados sobre $Al_2O_3-TiO_2$**

La energía de banda prohibida ( $E_{gap}$ ) calculada para los óxidos metálicos desde los espectros de DRS mostró una caída de la  $E_{gap}$  conforme aumentó la relación W/Mo ( $0 > 0.25 > 0.5 > 0.75$ ). Después de este aumento, se observó que el material con una relación W/Mo de 1 arrojó una  $E_{gap}$  semejante a la calculada para la muestra de W/Mo=0.25 (Tabla 4).

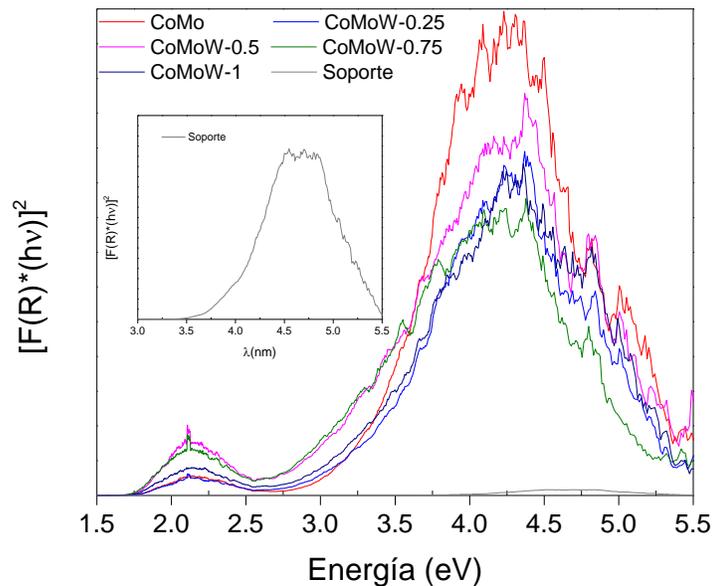


Fig. 21 Espectros de los materiales que contienen W tratados para el cálculo de la energía de banda prohibida ( $E_{\text{gap}}$ ).

La caída de la  $E_{\text{gab}}$  de los materiales conforme aumenta la relación W/Mo puede indicar que la presencia del W podría estar promoviendo la generación de especies con baja polimerización y/o coordinación. Estas especies de baja coordinación normalmente interactúan fuertemente con el soporte, por lo que no se han visto promotoras de fase activa, por lo tanto, es de esperarse que conforme se agudiza este fenómeno se obtenga una baja actividad al aumentar la presencia de especies con baja coordinación.

Por otro lado, en las muestras con relación W/Mo de 0.25 y 1, se observó una energía de banda prohibida mayor a las demás muestras con W, la cual se mostró cercana a las resultantes para el material con Co y Mo. Por lo anterior, se espera

que el efecto de aumento de coordinación y polimerización de las especies se encuentre presente, aumentando así la probabilidad de generar especies con mayor número de coordinación que a su vez promueven la formación de especies activas hacia la reacción de HDS.

La banda situada a bajas energías asignada principalmente a especies de Co(II) de los espectros, restando la contribución del soporte con el objeto de analizar solo los óxidos metálicos, los materiales con una relación W/Mo de 0, 0.25 y 1 no se mostraron ningún cambio en la  $E_{\text{gap}}$  referente a la energía calculada en los espectros no tratados; mientras que para el caso de los materiales impregnados de relación W/Mo de 0.5 y 0.75 se observó una disminución de esta energía de la especie metálica aislada (espectro restado) a la especie metálica en presencia del soporte.

Lo anterior nos indica que el Co(II) presente en las muestras de relación W/Mo de 0.5 y 0.75 interactúan fuertemente con el soporte, mientras que en aquellas con una relación W/Mo de 0, 0.25 y 1, este metal se encuentra más libre.

Tabla 4 Datos de la energía de banda prohibida calculada desde los resultados de DRS para los soportes impregnados (tal y como se tomaron los espectros) y para los óxidos soportados (\*resta de la contribución del soporte en los espectros).

Relación W/Mo	Bandas analizadas del soporte impregnado		Bandas analizadas de los óxidos de metales soportados*	
	Grande	Pequeña	Grande	Pequeña
	<b>Soporte</b>	3.97		-
<b>0</b>	3.17	1.78	2.86	1.78
<b>0.25</b>	3.13	1.78	2.74	1.79
<b>0.5</b>	2.85	1.74	2.62	1.79
<b>0.75</b>	2.65	1.73	2.57	1.76
<b>1</b>	3.20	1.75	2.73	1.75

De todo esto, los materiales con relación W/Mo de 0, 0.25 y 1, al no afectarse la  $E_{\text{gap}}$  de las especies Co(II) indica que éstas interactúan más débilmente con el soporte que en los demás materiales, por lo que se puede decir que su disponibilidad es mayor para interactuar de manera más activa con las demás especies metálicas presentes (a que te refieres con que estén más libres), lo que a su vez, puede aumentar la probabilidad de que se generen especies precursoras de las fases activas a la reacción de HDS (sitios Co–Mo–S, Co–W–S). En conclusión del análisis de los espectros de UV-vis de reflectancia difusa de los materiales con W, Mo y Co, se puede decir que la cantidad de W agregado al sistema CoMo afecta la interacción de los metales presentes en los materiales, provocando una presencia de especies de W y Mo que interactúan más

fuertemente, alcanzando esta interacción su máximo en las relaciones de W/Mo de 0.5 y 0.75. Lo anterior viene respaldado de lo observado en los espectros y según lo visto en el comportamiento de la  $E_{\text{gap}}$ , ya que en estas muestras se observó una disminución significativa de la  $E_{\text{gap}}$  referente a las especies metálicas y las especies metálicas con presencia del soporte, por lo que, se ha visto que el dopaje de algún óxido provoca una reducción en la  $E_{\text{gap}}$ [70], y de esta manera podemos decir que esta reducción observada de la energía de banda prohibida puede significar una interacción entre los  $\text{WO}_x$  con cobalto. De esto, también se ha visto que el dopaje de los óxidos de W con molibdeno pueden provocar una disminución en la energía de brecha prohibida[71], así que aunado a esta observación en el comportamiento de la  $E_{\text{gap}}$  y el aumento de la absorbancia en regiones de alrededor de los 340–460 nm y en regiones de 400 a 700 nm, podemos proponer la presencia de óxidos de tipo  $\text{Co}(\text{Mo/W})\text{O}_4$  en las muestras estudiadas.

### **7.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Los espectros de los materiales impregnados fueron descompuestos utilizando funciones Lorentzianas en la región  $550\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  para un mejor análisis de las especies depositadas sobre los materiales. El material soportado con CoMo exhibió bandas a 636, 817, 875, 916, 938, 949 y  $970\text{ cm}^{-1}$ . La primer banda a una frecuencia de  $636\text{ cm}^{-1}$  puede ser asignada al modo de vibración  $E_g$  de  $\text{TiO}_2$  en la fase anatasa [72], mientras que la de  $817\text{ cm}^{-1}$  puede relacionarse con la presencia de óxidos de  $\text{MoO}_3$ [73-76]. Por otro lado, las líneas Raman a 875, 916,

938, 949 y 970  $\text{cm}^{-1}$  pueden ser atribuidas a enlaces Mo–O [77] en óxidos  $\text{Mo}_y\text{O}_x$  impregnados localizados en la superficie [77, 78]; vibraciones de enlaces Mo=O de  $\text{MoO}_4^{2-}$  en simetría tetraedral distorsionada [79, 80]; vibración Mo–O–Mo [81]; vibración de enlaces terminales de Mo=O en simetría tetraédrica [79, 80] y la vibración Mo=O adscrita a óxidos  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  [80, 82]; respectivamente para cada pico observado. Respecto a esto, Kaibing Xu, y col. [83] observaron bandas a 930 and 870  $\text{cm}^{-1}$  en materiales CoMo soportados y ellos mencionaron esas líneas Raman como contribuciones de vibraciones de estiramiento de enlaces Mo–O–Co en especies  $\text{CoMoO}_4$  [82, 84, 85]. Aunado a esto, Guojun Shi, y col. [85], estudiaron materiales Co–Mo/MCM-41 y encontraron que las vibraciones características de  $\text{CoMoO}_4$  se visualizan alrededor de 939, 873 and 819  $\text{cm}^{-1}$  [85] [80, 86]. En nuestro trabajo, nosotros observamos bandas similares centradas a 938, 875, and 817  $\text{cm}^{-1}$ , lo que puede ser evidencia de la presencia de especies  $\text{CoMoO}_4$  en el material CoMo soportado.

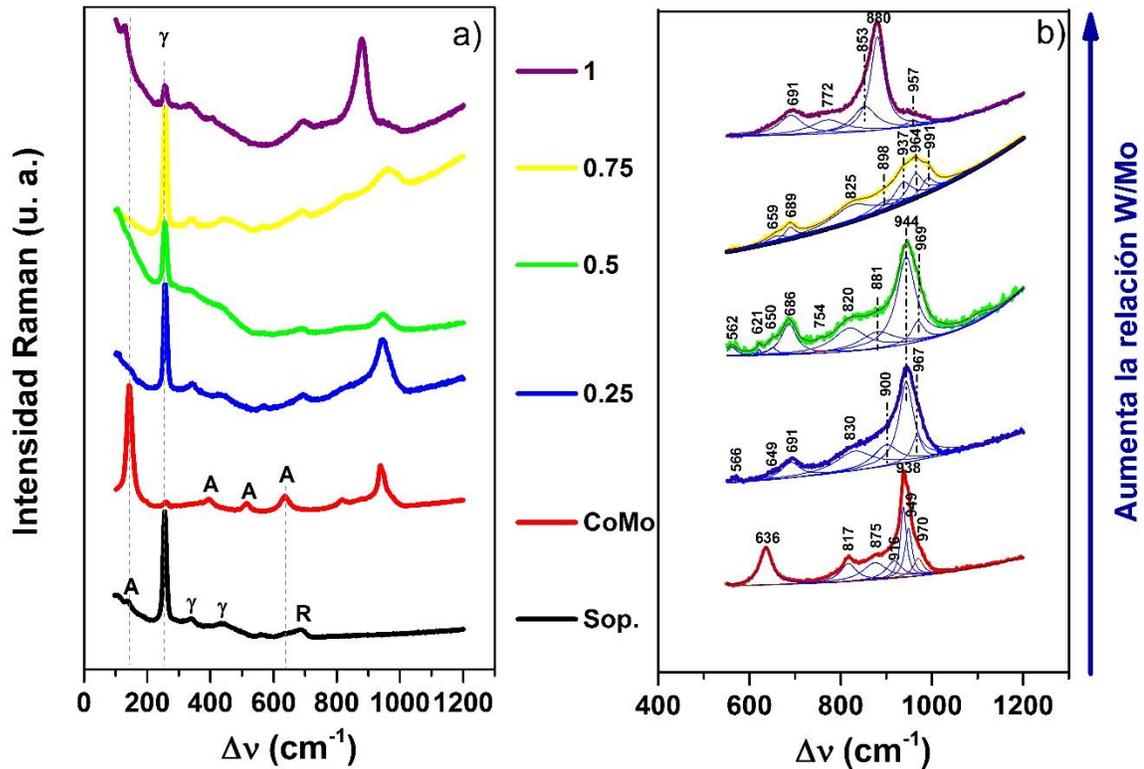


Fig. 22 Espectros Raman de los materiales impregnados después del tratamiento de calcinación a 450 °C. a) Espectros normalizados y b) descomposición de los espectros de las muestras impregnadas en la región de interés.

Por otra parte, cuando el tungsteno fue incorporado, fueron distinguidas tres nuevas bandas localizadas a 691(m), 649 (vw) and 566  $\text{cm}^{-1}$ (w) en el material CoMoW-0.25. Esas tres bandas pueden ser asignadas a los modos de vibración M y Q de la [87]. Adicionalmente, la desaparición de la banda a 875  $\text{cm}^{-1}$  fue notada y un corrimiento hacia el rojo acompañado de un ensanchamiento en las bandas 817 and 938  $\text{cm}^{-1}$  hacia 830 and 944  $\text{cm}^{-1}$  fueron percibidos, mientras que

para las bandas centradas a 970 and 917  $\text{cm}^{-1}$  un corrimiento hacia el azul hasta 967  $\text{cm}^{-1}$  and 900  $\text{cm}^{-1}$  también pudo ser observado.

Respecto al corrimiento de la frecuencia localizada en 817  $\text{cm}^{-1}$ , esto podría deberse a la distorsión de la estructura de  $\text{MoO}_3$  por la incorporación de W dentro de la red de  $\text{MoO}_3$ . Acerca de esto, Kondrachova y col. [88] atribuyeron unas bandas Raman más amplias para películas de  $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$  con mayor desorden estructural. Ellos observaron un corrimiento sistemático hacia altas frecuencias con un aumento en el contenido de Mo y sugirieron una sustitución dentro de la red de  $\text{WO}_3$  introduciendo distorsiones que promueven la transición de fase. También atribuyeron la ausencia de la banda a 995  $\text{cm}^{-1}$ , referida a  $\text{MoO}_3$ , como una indicación de la existencia de la fase monoclinica no-laminada. Piero Porta y col.[89], estudiaron óxidos mixtos de Ni-Mo-W y relacionaron un corrimiento hacia altas frecuencias desde 819 a 838  $\text{cm}^{-1}$  y la desaparición de las líneas a 665 and 994  $\text{cm}^{-1}$ , a la formación de la solución sólida de tipo  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$  presente con estructura de tipo  $\text{WO}_3$ . Un comportamiento similar pudo ser observado en el presente trabajo, pero al variar la cantidad de W fueron evidenciados diferentes corrimientos y modificaciones en ancho de las líneas Raman al aumentar la cantidad de tungsteno en los materiales, sugiriendo así, la probable incorporación dentro de los tipos de óxidos de molibdeno generados  $(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3$ .

La línea Raman a 944  $\text{cm}^{-1}$  puede ser relacionada a la presencia de  $\text{CoMoO}_4$ , mientras que la banda centrada a 691  $\text{cm}^{-1}$  en adición al óxido monoclinico de  $\text{WO}_3$  ya mencionado, puede ser también evidencia de puentes asimétricos O–W–

O de cadenas poliméricas de tipo  $(W_2O_4)_n$ [90, 91]. Ambas bandas mencionadas previamente, se observaron con un corrimiento de alrededor de  $6\text{ cm}^{-1}$  hacia altas frecuencias, lo cual puede interpretarse como una reducción en la distancia de los enlaces para  $CoMoO_4$  y  $O-W-O$ . Además, para las bandas localizadas a  $967\text{ cm}^{-1}$  (vibración de  $Mo=O$  terminal[92]) y  $830\text{ cm}^{-1}$  pueden ser relacionadas a la presencia de óxidos de tipo  $MoO_3-WO_3$ . Soportado en las observaciones anteriores podemos pensar en la presencia de óxidos mixtos de tipo  $CoMo_{1-x}W_xO_y$  en este material. Por otra parte, La línea Raman centrada a  $900\text{ cm}^{-1}$  puede ser asignada a estiramiento de enlaces  $W-O-W$  [93] o especies  $Mo_7O_{24}^{6-}$  ( $898\text{ cm}^{-1}$ )[74]. Además, al aumentar la cantidad de tungsteno agregado, fueron distinguidas dos líneas Raman adicionales en el espectro del material  $CoMoW-0.5$  localizadas a  $754$  and  $621\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se encontraron en el rango asignado a los modos vibracionales de estiramiento asimétrico ( $700-800\text{ cm}^{-1}$ ) y simétrico ( $500-600\text{ cm}^{-1}$ ) enlaces  $W-O-W$  [94], respectivamente. Sin embargo, ZhidaHuang y col. [74] asignaron dos bandas centradas a  $988$  and  $620\text{ cm}^{-1}$  para  $MoO_4^{2-}$  tetraédrico; tal que, en nuestro caso el pico débil observado a  $621\text{ cm}^{-1}$  puede ser referido a esas especies, donde la otra banda mencionada a  $988\text{ cm}^{-1}$  no pudo distinguirse quizás por el límite del análisis de descomposición lorenziana. Respecto a la banda presente a  $650\text{ cm}^{-1}$  con una línea adicional centrada a  $754\text{ cm}^{-1}$ , las cuales han sido adscritas a los modos de vibración Q ( $650\text{ cm}^{-1}$ ) y M ( $750\text{ cm}^{-1}$ ) de  $WO_3$  en fase cerámica monoclinica[87], respectivamente. Las otras líneas en el material  $CoMoW-0.5$  fueron observadas a  $562, 686, 820, 881, 944$  and  $969\text{ cm}^{-1}$ . La primera banda es referida a la vibración del estiramiento simétrico de

enlaces W–O–W[94]; la segunda línea a  $686\text{ cm}^{-1}$  podría ser atribuida a puentes O–W–O asimétricos de cadenas poliméricas  $(\text{W}_2\text{O}_4)_n$ [90, 91]. La tercera banda mencionada a  $820\text{ cm}^{-1}$  ha sido definida como la banda característica de  $\alpha\text{-MoO}_3$  en simetría ortorrómbica[73]; mientras que la línea Raman a  $881\text{ cm}^{-1}$  es más complicada su asignación, porque tanto polimolibdatos de tipo  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , politungstanatos de tipo  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [95] y estiramientos simétricos de enlaces terminales W=O relacionados con la presencia de especies  $\text{CoWO}_4$ [90, 91]; todas estas especies pueden contribuir a esta banda. Para elucidar esta última banda centrada a  $881\text{ cm}^{-1}$ , podemos considerar la presencia de otra banda a  $686\text{ cm}^{-1}$ , la cual ha sido observada en materiales de tipo  $\text{CoWO}_4$ [90][91]. En adición a esto, la banda a  $944\text{ cm}^{-1}$  asignada a vibraciones Mo=O de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [67] mantuvo, de manera relativa, intensidad y posición respecto a las otras líneas Raman presentes comparado al caso de  $\text{CoMoW-0.5}$ . Finalmente, la última banda observada a  $969\text{ cm}^{-1}$  solo mostro un insignificante corrimiento comparado con el espectro del material  $\text{CoMo}$  localizada a  $970\text{ cm}^{-1}$ , lo cual entonces, podría atribuirse la banda a  $969\text{ cm}^{-1}$  a la vibración adscrita a enlaces Mo=O de especies de óxidos de tipo  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ [80, 82]. Este corrimiento observado podría deberse a una posible reducción de la longitud de los enlaces, resultado de una interacción más fuerte con el soporte u otras especies presentes. Entonces podemos decir que en el material  $\text{CoMoW-0.5}$  solo están presentes especies aisladas y no fue observada evidencia, por la espectroscopia Raman, de la presencia de óxidos mixtos, porque las bandas mostradas en este material estuvieron centradas en regiones asignadas a vibraciones asignadas a especies individuales.

En el espectro Raman de CoMoW-0.75 fueron observadas bandas similares a las mostradas en los espectros de los materiales CoMo y CoMoW-0.25; solo un pico fue adicionado a  $991\text{ cm}^{-1}$ , el cual puede ser asignado junto con  $825\text{ cm}^{-1}$  y  $659\text{ cm}^{-1}$  a  $\alpha\text{-MoO}_3$ [75, 88] quizás en fase ortorrómbica; mientras que las bandas  $659$  and  $689\text{ cm}^{-1}$  a la contribución de modos de vibración M y O de  $\text{WO}_3$  en fase monoclinica [87], por lo que, la banda a  $689\text{ cm}^{-1}$  también puede ser considerada como cadenas poliméricas de tipo  $(\text{W}_2\text{O}_4)_n$ [90][91]. Por otra parte, las líneas Raman  $898$  and  $964\text{ cm}^{-1}$ , primariamente pueden ser evidencia de óxidos de polimolibdatos  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [74] y vibración de estiramiento de enlaces  $\text{W}=\text{O}$  en coordinación octaédrica[96], respectivamente. Por otro lado, la banda observada a  $937\text{ cm}^{-1}$  puede ser atribuida a enlaces de tipo  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ [81]; también puede ser relacionado a la presencia de  $\text{CoMoO}_4$  como fue notado para el material CoMo.

Adicionalmente a lo anterior, líneas Raman a  $825$  y  $964\text{ cm}^{-1}$  podrían ser evidencia de la presencia de óxidos mixtos de tipo  $\text{MoO}_3-\text{WO}_3$  en esta muestra [97, 98]. Además, la ocurrencia de la banda centrada a  $991\text{ cm}^{-1}$  quizás podría ser evidencia de la presencia de especies de óxidos de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) que no son parte de una solución sólida con  $\text{WO}_3$  ( $\text{MoO}_3-\text{WO}_3$  o  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_y$ ) [88].

El espectro Raman de CoMoW-1 mostró solo dos bandas similares a las distinguidas en los demás materiales (a  $691$  y  $880\text{ cm}^{-1}$ ). Las nuevas bandas fueron encontradas a  $772$ ,  $853$  and  $957\text{ cm}^{-1}$ ; la centrada a  $772\text{ cm}^{-1}$  con  $853\text{ cm}^{-1}$  pueden ser asignada a  $\beta\text{-MoO}_3$  en fase monoclinica[99], mientras tanto la banda  $957\text{ cm}^{-1}$  ha sido asociada con el estiramiento simétrico de enlaces  $\text{W}-\text{O}$  en

coordinación tetraédrica[94]. Sin embargo, Kostadinka A. y col.[99], obtuvieron un espectro Raman con picos agudos a 772 and 843  $\text{cm}^{-1}$  y uno ancho a 950  $\text{cm}^{-1}$  y propusieron una mezcla de fases  $\alpha+\beta$  de  $\text{MoO}_3$ . El espectro de CoMoW-1 exhibió tres bandas similares comparables con las encontradas por Kostadinka A. y col., así que, podemos pensar en una posible presencia de tipos de óxidos de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) en mezcla de fases en esta muestra. Además, las bandas a 880 and 772  $\text{cm}^{-1}$  juntas, pueden ser asignadas a especies de  $\text{CoWO}_4$ [91].

De lo anterior podríamos decir que los espectros Raman de las diferentes muestras mostraron bandas que evidenciaron diferentes especies en los materiales impregnados. Respecto a los óxidos mixtos de tipo  $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$  en otros trabajos han sido observados en este tipo de materiales CoMoW[92], pero adicionalmente en nuestro trabajo pudimos observar una dependencia sobre la manifestación de este tipo de óxidos en los materiales impregnados.

#### **7.3.4 ANÁLISIS DE DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE $\text{NH}_3$**

En los perfiles de TPD de  $\text{NH}_3$ , se observó en los materiales que contienen W la presencia de un pico adicional a temperaturas menores de 300°C (segundo pico) asignados a centros de baja acidez. Estos picos disminuyen su temperatura máxima de acuerdo a la relación de W/Mo de 0.25 a 0.5, desde 261°C a 235°C, respectivamente; para después recorrerse de nuevo hacia mayores temperaturas de alrededor de 283°C, esto en el material con W/Mo de 0.75; desde este punto, la temperatura máxima de este pico baja hacia 240 °C en la muestra con una relación W/Mo=1 (Fig. 23).

Respecto a lo anterior, podemos decir que las muestras con una relación W/Mo impar (0.25 y 0.75), mostraron un corrimiento de aproximadamente 20°C en sus picos referente una a la otra?. A diferencia de esto, para aquellos materiales con una relación W/Mo par (0.5 y 1), en las cuales, se observó un corrimiento leve en sus picos, de aproximadamente 5 °C uno respecto al otro.

El comportamiento anterior puede ser consecuencia de una disminución en los sitios de tipo Brønsted localizados en la superficie del soporte y por la generación de nuevos centros de este tipo por las superficies metálicas oxidadas que interactúan de manera más fuerte con la molécula adsorbida, de tal manera que se requiere mayor energía para romper ese enlace y desorberla, por lo que como consecuencia la molécula se desorbe a mayores temperaturas conforme esta interacción es más fuerte.

Ahora bien, las temperaturas de los picos de las muestras con relaciones W/Mo= 0.25 y 0.75 se encuentran a mayor temperatura (261 y 283 °C, respectivamente) que aquellas con una relación W/Mo de 0.5 y 1 (235 y 240, para cada material), por lo que se puede inferir que la interacción entre los metales presentes, así como la de los óxidos metálicos con el soporte y la generación de nuevos centros ácidos se podría relacionar estrechamente con la presencia de W (en proporción W:Mo), así como con la paridad de la relación W/Mo contenida en el material.

Para las relaciones pares e impares ambos corrimientos se generaron hacia más altas temperaturas conforme aumenta la cantidad de W contenida en el material, de manera que:

$$T_{max}^{W/Mo=0.25} < T_{max}^{W/Mo=0.75}$$

$$T_{max}^{W/Mo=0.5} \approx T_{max}^{W/Mo=0.1}$$

En el caso de los picos asignados a sitios de acidez moderado se observa como aumenta el la temperatura de desorción máxima al incorporar W en el material.

Solo los materiales sin W (solo CoMo) y con relación W/Mo de 0.5 mostraron la presencia de dos picos asignados como centros de acidez moderada ( $T_{max}=300-450^{\circ}\text{C}$ ), mientras que en todas las demás muestras se observó solo un pico en esta región. Aunado a lo anterior, se observó en las muestras con relación W/Mo=0.5 y 0.75 la presencia de un pico centrado su máximo en una temperatura de alrededor de los  $423^{\circ}\text{C}$  y  $418^{\circ}\text{C}$ , pico que también estuvo presente en el material con solo Co y Mo alrededor de los  $414^{\circ}\text{C}$ ; mientras que para aquellas muestras con 0.25, 0.5 y 1 de relación W/Mo se observó además un pico centrado en  $359^{\circ}\text{C}$ ,  $324^{\circ}\text{C}$  y  $349^{\circ}\text{C}$ , para cada material, respectivamente. Respecto a lo anterior, también fue observado un pico similar a los  $304^{\circ}\text{C}$  en el material sin W.

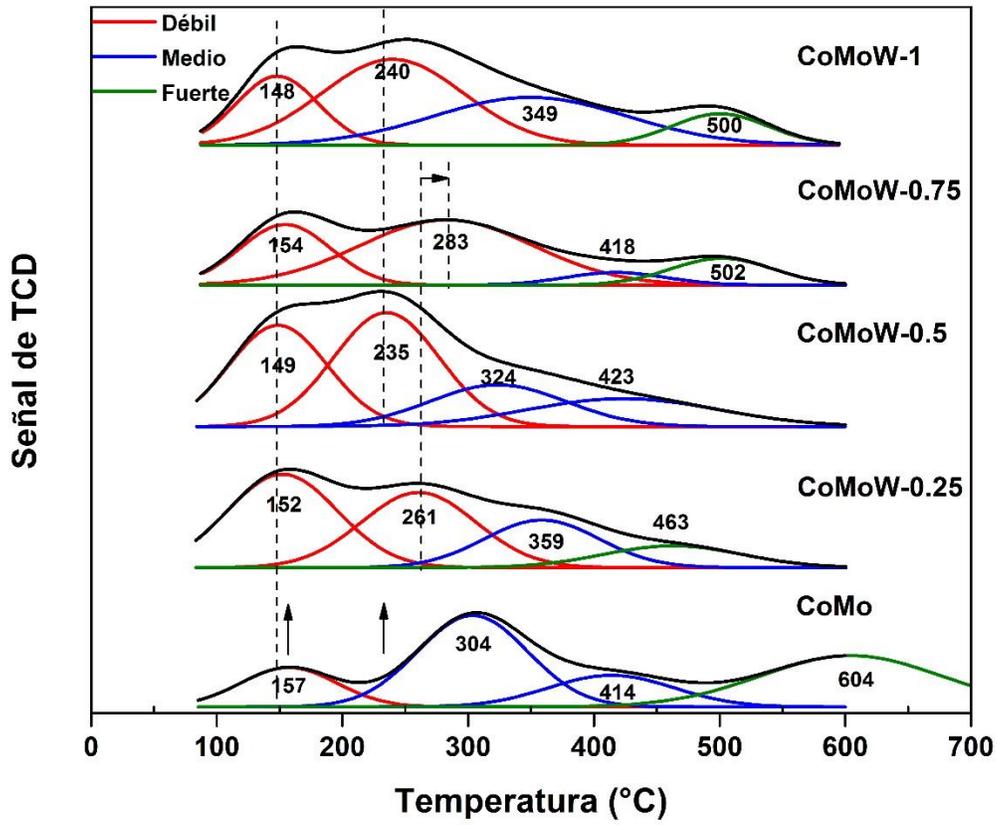


Fig. 23 Perfiles de TPD después de adsorción de  $\text{NH}_3$  a  $100^\circ\text{C}$  sobre los precursores óxidos.

Tabla 5. Cantidad de centros ácidos en los catalizadores calcinados.

<b>Cantidad de centros ácidos</b>				
<b>Relación</b>	<b>(mmol de NH<sub>3</sub> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>)</b>			<b>TOTAL</b>
	<b>Débil</b>	<b>Medio</b>	<b>Fuerte</b>	
<b>W/Mo</b>	<b>T<sub>max</sub></b>	<b>T<sub>max</sub></b>	<b>T<sub>max</sub></b>	
	<b>~150 °C</b>	<b>= 300-450 °C</b>	<b>~450 °C</b>	
<b>0</b>	0.13	0.04	0.09	0.26
<b>0.25</b>	0.18	0.05	0.03	0.26
<b>0.5</b>	0.20	0.10	0.00	0.30
<b>0.75</b>	0.16	0.01	0.03	0.20
<b>1</b>	0.16	0.08	0.03	0.27

Tabla 6 Porcentaje de los centros ácidos de fuerza débil, mediana y fuerte en los catalizadores calcinados.

<b>Concentración de centros ácidos (%)</b>			
<b>Relación W/Mo</b>	<b>Débil T<sub>max</sub> ~ 150 °C</b>	<b>Mediana T<sub>max</sub> 300-450 °C</b>	<b>Fuerte T<sub>max</sub> ~ 450 °C</b>
<b>0</b>	51	15	34
<b>0.25</b>	69	20	11
<b>0.5</b>	67	33	0.0
<b>0.75</b>	81	6	13
<b>1</b>	59	31	10

Realizando un análisis de la concentración de centros ácidos en los materiales de acuerdo a su acidez, se observó que la introducción de W al Sistema CoMo soportado sobre de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> disminuyó la proporción de centros ácidos fuertes y aumentó la presencia de centros ácidos débiles (Fig. 24).

La cantidad de los centros de acidez moderada también se mostró aumentada conforme la relación W/Mo aumentó de 0.25 a 0.5, para después caer la proporción de los centros de acidez moderada en el material con W/Mo de 0.75 y volver a incrementar en el material con un contenido en relación W/Mo de 1, similar a la proporción del material de 0.5 de W/Mo. Así también, se observó un aumento en la proporción de los centros ácidos débiles conforme aumento la cantidad de W en el material hasta una relación W/Mo de 1, donde se mostró una

caída de este efecto, disminuyendo la proporción de los centros de acidez débil (Fig. 24).

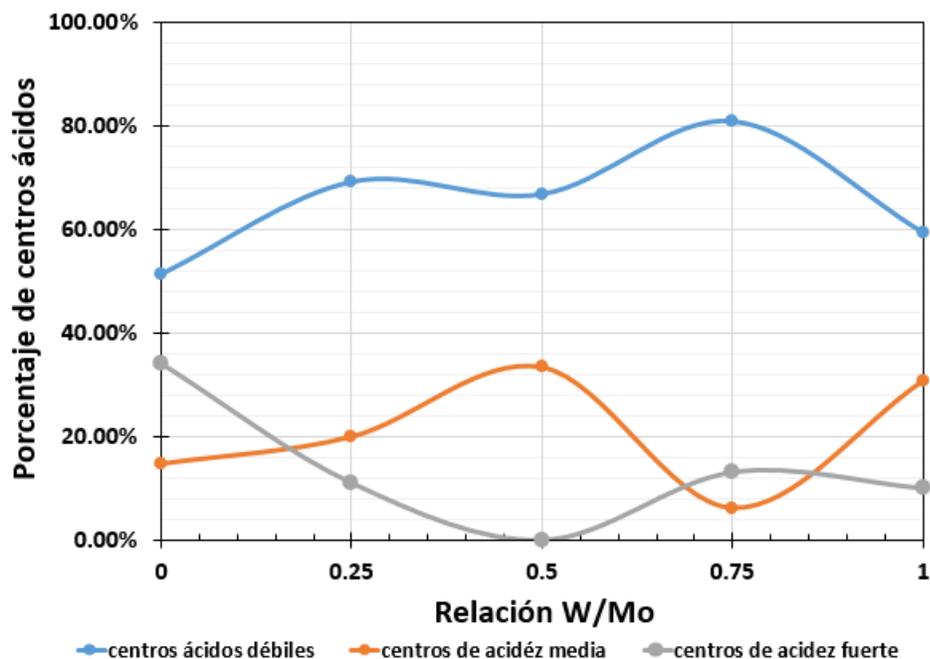


Fig. 24 Porcentaje de centros ácidos contenidos en los materiales según la relación W/Mo.

### 7.3.5 ANÁLISIS DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON H<sub>2</sub>

La reducibilidad de los materiales y sus componentes se estudió mediante análisis de reducción a temperatura programada (TPR) utilizando H<sub>2</sub> como agente reductor.

Los perfiles de TPR-H<sub>2</sub> de las muestras CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> mostraron picos centrados a 483, 523, 505, 509 y 510 °C, para relaciones W/Mo de 0, 0.25, 0.5, 0.75, respectivamente. Estos picos pueden ser adscritos a la formación de

especies de Mo(W) interactuando con el Co. De esto, se ha propuesto que la adición de óxidos de Mo a óxidos de Co inhibe la reducción de las especies de cobalto por la polarización de los enlaces Co–O por el  $\text{Mo}^{6+}$ , aumentando su carácter iónico y consecuentemente dificultando su reducción [82, 100] (Fig. 25).

Para todas las muestras con W, este pico es corrido hacia mayores temperaturas, indicando una mayor dificultad para la reducción de las especies oxidadas con el aumento de la presencia de tungsteno. De la misma manera que para el caso donde el Mo afecta la reducción de los óxidos de Co, podría aplicarse a las muestras que contienen tungsteno; el cual es menos electronegativo que el molibdeno y esta diferencia en las características electrónicas podría tener un efecto mayor sobre la reducción de las especies de cobalto, de manera que, al aumentar el contenido de W las especies de cobalto interactúan mayormente con el oxígeno de las especies de  $\text{WO}_x$  y es de esperarse que esto provoque un corrimiento hacia mayores temperaturas de reducción del pico en cuestión.

Por otro lado, la presencia de hombros en intervalos de temperatura de 550–700 °C podría indicar la presencia de una cantidad de segregados de especies de  $\text{WO}_3$  los cuales generalmente son reducidos en este rango de temperaturas (Fig. 25)[101-103].

Los materiales impregnados con una relación W/Mo de 0.5, 0.75 y 1, mostraron un consumo de  $\text{H}_2$  mayor en la región de 500–830 °C, donde probablemente se

encuentran contenidos los picos pertenecientes a los dos pasos de reducción de las especies de  $\text{Mo(W)O}_3$  que interactúan fuertemente con el soporte [104].

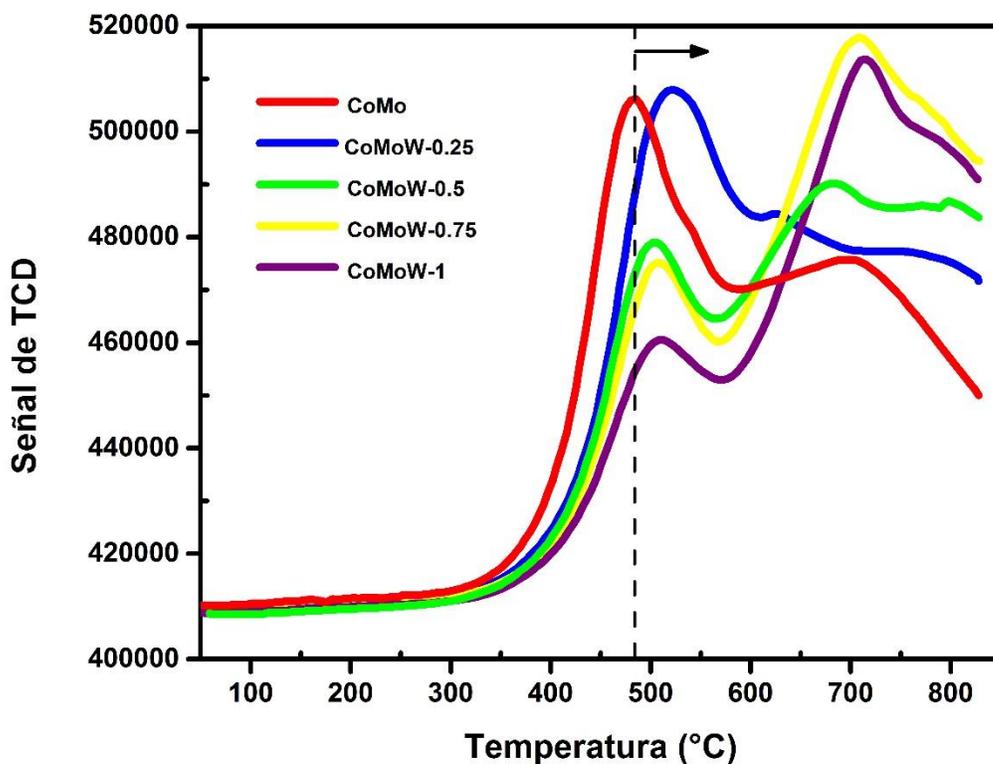


Fig. 25 Perfiles de TPR-H<sub>2</sub> de los materiales impregnados con diferentes relaciones de W/Mo.

El consumo de hidrógeno para todos los materiales se mostró prácticamente invariable (*Tabla 7*), lo que pudo deberse a que todos los materiales contienen la misma cantidad de carga metálica, aun así, se evidenció una diferencia en la reductibilidad de las especies presentes al variar la relación W/Mo de los metales presentes.

Tabla 7 Consumo de H<sub>2</sub> desde los análisis de TPR-H<sub>2</sub> de los materiales impregnados con diferentes relaciones W/Mo.

<b>Relación</b>	<b>H<sub>2</sub> consumido</b>
	<b>mmol/g<sub>cat</sub></b>
<b>0</b>	4.66
<b>0.25</b>	4.59
<b>0.5</b>	4.57
<b>0.75</b>	4.62
<b>1</b>	4.59

### 7.3.6 ANÁLISIS DE XPS

#### 7.3.6.1 MATERIALES IMPREGNADOS

El espectro de XPS del cobalto mostró dos picos a bajas BE que pueden ser asignados como picos Auger; mientras que los picos de desdoblamiento de spin-órbita de 3p<sub>3/2</sub> and 3p<sub>1/2</sub> fueron observados a 782.5 y 798.5 eV para el material CoMo; a 782.3 y 798.3 para CoMoW-0.25 y 782.7 y 798.7 eV para CoMoW-1, respectivamente. Además, un amplio pico asignado como satélite fue mostrado en todos los materiales. Por otro lado, el espectro del Mo 3d mostró los picos principales a 232.9 y 232.7 para los materiales CoMo y CoMoW (W/Mo=0.25 y 1), respectivamente. Esos picos fueron encontrados in la región asignada a especies Mo6+ como óxidos de MoO<sub>3</sub>[36, 105]. Por otro lado, dos picos a 22.9 y 40.7 fueron

detectados en la ventana de energía de entre 15 a 50 eV en los materiales CoMo los cuales pueden ser relacionados con los picos de fotoemisión de O 2s[106] y Ti 3p[107], respectivamente. Adicionalmente, en dicha región, en los materiales CoMoW fueron detectados los picos de W 4f a 35.6 y 35.8 para CoMoW-0.25 y CoMoW-1 para cada uno, respectivamente. Los picos encontrados a 35.6 a 36 eV pueden ser asignados a especies  $W^{6+}$  en forma de óxidos [108-113].

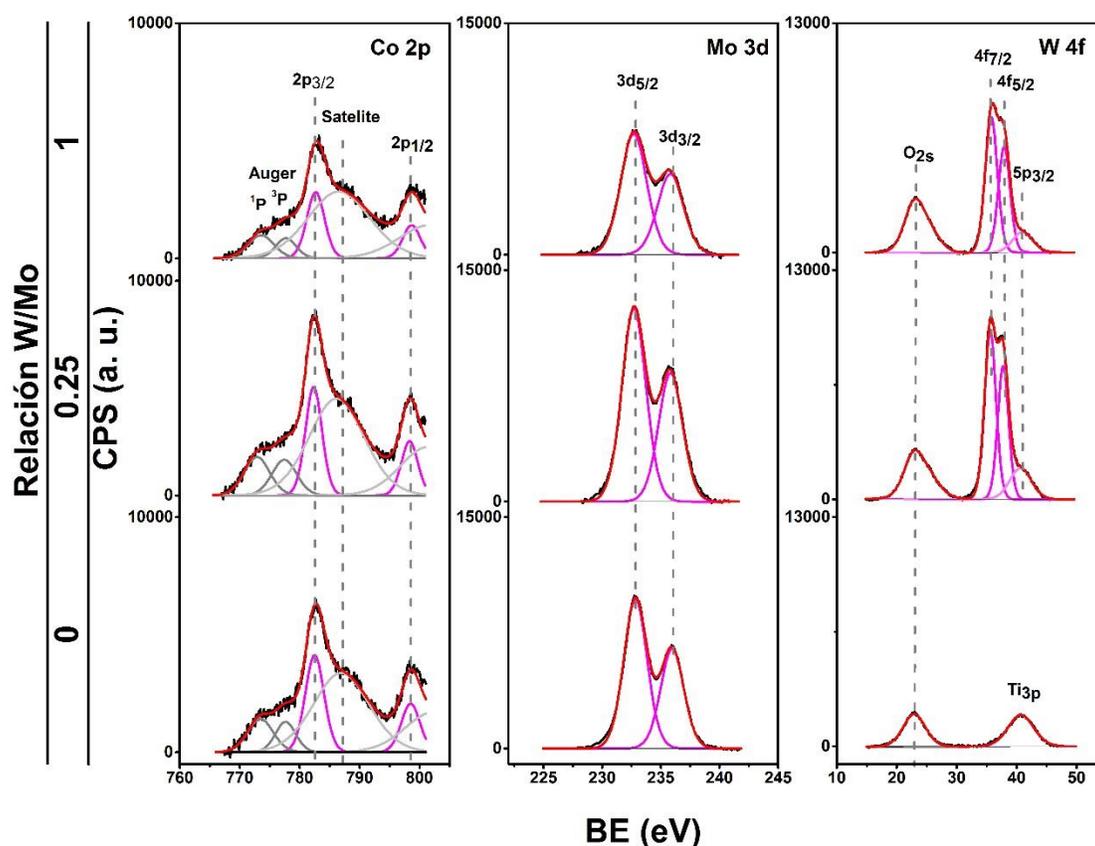


Fig. 26 Espectros de los niveles internos de Co 2p, Mo 3d and W 4f de los materiales impregnados CoMoW/ $Al_2O_3$ - $TiO_2$  calcinados a 450°C después del proceso de impregnación para los materiales CoMo, CoMoW-0.25 y CoMoW-1.

La descomposición del espectro de Ti 2p mostró la presencia de tres picos; el segundo, más intenso, puede ser asignado al desdoblamiento spin-órbita de  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$ ; mientras que el tercer pico localizado entre los dos picos mencionados, puede ser adscrito como un pico de pérdida de energía de  $2p_{1/2}$ ; los picos  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  podrían ser relacionados a óxidos de titanio de tipo  $TiO_2$ [114].

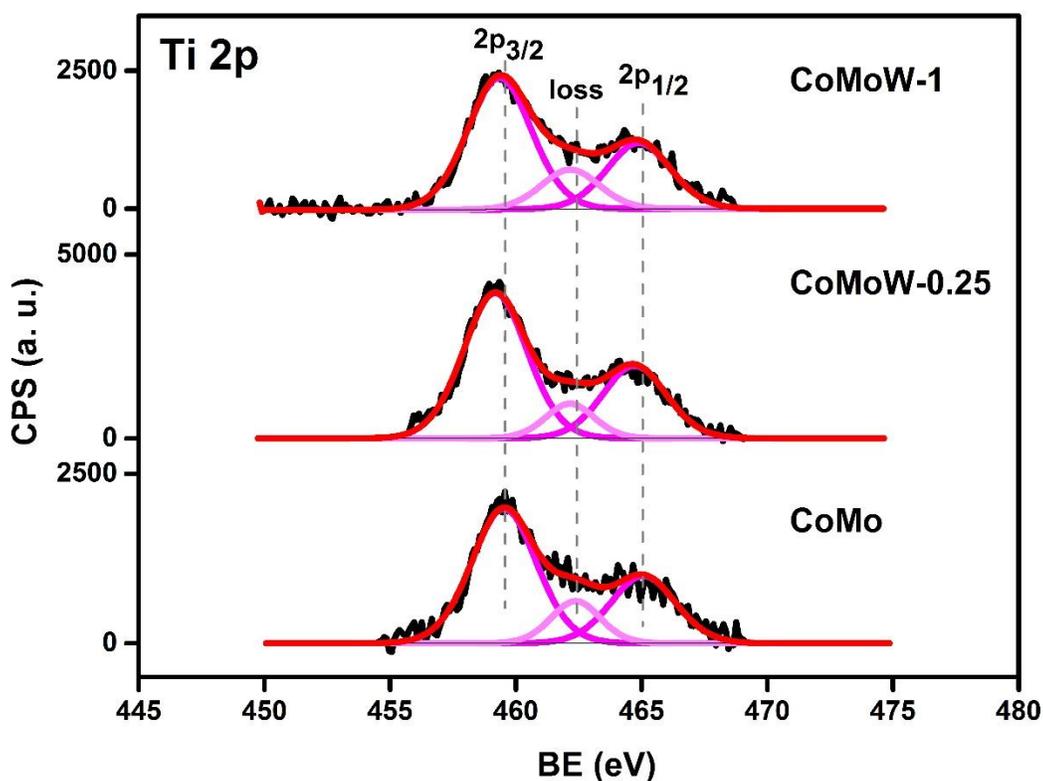


Fig. 27 Espectros de los niveles internos de Ti 2p de los materiales impregnados  $CoMoW/Al_2O_3-TiO_2$  calcinados a  $450^\circ C$  después del proceso de impregnación para los materiales CoMo, CoMoW-0.25 y CoMoW-1.

Respecto al espectro de CoMo pudo ser observado el pico satélite centrado a 787 eV, el cual puede relacionarse a especies de óxidos de  $\text{CoMoO}_4$ [113]. Además, el pico de Ti 3p mostrado a 40.7 eV podría deberse a una fuerte interacción entre el Ti y las especies de Al/Mo en el material. En un estudio de películas de tipo  $\text{TiSi}_2$ , S. W. Robey, et. al.[107] propusieron que esa fotoemisión indica una reacción de capa compuesta primariamente de especies de tipo  $\text{TiF}_x$  bien definida con  $x=3$  y que ha sido empobrecida de Si y ellos sugirieron que esto fomentaba la reacción de un componente de Ti-F estable.

Cuando W estuvo presente un desplazamiento hacia menores BE de los picos de Co 2p, Mo 3d y Ti 2p en el espectro de  $\text{CoMoW-0.25}$  con una asimetría adicional del pico centrado a 23 eV asignado a el pico O 2s; 0.1 eV por encima que el mostrado en el material CoMo pudo ser observado. Este comportamiento, podría deberse a la presencia de un nuevo tipo de especies de  $\text{WO}_3$  que interactúan con las otras especies presentes.

Para el material impregnado  $\text{CoMoW-1}$  los picos referidos a Co 2p, W 4f y Ti 2p fueron observadas a altas energías con excepción de los pico centrados en regiones adscritas a Mo 3d y O 2s, los cuales permanecieron inalterados con respecto al material  $\text{CoMoW-0.25}$ . Esta última observación pudo ser consecuencia de un incremento de la cantidad de tungsteno quizás formando especies de  $\text{CoWO}_4$  en el materia; esto, evidenciado por un corrimiento de 0.5 eV in el pico satélite del espectro del Co 2p inducido por la diferencia de

electronegatividad entre las especies de Mo y W, siendo este último el más electronegativo.

### **7.3.6.2 MATERIALES SULFURADOS**

Para todas las muestras, el espectro del nivel interno de Co 2p mostró contribuciones del componente de Co 2p<sub>3/2</sub> localizadas; en 779.1±0.1 eV indicativo de especies de CoS<sub>2</sub> [57] y en 780.9–781.6 eV indicando presencia de especies de iones de Co<sup>2+</sup> rodeadas por átomos de oxígeno [57], mientras que a altas energías, se observó una contribución de baja intensidad asignada a una contribución satélite–shakeup. De esto, la formación de la fase “Co–Mo–S” en los materiales es altamente posible ya que, en la literatura se ha descrito que cuando la fase CoS<sub>2</sub> es detectada, la fase activa “Co–Mo(W)–S” es formada [58].

La descomposición del espectro de XPS de W 4f en los sólidos estudiados, reveló la presencia de 3 distintas señales; una de ellas posicionadas alrededor de los 32.2, 32.3 y dos de ellas en 32.5 eV; la segunda en 33.9, 34 y 34.9 eV; y una tercera a 35.6, 35.7, 35.7 y 36 eV; para los materiales con relación W/Mo de 0.25, 0.5, 0.75 y 1, respectivamente. De acuerdo a la literatura la contribución en la energía de amarre alrededor de 32.4 y 34.6 eV puede ser atribuida a especies W(IV)[110] en fase WS<sub>2</sub>[35, 68][109], mientras que las BE alrededor de 35.8 y 38.0 eV pertenecen a especies W(VI) en forma de óxidos o oxi-sulfuros, aunque energía de amarre alrededor de los 35.5 eV han sido asignadas también a especies de W<sup>6+</sup>[109, 110]. De acuerdo a lo anterior, los picos encontrados alrededor de los 32.2 a 32.5 eV pueden ser asignados a especies de W(IV) en

estructura  $WS_2$ , mientras que aquellos picos centrados alrededor de los 34 a 35 eV pueden ser asociados a especies de W parcialmente sulfuradas (oxi-sulfuros de W), las cuales tienen un oxígeno y un azufre terminal (O–W–S) [35, 68]. Los picos encontrados a 35.6 a 36 eV, pueden asignarse a especies de  $W^{6+}$  en forma de óxidos. La formación de oxisulfuros de tungsteno puede deberse a la lenta velocidad de sulfuración de este metal que sumado a las condiciones utilizadas en el proceso, provocó una sulfuración parcial de este metal. De esto, se ha visto que debe ser aumentada la temperatura de sulfuración para lograr una mayor relación de W sulfurado[109].

Por otro lado, los espectros de Mo 3d, un doblete con los componentes  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  del desdoblamiento spin-orbita sugiere solo la presencia de un tipo de especies de molibdeno. Para todos los casos el componente  $3d_{5/2}$  fue localizado alrededor de los  $228.9 \pm 0.1$  eV, que ha sido reportado para especies de  $MoS_2$ [35](Fig. 28).

Para todos los catalizadores el pico de los niveles internos de Ti 3p fue localizado a  $329.2 \pm 0.1$  eV, característico de  $TiO_2$ . De la misma manera en todos los materiales se observó la señal de S 2p mostrándose la contribución de S  $2p_{3/2}$  centrada a  $161.9 \pm 0.1$  eV, característica de los iones  $S^{2-}$ . Mientras que el pico asignado a especies de óxidos de aluminio  $Al_2O_3$  también fue observado centrado a 74.5 eV para todos los casos.

Con respecto al pico del S 2p, fue observado un corrimiento hacia menores BE al agregar tungsteno al sistema CoMo (

Tabla 8), lo que puede interpretarse como una disminución en el ambiente electronegativo del S (hacia el azufre o del azufre?), obteniendo en el caso de los materiales con W una carga menos positiva que en los materiales con presencia de solo Co y Mo. Este fenómeno se vio agudizado al aumentar la cantidad de W agregado a mayores relaciones W/Mo ( $W/Mo > 0.75$ ), en donde se pudo notar un corrimiento de 0.1 eV adicional para el pico de S 2p. Lo anterior puede ser resultado de la diferencia de electronegatividades existente entre el Mo y el W siendo este último el menos electronegativo y por lo tanto, tiene una menor capacidad de atraer los electrones hacia su nube electrónica, teniendo la capacidad de formar enlaces más fuertes en presencia de elementos electronegativos, tales como el S y/o O que el Mo, observándose así, una mayor influencia de esta característica al aumentar la cantidad de W presente en los catalizadores. De la misma manera, en los picos encontrados para el Co 2p, también fue observado un corrimiento hacia mayores BE conforme se aumentó la relación W/Mo, lo que sugiere que el cobalto en estas muestras también es influido por la presencia del W y posiblemente sea debido a la electronegatividad de este y su interacción con átomos presentes que interactúan con aquellos de cobalto.

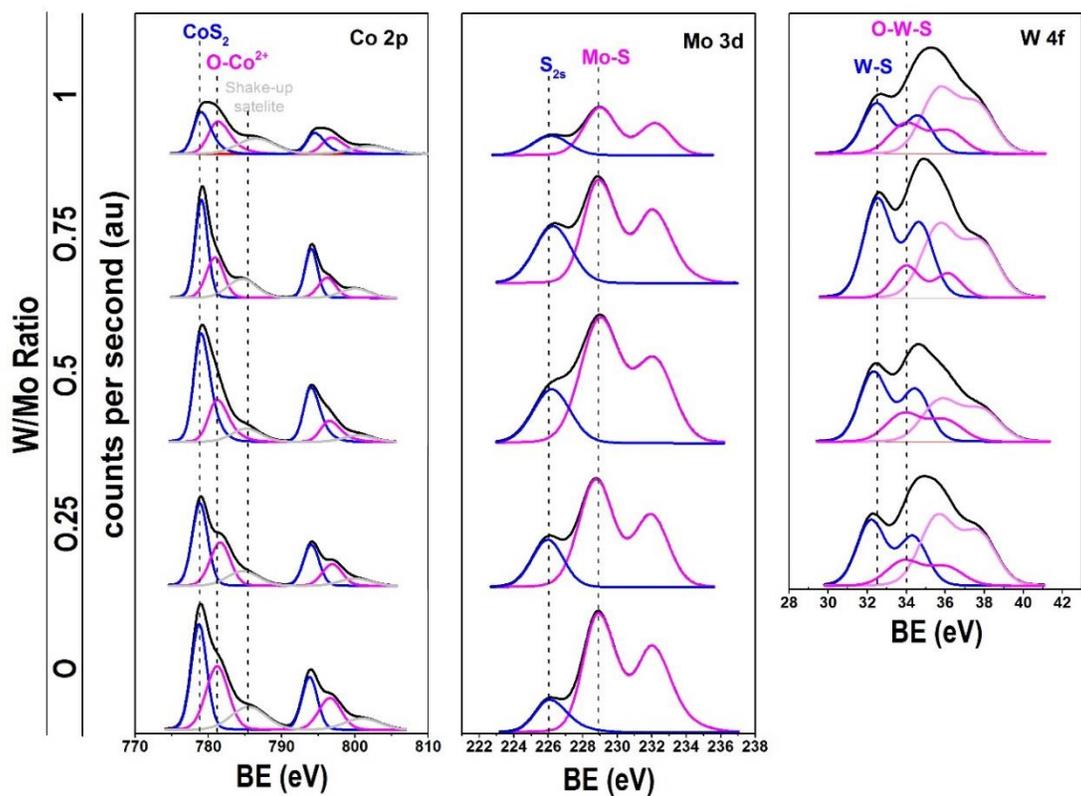


Fig. 28 Espectros de los niveles internos de Co 2p, S 2s–Mo 3d y W 4f de los catalizadores sulfurados CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> con diferentes relaciones W/Mo.

Tabla 8 Energías de amarre (eV) de los niveles internos de los catalizadores sulfurados.

Relación W/Mo	Al2p	Mo3d	W4f	Co2p	S2p	Ti2p
<b>0</b>	74.5	228.9	-	778.7 (42)	162.0	459.3
				781.2 (58)		
<b>0.25</b>	74.5	228.8	32.2 (36)	778.8 (49)	161.8	459.1
			33.9 (17)	781.6 (51)		
			35.6 (47)			
<b>0.5</b>	74.5	229.0	32.3 (44)	779.0 (61)	161.8	459.2
			33.9 (22)	781.2 (39)		
			35.7 (34)			
<b>0.75</b>	74.5	228.9	32.5 (45)	779.0 (50)	161.9	459.3
			34.0 (14)	780.9 (50)		
			35.7 (41)			
<b>1</b>	74.5	228.9	32.5 (34)	779.1 (31)	161.9	459.2
			34.9 (33)	781.3 (69)		
			36.0 (33)			

Tabla 9 Relaciones atómicas en la superficie de los catalizadores sulfurados (desde los análisis de XPS).

W/Mo at ratio	Mo/Al at	W/Al at	Co/Al at	S/Al at	Ti/Al at	W/Mo at	Co (Co + W + Mo)
<b>0</b>	0.354	-	0.129	0.543	0.035	0	0.27
<b>0.25</b>	0.146	0.108	0.091	0.331	0.028	0.74	0.26
<b>0.5</b>	0.111	0.055	0.073	0.284	0.033	0.5	0.31
<b>0.75</b>	0.098	0.067	0.047	0.230	0.027	0.68	0.22
<b>1</b>	0.068	0.082	0.058	0.196	0.020	1.21	0.28

Tabla 10 Composición de especies en los catalizadores sulfurados según resultados de XPS.

<b>W/Mo</b>	<b>% atm. de especies de W</b>			<b>% atm. de especies de Co</b>	
	<b>WS<sub>2</sub></b>	<b>O-W-S</b>	<b>O-W</b>	<b>CoS<sub>2</sub></b>	<b>O-Co<sup>2+</sup></b>
<b>0</b>	-	-	-	2.63	3.63
<b>0.25</b>	2.28	1.08	2.98	2.62	2.72
<b>0.5</b>	1.56	0.78	1.20	2.86	1.83
<b>0.75</b>	2.05	0.64	1.87	1.60	1.60
<b>1</b>	1.96	1.90	1.90	1.26	2.81

### 7.3.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM Y HR-TEM)

Las imágenes de TEM de los materiales CoMo, CoMoW-0.25 y CoMoW-1 sulfurados mostraron una longitud de láminas de  $1 \pm 0,2$  nm y con un apilamiento de alrededor de  $2 \pm 0,2$  láminas, en promedio. Además, se pudo observar en sus micrografías una buena dispersión de las partículas (Fig. 30).

Para la muestra CoMo sulfurada se distinguió la presencia de láminas aisladas de MoS<sub>2</sub>(Fig. 30a), lo cual, proporciona evidencia de que no todo el cobalto se encuentra formando parte de fases CoMoS. A diferencia de esto, en los otros materiales, no fue posible distinguir entre las especies presentes, debido a las limitaciones inherentes del manejo de sistemas más complicados al incorporar el W.

Los estudios de TEM también evidenciaron cambios en la morfología de los materiales conforme se varió la relación W/Mo, observando en la micrografía de la muestra CoMo, la presencia de estructuras de  $\text{TiO}_2$  en forma de “nanorod” rodeadas de láminas de sulfuros y creciendo en la dirección [001] mientras que en el material CoMoW-0.25 fueron mostradas algunas diferencias en la morfología, detectando estructuras en forma de “nanorods” con formación de aglomerados que contienen láminas de especies sulfuradas (Fig. 31d) mientras que para CoMoW-1 solo se mostraron en sus micrografías aglomerados con láminas de especies sulfuradas sobre la superficie. Las morfologías observadas como nanorods y aglomerados podrían formarse por la influencia de la interacción del Ti contenido en el soporte con el los óxidos metálicos de los precursores, de manera que al incrementar la relación W/Mo los óxidos metálicos soportados podrían preferir permanecer sobre los sitios donde se encuentra el  $\text{TiO}_2$ , lo cual podría favorecer la generación de estas estructuras; observando una menor cantidad de Ti expuesto en la superficie por los análisis de XPS de los materiales sulfurados, lo cual, puede deberse a la localización de especies sobre los átomos de Ti previniendo su detección durante el análisis. De acuerdo a esto, en los resultados de XPS de los materiales impregnados con CoMo fue detectado el pico de BE referente a la capa Ti 3p asignado a especies de tipo TiF; en este caso, esta observación puede indicarnos una fuerte interacción entre el Ti y las especies de molibdeno, lo cual puede corroborar las observaciones de los resultados de TEM, después del tratamiento de sulfuración, de cómo las láminas de especies sulfuradas rodean los “rods” (Fig. 31a).

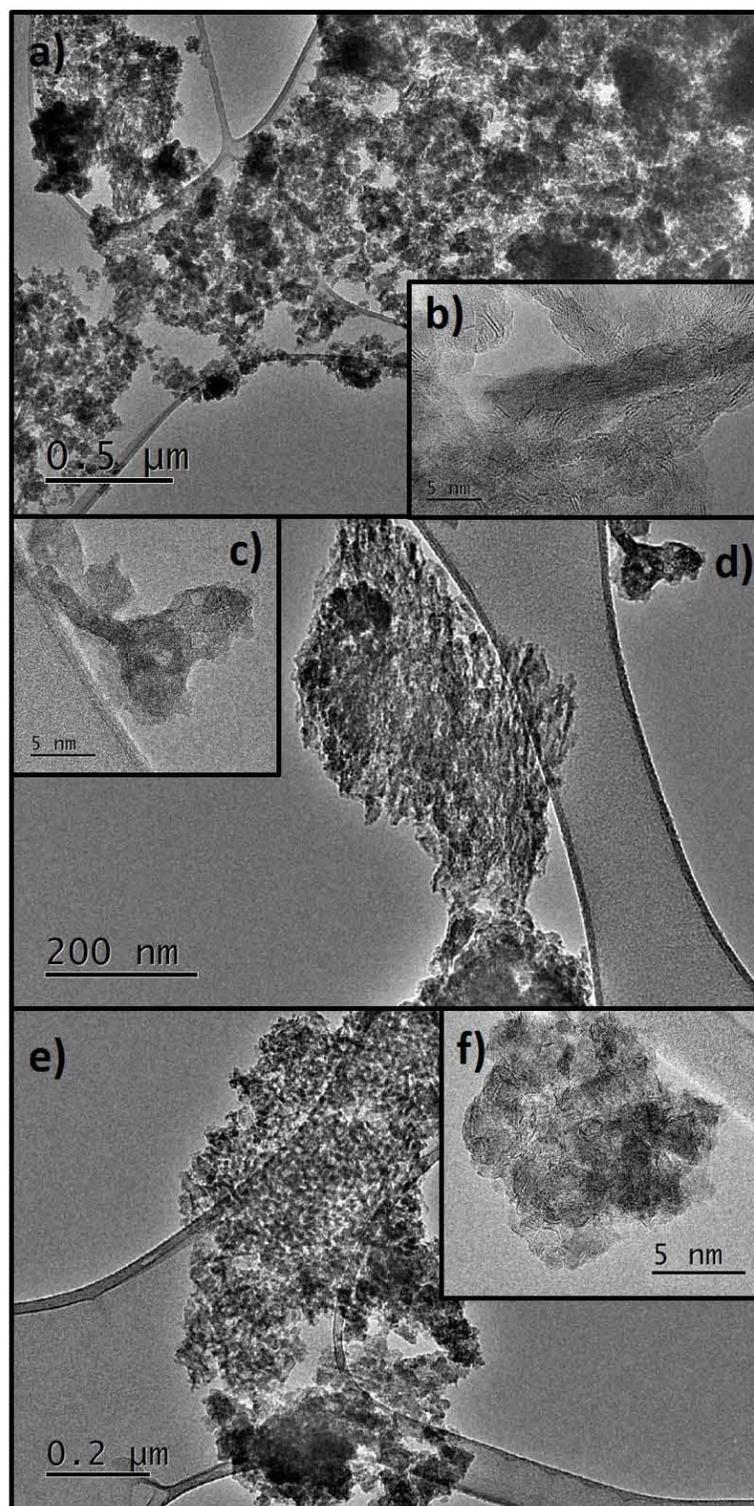


Fig. 29 Micrografías de TEM y HR-TEM de los materiales sulfurados: CoMo (a) y b), CoMoW-0.25 (c) y d) ; y CoMoW-1 (e) y f).

Concerniente a CoMoW-1, aglomerados similares observados en este material han sido observados en otros estudios donde diferentes metales soportados sobre materiales con Ti incorporado y se ha relacionado la formación de este tipo de estructuras con la interacción entre el Ti y las especies soportadas[15]. Además, CoMoW-0.25 mostró una combinación de las morfologías anteriormente mencionadas, lo cual puede sugerir que la introducción de W induce la aparición de aglomerados y esas características morfológicas fueron intensificadas conforme la relación W/Mo aumentó. Estos cambios de morfología podrían deberse quizás al efecto de las condiciones utilizadas durante el proceso de impregnación, principalmente al cambio de pH por la variación de la relación W/Mo incorporado en el material, lo que pudo provocar una posible disolución parcial de las titanio y que combinado con las condiciones de calcinación quizás generan la aparición de estructuras con el tipo de morfologías de observadas.

Respecto al crecimiento del cristal, ha sido descrito por “Ostwaldripening” que es un mecanismo donde grandes cristales crecen vía de adición ion por ion a expensas de cristales pequeños que se disuelve en una solución[42-44]. Otro mecanismo de crecimiento de cristales es “orientedattachment” [42 42], donde la unión de los cristales sólidos ocurre en una orientación cristalográfica específica y es típicamente observada en materiales con baja solubilidad. Bajo nuestras condiciones, el mecanismo del crecimiento del cristal para la obtención del crecimiento de los “rods” de  $\text{TiO}_2$  es el mecanismo de “orientedattachment” debido a la observación del alineamiento de agregados de cristales[42 43 46] y

segmentos discontinuos y virados dentro del cristal obtenida de la desalineación de la colocación de los cristales (Fig. 31)[43-49][115]. Muchos estudios han encontrado un crecimiento preferencial hacia la dirección [001] de especies de  $\text{TiO}_2$  formando “rods” a diferentes condiciones[115-120]. Además, ha sido reportado que cristalitas de anatasa adyacentes podrían colapsar sobre el plano de alta energía {001}[121-124] facilitando la formación de la elongación del cristal de anatasa a lo largo de la dirección [001]. Sin embargo, para formar los “nanorods” conectados entre las esquinas como fue observado en Fig. 31; mientras que adicionado al mecanismo de crecimiento “oriented attachment” durante el proceso de crecimiento, el engrosamiento de las partículas pudo darse a través del mecanismo “Ostwald ripening” minimizando la energía en la superficie (001). De acuerdo al crecimiento preferencial del  $\text{TiO}_2$  hacia la dirección [001] observado en las micrografías del catalizador CoMo se ha visto que la fase anatasa contiene alta densidad de vértices octaédricos para enlazar en el plano (001) [118], lo cual se puede confirmar en el modelo mostrado en la Fig. 31c; donde se observó como esos vértices se encuentran orientados a la dirección de conexión, confirmando la contribución del mecanismo de crecimiento “Ostwald” durante la formación de la nanoestructura.

Por otro lado, solo la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  fue identificada por los estudios de RAMAN en el material impregnado CoMo, lo cual podría sugerir que los cristales de rutilo fueron reducidos o transformados a fase anatasa durante el tratamiento de impregnación. De acuerdo con esto último, se ha visto que durante el

crecimiento de nanorods las estructuras pueden colapsar y cambiar de fase estructural[125], así como, morfológica [119].

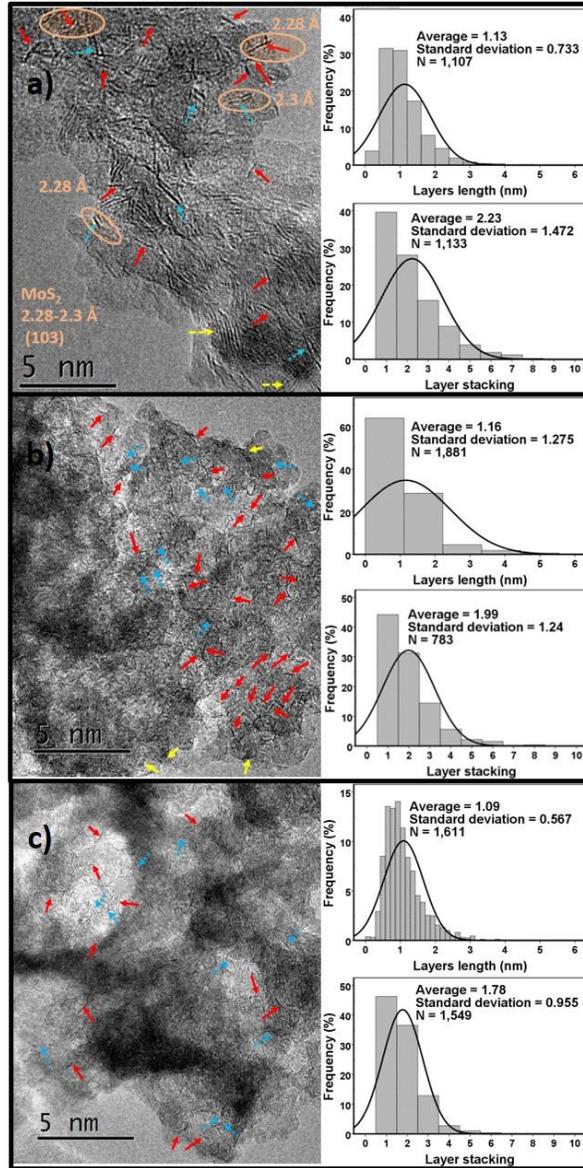


Fig. 30 Micrografías de TEM de los materiales sulfurados con sus gráficos estadísticos de longitud de las láminas y apilamiento de la mismas (derecha): a)CoMo, b)CoMoW-0.25 y c)CoMoW-1). En la micrografía de CoMo se muestra evidencia de la presencia de láminas MoS<sub>2</sub>con una distancia entre los planos de las láminas de 2.28-2.3 angstroms (encerrado en círculos) relacionados con el plano (103) de MoS<sub>2</sub>hexagonalde acuerdo al patrón de la base de datos con el número de tarjeta 00-037-1492. Las flechas indican las especies; mono (líneas sólidas y rojas);bi (líneas punteadas azules) y multi láminas (líneas discontinuas amarillas).

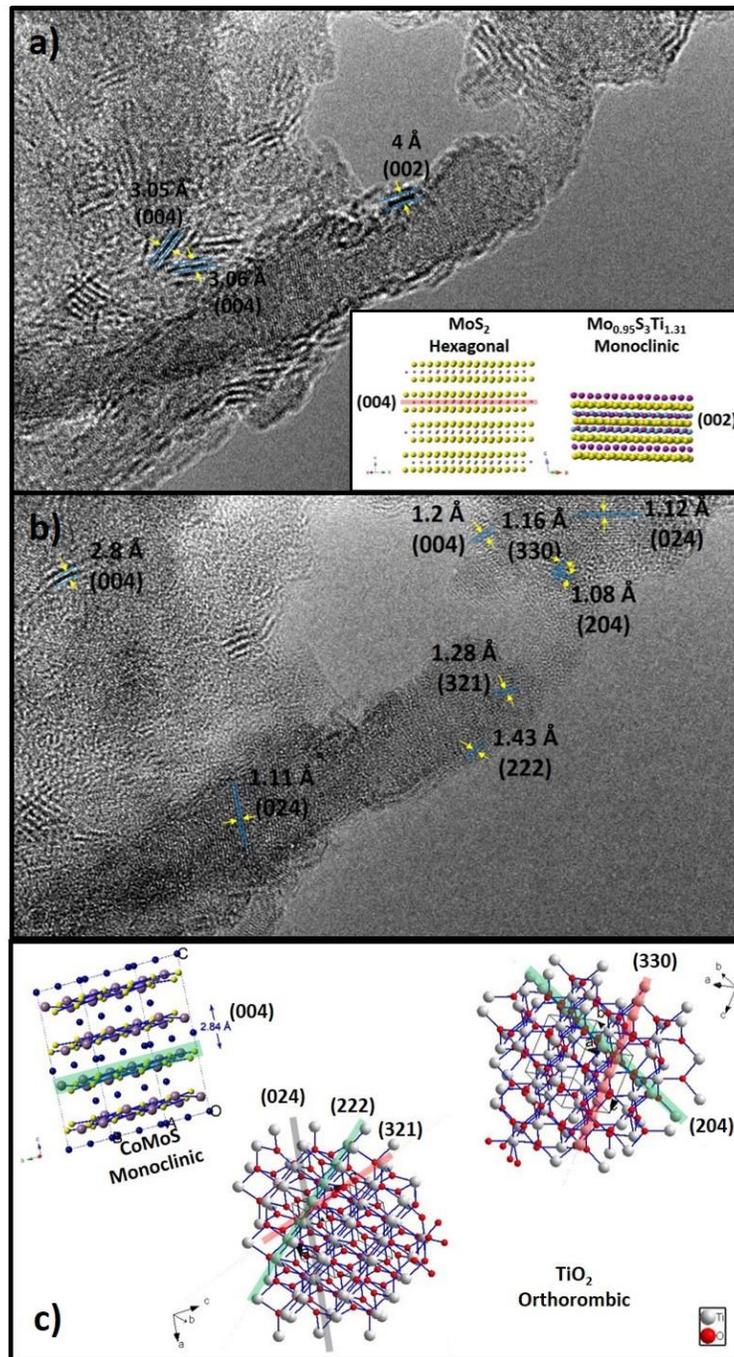


Fig. 31 Imágenes de TEM de los catalizadores sulfurados; a) pudo identificarse láminas con distancias interplanares de  $3.05 \pm 0.01 \text{ \AA}$  referidas al plano (004) de  $\text{MoS}_2$  (00-037-1492) y de  $4 \text{ \AA}$  relacionado al plano (002) de  $\text{Mo}_{0.95}\text{S}_3\text{Ti}_{1.31}$  (00-041-0954); b) imagen de “nanorod” de  $\text{TiO}_2$  en fase ortorrómbica (21-1236) creciendo hacia la dirección [001] y láminas de  $\text{CoMo}_2\text{S}_4$  en fase monoclinica (00-024-0332) muestran el plano (004) y; c) muestra la orientación del  $\text{TiO}_2$  y la lámina de  $\text{CoMoS}$  basada en los planos observados en la micrografía “b”.

### 7.3.8 ANÁLISIS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA A HDS DE DBT

La conversión de los materiales arrojó un comportamiento más o menos lineal conforme avanzó la reacción incrementando continuamente. Esto nos sugiere que el comportamiento cinético observado es como el mostrado en reacciones de orden cero, en las cuales, la cinética de los catalizadores se encuentra íntimamente relacionada con las propiedades del material (área superficial, sitios activos, entre otras) y puede estar influenciada por efectos de transferencia de masa. Indiferente a lo anterior, fue observado que los catalizadores con más alta conversión fueron los de una relación W/Mo de 0 y 1, seguidos del material con W/Mo=0.25, 0.75 y 0.5, mostrando estos dos últimos las conversiones más bajas en la prueba de actividad (Tabla 11).

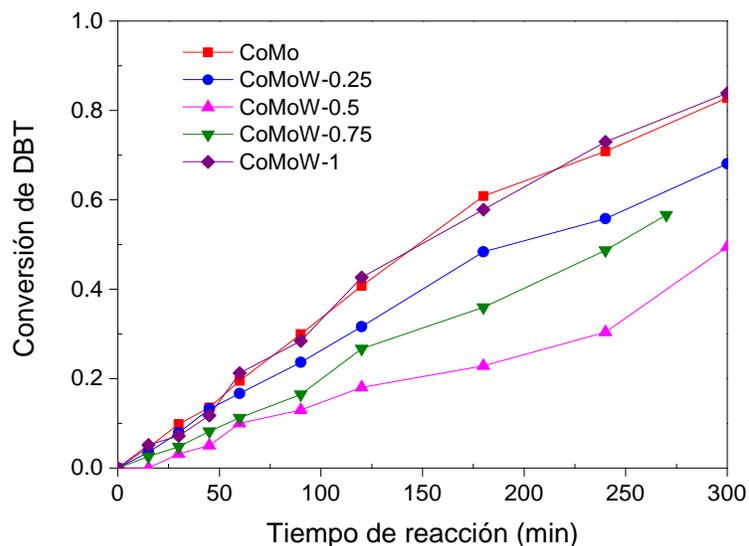


Fig. 32 Conversión de DBT respecto al tiempo de reacción de los catalizadores soportados sobre alúmina- titania con el 4% en peso de Ti agregado.

La selectividad de todos los materiales fue muy semejante, estando alrededor del 94 al 96 % de desulfuración directa(Fig. 32).

Tabla 11 Datos calculados de velocidad de reacción por gramo de catalizador y por área del mismo y fracción de hidrogenación según el contenido de W/Mo en el material.\*HID=Hidrogenación.

Relación	$r_0 \times 10^{-8}/g_{cat}$	$r_0 \times 10^{-10}/m^2_{cat}$	Selectividad
			*HID
W/Mo	$mol/(g_{cat} * s)$	$mol/(m^2_{cat} * s)$	al 50 % de conversión
0	27.5	25.7	0.044
0.25	22.0	40.7	0.046
0.5	13.3	10.2	0.035
0.75	12.4	15.6	0.043
1	29.2	35.1	0.058

Por otro lado, los materiales CoMoW más activos (CoMoW–0.25 y CoMoW–1) mostraron menor grado de sulfuración de las especies de tungsteno. En varios trabajos, se ha observado comportamientos similares en este tipo de materiales; R. Huirache-Acuña, y col.[92] estudiaron catalizadores CoMoW parcialmente sulfurados y encontrándolos activos a HDS de DBT y con una preferencia a la ruta de desulfuración directa. De la misma manera, en otros trabajos materiales de tipo CoMoW soportados y no soportados han sido reportados como activos a la reacción de HDS de DBT y en todos los casos se ha presentado una obvia preferencia hacia la ruta de desulfuración directa [126, 127][92]. De acuerdo a lo

anterior, H. R. Reinhoudt, y col. [128] estudiaron la actividad en HDS de tiofeno y dibenzotiofeno de catalizadores NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante sulfuración a temperatura programada y encontraron que para la HDS de DBT, bajas temperaturas de sulfuración combinadas con una temperatura de calcinación de 823 K para aclarar si la fase activa consiste en sulfuros de níquel microcristalino o níquel en forma de tungstanato, también observaron una fuerte disminución en la actividad a HDS de DBT conforme el tungsteno se reduce a W<sup>4+</sup>.

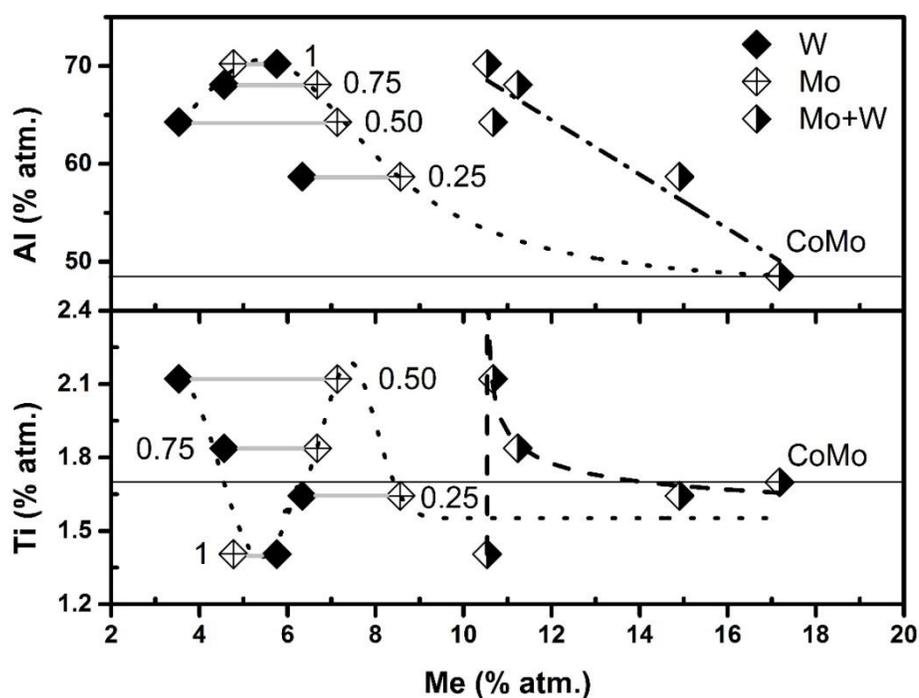


Fig. 33 Porcentaje atómico de Mo y/o W sobre la superficie del material desde los resultados de XPS de los materiales sulfurados.

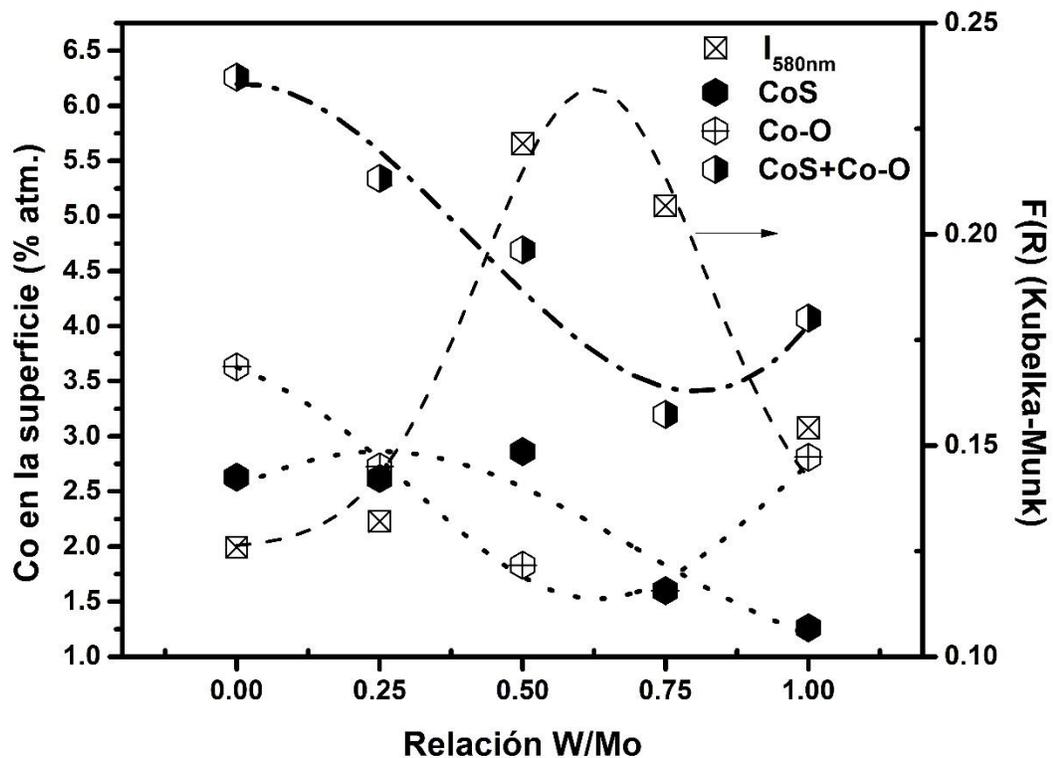


Fig. 34 Porcentaje atómico de las especies de cobalto detectados sobre la superficie de los materiales sulfurados calculado a partir de los resultados del XPS y relacionados con la intensidad de la banda localizada a 580 nm en los espectros de UV-Vis asignada a las especies de aluminatos de cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ).

La Fig. 34 mostró una caída de la cantidad de cobalto detectado en la superficie por los análisis de XPS en los catalizadores sulfurados conforme aumentó la relación W/Mo. Este comportamiento puede deberse a la posible segregación del cobalto hacia el soporte. Esto último, puede soportarse por el comportamiento observado de la intensidad de la banda relacionada a la presencia de aluminatos de cobalto (580–590 nm) en los espectros de UV-Vis, la cual fue observada con

mayor intensidad para los materiales CoMoW-0.5 y CoMoW-0.75, mientras que este efecto fue mínimo en CoMoW-1, lo cual, es consistente con el comportamiento observado de la cantidad de cobalto dispuesto en la superficie. Adicionalmente, para el catalizador CoMoW-0.5 fue detectado una mayor cantidad de cobalto sulfurado sobre la superficie, pero con una menor actividad a HDS que los demás catalizadores. El comportamiento aparentemente contradictorio observado en este material (CoMoW-0.5) puede ser explicado por la presencia de una mayor cantidad de especies aisladas de sulfuro de cobalto que cobalto sulfurado formando parte de una fase CoMo(W)S, es decir, localizado en sitios en los cuales cumpla con la función de promotor, las cuales han sido reportadas como especies más activas a en este tipo de reacciones[129]. Además, los resultados de Raman mostraron evidencia de especies CoMo(W)O<sub>4</sub> en los materiales impregnados que pueden ser promotoras de sitios activos de tipo CoMo(W)S al ser sujetos al proceso de sulfuración con la mezcla reactiva gaseosa de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> a las condiciones utilizadas. De esto mismo, la menor cantidad detectada de cobalto sulfurado en los catalizadores CoMoW-0.75 y CoMoW-1 pudo deberse a un aumento en la cantidad de especies de CoWO<sub>4</sub>, observado por los análisis Raman, presentes en estos materiales, las cuales son más difíciles de sulfurar, lo que puede ser corroborado con los experimentos de TPR-H<sub>2</sub>, en los cuales fue observado un mayor consumo de H<sub>2</sub> a altas temperaturas, lo cual, fue relacionado al proceso de reducción de este tipo de óxidos (CoWO<sub>4</sub>) (ver experimentos de TPR-H<sub>2</sub>). De esto mismo, los experimentos de TPR han sido relacionados con la dificultad para sulfurar especies[130]. Además, los resultados

de Raman se encontraron directamente relacionados con la actividad de los catalizadores, utilizando el cociente de la intensidad de los enlaces de oxígeno terminal-metal ( $I_{\text{Me=O}}$ ) y los de metal-oxígeno ( $I_{\text{Me-O-Me}}$ ) de manera que la actividad de los materiales incrementó conforme la relación  $I_{\text{Me=O}}/I_{\text{Me-O-Me}}$  aumentó (Fig. 35). Los enlaces terminales de tipo Me=O han sido relacionado con enlaces más susceptibles a la sulfuración[131], entonces, la cantidad de especies sulfuradas se encuentra directamente relacionada con la actividad, en consecuencia, un aumento en la actividad de los materiales es esperada al aumentar la cantidad de enlaces Me=O. Agregado a esto, las láminas cortas y con pobre apilamiento fueron observadas por los estudios de TEM, podría ser evidencia de un aumento en la probabilidad de la exposición de sitios activos que pueden encontrarse en los materiales que fueron más activos.

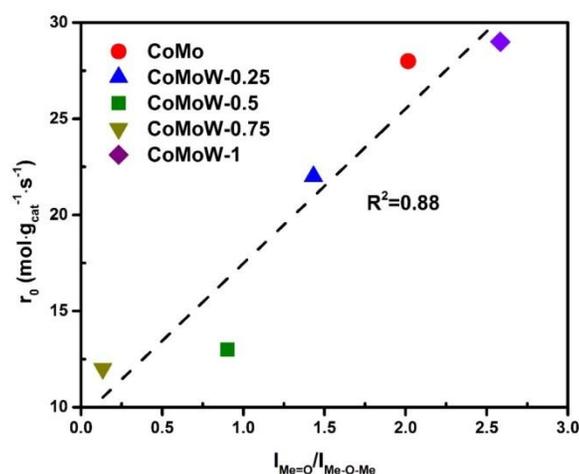


Fig. 35 Efecto de la relación de las intensidades de las vibraciones de los enlaces Me=O/Me-O-Me sobre la velocidad inicial de reacción calculada a partir de los datos experimentales.

### **7.3.9 ANÁLISIS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA A HDS DE DBT EN PRESENCIA DE INDOL**

Se probaron los dos catalizadores más activos de la serie que contenía W (CoMoW-0.25 y CoMoW-1) en la reacción de HDS de dibenzotiofeno en presencia de 10 ppm de indol como compuesto nitrogenado y a las mismas condiciones de reacción que para el caso de la evaluación de la reacción de HDS de dibenzotiofeno (ver parte experimental sección de prueba catalítica).

Los resultados de las reacciones llevadas a cabo en los catalizadores CoMoW-0.25 y CoMoW-1 se resumen en la Tabla 12, en los que se pudo apreciar un mayor factor de inhibición en el catalizador CoMoW-1 con respecto al catalizador CoMoW-0.25.

Además de lo anterior, se muestran los resultados de una prueba de actividad en presencia de indol a las mismas condiciones variando la masa de catalizador, para el caso del catalizador CoMoW-0.25 con el objetivo de analizar el efecto de la cantidad de catalizador sobre la inhibición del indol en la reacción de HDS de dibenzotiofeno. La cual arrojó una evidente disminución en el factor de inhibición de alrededor del 61.3 % al aumentar la masa empleada de catalizador CoMoW-0.25 de 0.2445 g a 0.33661 g. Lo anterior puede ser explicado si tomamos en cuenta que las condiciones a las cuales se llevaron a cabo estas pruebas fueron las mismas, por lo que los procesos de; difusión, las cantidades de reactivos utilizados, así como las condiciones de presión y temperatura pueden ser descartadas en la influencia directa de este comportamiento observado, y podemos entonces concentrarnos en las propiedades intrínsecas del catalizador

(sitios activos, mecanismos de reacción, adsorción-desorción de reactivos y productos). Tomando en cuenta lo anterior podemos proponer, basado en los resultados arrojados por las pruebas, un mecanismo en el cuál consideramos que los sitios activos a la HDS de dibenzotiofeno del catalizador CoMoW-0.25; partiendo de un total de sitios activos para el caso de la prueba de HDS, para el caso de la prueba realizada en presencia de indol, podemos intuir que la cantidad de sitios disponibles disminuyen, de manera que todos los sitios que estaban activos para la HDS del dibenzotiofeno, al añadir a la mezcla reactiva indol esta disponibilidad se modifica, lo que nos da a pensar que el indol se ancla en algunos sitios impidiendo que las moléculas de dibenzotiofeno accedan a estos. Este comportamiento puede ser fortalecido por los resultados obtenidos cuando fue aumentada la cantidad de catalizador utilizada durante la prueba de HDS de dibenzotiofeno en presencia de indol observándose una disminución del factor de inhibición del catalizador CoMoW-0.25 al aumentar la masa utilizada del material durante la prueba. De lo anterior, es lógico pensar que al aumentar la cantidad de catalizador aumentamos simultáneamente la cantidad de sitios activos disponibles lo que se refleja como una reducción en el factor de inhibición por mayor cantidad de sitios dispuestos para que el dibenzotiofeno reaccione y aunque el indol puede seguir anclándose en alguno de ellos, la cantidad de los sitios “bloqueados” hacia el dibenzotiofeno son en proporción menores, por lo que es de esperarse un incremento en la actividad de HDS de dibenzotiofeno. En las Fig. 36 y Fig. 37 se muestra un esquema del mecanismo propuesto de inhibición del indol sobre la HDS del dibenzotiofeno.

Tabla 12 Resumen de los resultados de la prueba de actividad catalítica para HDS de dibenzotiofeno en presencia de 10 ppm de indol y en ausencia de esta molécula. \* calculada a un tiempo de 300 min de la reacción.

Catalizador	HDS				HDS-HDN				Factor de inhibición
	*X <sub>DBT</sub> (%)	r <sub>DBTO</sub> ×10 <sup>-8</sup> mol/(s g <sub>cat</sub> )	HYD/DDS	m <sub>cat</sub> (g)	*X <sub>DBT</sub> (%)	r <sub>DBTO</sub> ×10 <sup>-8</sup> mol/(s g <sub>cat</sub> )	HID/DSD	m <sub>cat</sub> (g)	
CoMoW-0.25	68	22	0.05	0.2411	77	16.8	0.05*	0.3361	0.24
					33	8.4	0.06	0.2445	0.62
CoMoW-1	84	29.2	0.08	0.2422	16	3.4	0.04*	0.2412	0.88

Ahora bien, se observó que el material que se mostró con mayor actividad en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (CoMoW–1) mostró ser mayormente afectado por la presencia de indol, arrojando un factor de inhibición evidentemente mayor al del catalizador CoMoW–0.25. En este caso no es posible relacionar directamente la cantidad de sitios con el comportamiento observado por tratarse de materiales diferentes, además que el material más activo fue aquel que mostró un factor de inhibición mayor, por lo que planteado anteriormente para el catalizador CoMoW–0.25 no es tan claro en este caso. En este caso se puede considerar un total de sitios activos basado en la reacción de HDS de dibenzotiofeno e inferir que pasa con esos sitios al introducir indol en la mezcla reactiva, por lo que en la Fig. 36 y Fig. 37 se propone a manera de esquema cómo se puede dar el anclamiento del indol que impide que el dibenzotiofeno reaccione en los sitios ya ocupados por el indol, aunque este material cuente con mayor cantidad de sitios activos y como se ve en el esquema para el material CoMoW–0.25 pueden estar siendo “bloqueados” para la HDS cantidad similar de sitios, en este material es de esperarse que la cantidad de especies de tungsteno sea mayor, las cuales pueden

generar sitios que interactúen con mayor fuerza con la molécula de indol, provocando un mayor tiempo de permanencia de esta molécula en el sitio antes de completar la reacción de HDN, lo que provoca que se incremente con el tiempo la cantidad de dibenzotiofeno sin reaccionar por la baja disponibilidad de estos sitios en los cuales se encuentra el indol.

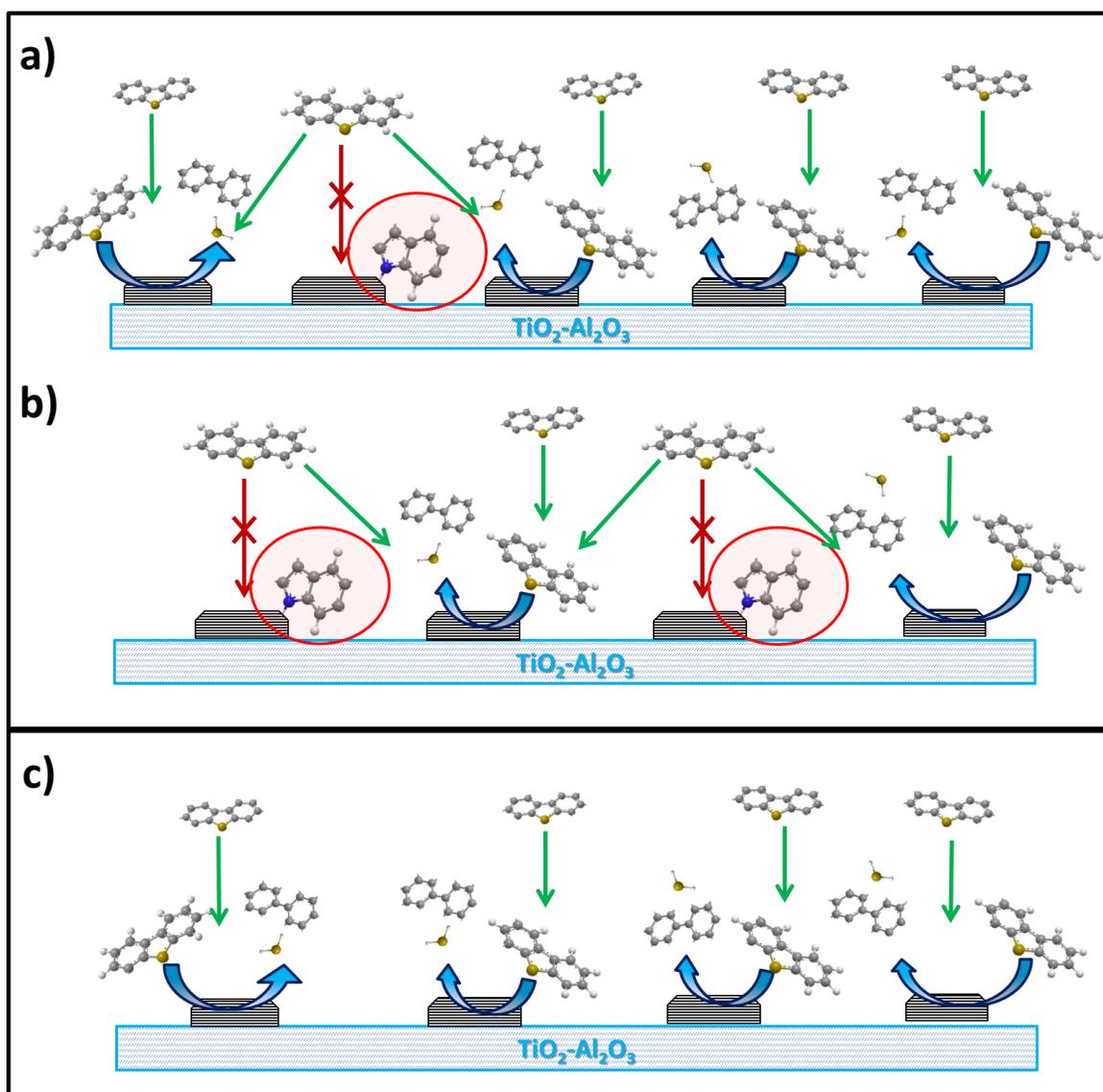


Fig. 36 Esquema del mecanismo propuesto de la competición del indol y el dibenzotiofeno por los sitios activos en el catalizador CoMoW-0.25 durante la reacción de: HDS de dibenzotiofeno en presencia de 10 ppm de indol, utilizando una masa de catalizador de 0.3661 g (inciso a) y de

0.2445 g (inciso b) y en ausencia de indol (inciso c). Las flechas de color verde representan la disponibilidad de los sitios, mientras que las flechas de color rojo representan que los sitios no se encuentran disponibles por el anclaje de una molécula de indol.

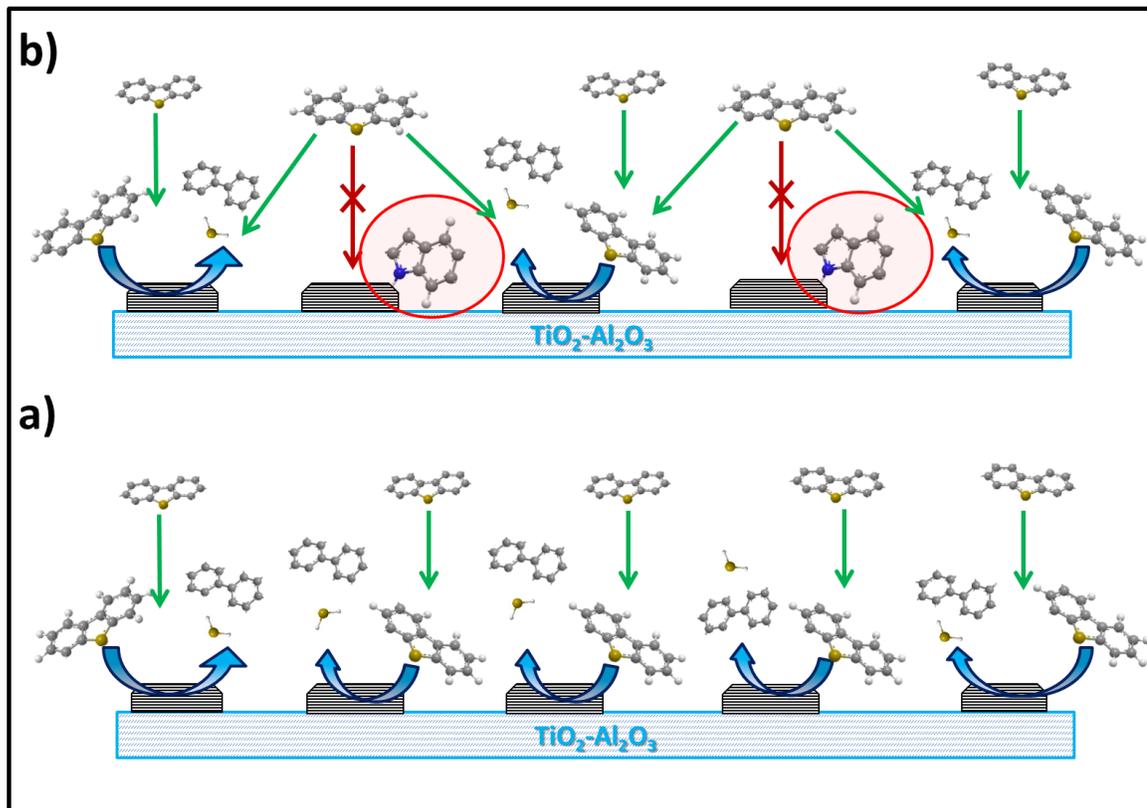


Fig. 37 Esquema del mecanismo propuesto de la competición del indol y el dibenzotiofeno por los sitios activos en el catalizador CoMoW-1 durante la reacción de: HDS de dibenzotiofeno (inciso a) y en presencia de 10 ppm de indol (inciso b). Las flechas de color verde representan la disponibilidad de los sitios, mientras que las flechas de color rojo representan que los sitios no se encuentran disponibles por el anclaje de una molécula de indol.

## **CAPÍTULO VIII**

---

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

---

#### **8.1 CONCLUSIONES**

Para los catalizadores con mayor actividad fue observada un bajo grado de sulfuración, pero esto fue explicado por la exposición de sitios de tipo CoMo(W)S activos para la reacción de HS de DBT. Además de lo anterior, un cambio en la morfología fue evidenciado en los resultados de TEM al variar la relación W/Mo de los materiales.

Por otro lado, fue observada la formación de sitios con acidez débil cuando el W fue incorporado al sistema y una preferencia a la localización sobre el Ti contenido en la muestra pudo ser percibida.

Fue observada una dependencia sobre la cantidad y el tipo de especies soportadas cuando el W fue incorporado, mostrándose que los materiales CoMoW-0.25 y CoMoW-0.75 las bandas asignadas a especies de óxidos mixtos pudieron ser detectadas, mientras que en las muestras CoMoW-0.5 y CoMoW-1 fueron encontradas solo especies aisladas (Fig. 22). Esto provee evidencia de que la paridad de la relación W/Mo utilizado en el material afecta la miscibilidad de las especies de óxidos presentes. De esto mismo, en los experimentos de TPD de

amoníaco fue observada también una dependencia sobre la relación W/Mo con respecto a la variación de la distribución de la fuerza ácida de los materiales (ver resultados de TPD–NH<sub>3</sub>)(Fig. 23).

## 8.2 RECOMENDACIONES

Dentro de las recomendaciones que pueden sugerirse después de realizar el presente estudio se encuentran:

Se podría ampliar el estudio de los sitios activos mediante la utilización de técnicas de espectroscopia in situ, como FTIR con moléculas prueba (NO, CO, NH<sub>3</sub>).

Indagar de manera más profunda acerca del mecanismo de formación de las estructuras formadas (nano varillas) durante el proceso de síntesis del material, utilizando las técnicas de microscopía electrónica de transmisión empleando análisis químico y estructural más especializado.

Analizar las soluciones utilizadas durante la impregnación con el objeto de aclarar las especies o quelatos formados y relacionarlos a los resultados encontrados. Esto puede ser estudiado aplicando las técnicas de espectroscopía adecuada para deslindar la coordinación y las especies presentes, así como el ambiente en la solución.

Estudiar los sitios ácidos y su fuerza con el objeto de aclarar la tendencia encontrada entre la cantidad calculada de sitios de fuerza ácida y las propiedades catalíticas, tales como la actividad y selectividad de los materiales.

---

## FUENTES BIBLIOGRÁFICAS

---

### MEDIOS CONSULTADOS

1. Josef Cinibulk, P.J.K., Zdeněk Vit, and Miroslav Zdražil, *Magnesia-supported Mo, CoMo and NiMo sulfide catalysts prepared by nonaqueous impregnation: parallel HDS/HDN of thiophene and pyridine and TEM microstructure*. *Catalysis Letters* 2003. **89**: p. 147-152.
2. Adamski, G., et al., *Kinetic model of indole HDN over molybdenum carbide: influence of potassium on early and late denitrogenation pathways*. *Catalysis Today*, 2004. **90**(1-2): p. 115-119.
3. Prins, M.E.a.R., *Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine*. *Journal of Catalysis*, 2004. **221**: p. 11-19.
4. Marek Lewandowski, Z.S., *Simultaneous HDS and HDN over supported PtSn catalysts in comparison to commercial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. **79**: p. 313-322.
5. Prins, R., *Adv. Catal.*, 2001. **46**: p. 399.

6. Marina Egorova, R.P., *The role of Ni and Co promoters in the simultaneous HDS of dibenzothiophene and HDN of amines over Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Journal of Catalysis, 2006. **241**: p. 162–172.
7. M. Nagai, T.K., J. Catal. , 1983. **81**: p. 440.
8. Nagai, M., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. , 1985. **24**: p. 489.
9. V. La Vopa, C.N.S., Chem. Eng. Commun. , 1988. **70** p. 171.
10. U.S. Ozkan, S.G.N., L.P. Zhang, E. Moctezuma, Energy Fuels, 1994. **8**: p. 249.
11. M.P. Borque, A.L.-A., E. Olguín, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez, *Catalytic activities of Co(Ni)Mo/TiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in gasoil and thiophene HDS and pyridine HDN: effect of the TiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition*. Applied Catalysis A: General, 1999. **180**: p. 53-61.
12. C. Pophal, F.K., K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa, *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported sulfided molybdenum catalyst*. Catalysis Today, 1997. **39**: p. 21-32.
13. Weiqiang Huang, A.D., Zhen Zhao, Guofu Wan, Guiyuan Jiang, Tao Dou, Keng H. Chung, Jian Liu, *Ti-modified alumina supports prepared by sol-gel method used for deep HDS catalysts*. Catalysis Today, 2008. **131**: p. 314–321.

14. Sonja, E., *Hydrotreating Catalysts [Sección del libro] // Synthesis of Solid Catalysts*. 2009: WILEY-VCH.
15. Ishihara, A., et al., *Investigation of sulfur behavior on CoMo-based HDS catalysts supported on high surface area TiO<sub>2</sub> by <sup>35</sup>S radioisotope tracer method*. *Applied Catalysis A: General*, 2005. **292**: p. 50-60.
16. Suvanto, M., J. Rätty, and T. A. Pakkanen, *Catalytic activity of carbonyl precursor based W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in hydrodesulfurization of thiophene*. *Applied Catalysis A: General*, 1999. **181**(1): p. 189-199.
17. Flego, C., et al., *Mixed oxides as a support for new CoMo catalysts*. *Catalysis Today*, 2001. **65**(2-4): p. 265-270.
18. Nava, R., et al., *CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization*. *Catalysis Today*, 2007. **127**(1-4): p. 70-84.
19. Zepeda, T.A., *Comparison and performance of different sulphided Ti-loaded mesostructured silica-supported CoMo catalysts in deep HDS*. *Applied Catalysis A: General*, 2008. **347**(2): p. 148-161.
20. Saih, Y., et al., *Ultra deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over NiMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2005. **295**(1): p. 11-22.

21. Rana, M.S., et al., *Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts: An effect of TiO<sub>2</sub> incorporation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Catalysis Today, 2005. **109**(1–4): p. 61-68.
22. Ramírez, J., et al., *Analysis of the hydrotreatment of Maya heavy crude with NiMo catalysts supported on TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary oxides: Effect of the incorporation method of Ti*. Catalysis Today, 2005. **109**(1–4): p. 54-60.
23. Borque, M.P., et al., *Catalytic activities of Co(Ni)Mo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in gasoil and thiophene HDS and pyridine HDN: effect of the TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition*. Applied Catalysis A: General, 1999. **180**(1–2): p. 53-61.
24. Cruz-Perez, A.E., et al., *Ni and W interactions in the oxide and sulfide states on an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> support and their effects on dibenzothiophene hydrodesulfurization*. Catalysis Today, 2011. **172**(1): p. 203-208.
25. Escobar, J., et al., *Effect of Mo and Co loading in HDS catalysts supported on solvo-thermally treated ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides*. Catalysis Today, 2008. **133–135**: p. 282-291.
26. Barrera, M.C., et al., *Effect of solvo-thermal treatment temperature on the properties of sol-gel ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides as HDS catalyst supports*. Catalysis Today, 2006. **116**(4): p. 498-504.

27. Ulín, C.A., et al., *Mesoporous (ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary carriers as hydrodesulfurization catalysts support*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010. **71**(7): p. 1004-1012.
28. Barrera, M.C., et al., *Highly active MoS<sub>2</sub> on wide-pore ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides*. Catalysis Today, 2004. **98**(1-2): p. 131-139.
29. Escobar, J., et al., *Highly active sulfided CoMo catalysts supported on (ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary oxides*. Materials Chemistry and Physics, 2013. **143**(1): p. 213-222.
30. Pawelec, B., et al., *Influence of the acidity of nanostructured CoMo/P/Ti-HMS catalysts on the HDS of 4,6-DMDBT reaction pathways*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **80**(1-2): p. 1-14.
31. Zepeda, T.A., et al., *Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels on novel bifunctional CoMo/HMS catalysts modified with Ti*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **71**(3-4): p. 223-236.
32. Zepeda, T.A., et al., *Effect of Al and Ti content in HMS material on the catalytic activity of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in the HDS of DBT*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **111**(1-3): p. 157-170.

33. Zepeda, T.A., et al., *Synthesis and characterization of P-modified mesoporous CoMo/HMS–Ti catalysts*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. **111**(1–3): p. 493-506.
34. Huirache-Acuña, R., et al., *Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. **92**(1–2): p. 168-184.
35. Huirache-Acuña, R., et al., *Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni(Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. **125**: p. 473-485.
36. Amaya, S.L., et al., *Effect of the divalent metal and the activation temperature of NiMoW and CoMoW on the dibenzothiophene hydrodesulfurization reaction*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. **148–149**: p. 221-230.
37. Huirache-Acuña, R., et al., *Characterization and HDS performance of sulfided CoMoW catalysts supported on mesoporous Al-SBA-16 substrates*. *Fuel*, 2015. **149**: p. 149-161.
38. Cervantes-Gaxiola, M.E., et al., *Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an AlTiMg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene*. *Fuel*, 2013. **113**: p. 733-743.

39. Reddy, B.M., et al., *Characterization of MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts by XPS and other techniques*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000. **162**(1): p. 431-441.
40. Reddy, B.M., B. Chowdhury, and P.G. Smirniotis, *An XPS study of the dispersion of MoO<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides*. Applied Catalysis A: General, 2001. **211**(1): p. 19-30.
41. Li, G., et al., *Morphology and hydrodesulfurization activity of CoMo sulfide supported on amorphous ZrO<sub>2</sub> nanoparticles combined with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Applied Catalysis A: General, 2004. **273**(1-2): p. 233-238.
42. Breyse, M., et al., *Overview of support effects in hydrotreating catalysts*. Catalysis Today, 2003. **86**(1-4): p. 5-16.
43. Eijsbouts, S., *Hydrotreating Catalysts*, in *Synthesis of Solid Catalysts*. 2009, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 301-328.
44. Harriot, P., *Chemical Reactor Design*. 2003, New York: Marcel Dekker.
45. Skoog, D.A., F. James Holler y Stanley R. Crouch., *Principios de análisis instrumental*. Sexta ed. 2008, México: Cengage Learning Editores.
46. D. Bougeard, M.B., A. Cao, K. Gerwert, H. M. Heise, G. G. Hoffmann, B. Jordanov, W Kiefer, E.-H. Korte, H. Kuzmany, A. Leipertz, E. Lentz, J.

Liquier, A. Roseler, H. Schnockel, B. Schrader, H. W. Schrotter, M. Spiekermann, E. Taillandier, H. Willner, *Infrared and Raman Spectroscopy Methods and Applications*. 1995, New York, NY (USA): VCH Publishers. Inc.

47. Yuan, Q., et al., *Facile Synthesis for Ordered Mesoporous  $\gamma$ -Aluminas with High Thermal Stability*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(11): p. 3465-3472.
48. Morris, S.M., P.F. Fulvio, and M. Jaroniec, *Ordered Mesoporous Alumina-Supported Metal Oxides*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(45): p. 15210-15216.
49. Morris, S.M., J.A. Horton, and M. Jaroniec, *Soft-templating synthesis and properties of mesoporous alumina–titania*. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **128**(1–3): p. 180-186.
50. Dacquin, J.-P., et al., *An Efficient Route to Highly Organized, Tunable Macroporous–Mesoporous Alumina*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(36): p. 12896-12897.
51. Materna, K.L., S.M. Grant, and M. Jaroniec, *Poly(ethylene oxide)–Poly(butylene oxide)–Poly(ethylene oxide)-Templated Synthesis of Mesoporous Alumina: Effect of Triblock Copolymer and Acid Concentration*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(7): p. 3738-3744.

52. Guevara-Lara, A., R. Bacaud, and M. Vrinat, *Highly active NiMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity*. Applied Catalysis A: General, 2007. **328**(2): p. 99-108.
53. Gutiérrez-Alejandre, A., et al., *Characterization of alumina-titania mixed oxide supports: Part II: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based supports*. Microporous and Mesoporous Materials, 1998. **23**(5-6): p. 265-275.
54. Damyanova, S., A. Spojakina, and K. Jiratova, *Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1995. **125**(2): p. 257-269.
55. Gutiérrez-Alejandre, A., et al., *Activity of NiW catalysts supported on TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides: Effect of Ti incorporation method on the HDS of 4,6-DMDBT*. Catalysis Today, 2005. **107-108**: p. 879-884.
56. Gutiérrez-Alejandre, A., et al., *Characterization of alumina-titania mixed oxide supports I. TiO<sub>2</sub>-based supports*. Microporous Materials, 1997. **12**(1-3): p. 79-91.
57. Olguin, E., et al., *The use of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene*. Applied Catalysis A: General, 1997. **165**(1-2): p. 1-13.

58. Huang, W., et al., *Ti-modified alumina supports prepared by sol-gel method used for deep HDS catalysts*. *Catalysis Today*, 2008. **131**(1-4): p. 314-321.
59. A. Gutiérrez-Alejandre, M.G.-C., M. Trombetta, G. Busca, J. Ramírez, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998. **23**: p. 265-275.
60. A. Gutierrez-Alejandre, M.T.G.B.b., J. Ramirez, *Microporous Materials*, 1997. **12**: p. 79-91.
61. J. Ramirez, G.M., L. Cedeno, A. Gutierrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, *Catal. Today*, 2004. **98**: p. 19.
62. A. Scholz, B.S., A. Wokaun, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 1999. **138**: p. 249.
63. George D. Panagiotou, T.P.a., Kyriakos Bourikas, Christos Kordulis, Alexis Lycourghiotis, *J. of catal.*, 2009. **262**: p. 266-279.
64. Sawanta S. Mali, C.A.B., Popatrao N. Bhosale, Pramod S. Patil & Chang Kook Hong, *nature.com SCIENTIFIC REPORTS*, (4): p. 5451.
65. Hacksung Kim, K.M.K., Richard P. Van Duyne and, *Chem. Soc. Rev.*, 2010. **39**: p. 4820-4844.
66. *Miguel Henrique Boratto, Luis Vicente de Andrade, Scalvin*. *Ceramics International*, 2014. **40**: p. 3790.

67. T.A. Zepeda, B.P., J.L.G. Fierro, A. Olivas, S. Fuentes, T. Halachev, <Effect of Al and Ti content in HMS material on the catalytic activity of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in the HDS of DBT>. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. **111**: p. 157–170.
68. Huirache-Acuña, R., et al., *Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. **92**(1-2): p. 168-184.
69. Buvaneswari, G. and K. Valsalan, *Structural and diffuse reflectance study of  $Ca_{(1-x)}Co_{(x)}MO_4$  ( $M=W, Mo$ )*. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2014. **124**: p. 514-8.
70. Subrahmanyam, A. and A. Karuppasamy, *Optical and electrochromic properties of oxygen sputtered tungsten oxide ( $WO_3$ ) thin films*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007. **91**(4): p. 266-274.
71. Migas, D.B., et al., *Tungsten oxides. I. Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of  $WO_3$* . *Journal of Applied Physics*, 2010. **108**(9): p. 093713.
72. Sawanta S. Mali, C.A.B., Popatrao N. Bhosale, Pramod S. Patil & Chang Kook Hong, <From nanocorals to nanorods to nanoflowers nanoarchitecture for efficient dye-sensitized solar cells at relatively low film thickness: All Hydrothermal Process>. *SCIENTIFIC REPORTS*. **4**: p. 1-8.

73. Mestl, G., <In situ Raman spectroscopy — a valuable tool to understand operating catalysts>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000. **158**: p. 45–65.
74. Zhida Huang, W.B., Wilfried Sigle, Peter A. van Aken, Lorenz Kienle, Tonya Vitoya, Hartwig Modrow, Thorsten Ressler, *The modification of MoO<sub>3</sub> nanoparticles supported on mesoporous SBA-15: characterization using X-ray scattering, N<sub>2</sub> physisorption, transmission electron microscopy, high-angle annular darkfield technique, Raman and XAFS spectroscopy*. *J. Mater. Sci.*, 2008. **43**: p. 244–253.
75. Windom, B.C., W.G. Sawyer, and D.W. Hahn, <A Raman Spectroscopic Study of MoS<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>: Applications to Tribological Systems>. *Tribol Lett*, 2011. **42**: p. 301–310.
76. Sen, U.K. and S. Mitra, *Electrochemical activity of α-MoO<sub>3</sub> nano-belts as lithium-ion battery cathode*. *RSC Advances*, 2012. **2**(29): p. 11123.
77. Linares, C.F., et al., *Applications of CoMo/calcined quaternary hydrotalcites for hydrotreatment reactions*. *Fuel Processing Technology*, 2015. **132**: p. 105-110.
78. Zepeda, T.A., et al., *Effect of Ti on the catalytic properties of CoMo/Ti(x)-HMS catalysts in the reaction of hydrodesulfurization of 4-ethyl-6-methyl dibenzothiophene*. *Journal of Catalysis*, 2006. **242**(2): p. 254-269.

79. SRINIVASAN, G.M.T.K.K., <*Raman Spectroscopy of Monolayer-Type Catalysts: Supported Molybdenum Oxides*>. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. **40**(4): p. 451-570.
80. V. La Parola, G.D., C.R. Tewell, A.M. Venezia, <*Structural characterisation of silica supported CoMocatalysts by UV Raman spectroscopy, XPS and X-ray diffraction techniques*>. *Applied Catalysis A: General*, 2002. **235**: p. 171–180.
81. Boghosian, G.T.a.S., <*An operando Raman study of molecular structure and reactivity of molybdenum(VI) oxide supported on anatase for the oxidative dehydrogenation of ethane.pdf*>. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012. **14**: p. 2216–2228.
82. Herrera, J.E. and D.E. Resasco, *Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co–Mo interaction in the catalyst*. *Journal of Catalysis*, 2004. **221**(2): p. 354-364.
83. Xu, K., et al., *CoMoO<sub>4</sub>·0.9H<sub>2</sub>O nanorods grown on reduced graphene oxide as advanced electrochemical pseudocapacitor materials*. *RSC Advances*, 2014. **4**(65): p. 34307-34314.
84. Resasco, J.E.H.a.D.E., <*Role of Co-W Interaction in the Selective Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from CO Disproportionation*>. *J. Phys. Chem. B*, 2003. **107**: p. 3738-3746.

85. Guojun Shi, D.F., Jianyi Shen, <*Hydroisomerization of model FCC naphtha over sulfidedCo(Ni)–Mo(W)/MCM-41 catalysts*>. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. **120**: p. 339–345.
86. Nicosia, D. and R. Prins, *31P MAS NMR and Raman study of a Co(Zn)MoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalyst precursor containing triethylene glycol*. *Journal of Catalysis*, 2005. **234**(2): p. 414-420.
87. A. G. Souza Filho, J.M.F., V. N. Freire, A. P. Ayala, J. M. Sasaki, and F.E.A.M. P. T. C. Freire, J. F. Julião and U. U. Gomes, <*Phase transition inWO<sub>3</sub> microcrystals obtained by sintering process*>. *J. Raman Spectrosc.*, 2001. **32**: p. 695–699.
88. Lilia Kondrachova, B.P.H., Ganesh Vijayaraghavan, Ryan D. Williams, and Keith J. Stevenson, <*Cathodic Electrodeposition of Mixed Molybdenum Tungsten Oxidesfrom Peroxo-polymolybdotungstate Solutions*>. *Langmuir* 2006. **22**: p. 10490-10498.
89. Piero Porta, G.M., Ida Pettiti, Lia I. Botto and Horacio J. Thomas, <*Anderson phases as precursors of nickel–molybdenum–tungsten oxides*>. *J. Mater. Chem.*, 1997. **7**(2): p. 311–313.
90. Thongtem, S., S. Wannapop, and T. Thongtem, *Characterization of CoWO<sub>4</sub> nano-particles produced using the spray pyrolysis*. *Ceramics International*, 2009. **35**(5): p. 2087-2091.

91. González-Cortés, S.L., et al., *Relevance of the  $Co_{1-x}Ni_xWO_4$  wolframite-type mixed oxide compositions on the synthesis and catalytic properties of W-based carbides*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **238**(1-2): p. 127-134.
92. R. Huirache-Acuña, B.P., E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, J.L.G. Fierro, Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **92**: p. 168–184.
93. Michael A. Vuurman, D.J.S., Ad Oskam, Goutam Deo and Israel E. Wachs, <Combined Raman and IR study of  $MO_x-V_ZO_5/Al_2O_3$  ( $MO, = MoO_3, WO_3, NiO, CoO$ ) catalysts underdehydrated conditions>. J. Chem. SOC., Faraday Trans., 1996. **17**: p. 3259-3265.
94. J. A. Horsley, E.W., J. M. Brown, G. H. Via, and F. D. Hardcastle, <Structure of Surface Tungsten Oxide Species in the  $WO_3/Al_2O_3$  Supported Oxide System from X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy and Raman Spectroscopy>. J. Phys. Chem., 1987. **97**: p. 4014-4020.
95. Hanjing Tian, C.A.R., and Israel E. Wachs, <Molecular Structural Determination of Molybdena in Different Environments: Aqueous Solutions, Bulk Mixed Oxides, and Supported  $MoO_3$  Catalysts>. J. Phys. Chem. C, 2010. **114**: p. 14110–14120.

96. M.A. Cortes-Jácome, M.M., C. Angeles Chavez, L.F. Ramírez-Verduzco, E. López-Salinas, and J.A. Toledo-Antonio, *<WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts via Titania Nanotubes for the Oxidation of Dibenzothiophene>*. Chem. Mater., 2007. **19**: p. 6605–6614.
97. M. Dieterle, G.M., J. Jäger, Y. Uchida, H. Hibst, R. Schlögl, *<Mixed molybdenum oxide based partial oxidation catalyst 2. Combined X-ray diffraction, electron microscopy and Raman investigation of the phase stability of (MoVW)<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-type oxides>*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001. **174**: p. 169–185.
98. Mestl, G., *<In situ Raman spectroscopy for the characterization of MoVW mixed oxide catalysts>*. J. Raman Spectrosc., 2002. **33**: p. 333–347.
99. Ivanova, K.A.G.a.T., *<A Low-Temperature Atmospheric Pressure CVD Process for Growing Thin Films of MoO<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> for Electrochromic Device Applications>*. Chem. Vap. Deposition, 2006. **12**: p. 231–238.
100. Halawy, S.A., M.A. Mohamed, and G.C. Bond, *Characterization of unsupported molybdenum oxide—cobalt oxide catalysts*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1993. **58**(3): p. 237-245.
101. Clark, P., X. Wang, and S.T. Oyama, *Characterization of Silica-Supported Molybdenum and Tungsten Phosphide Hydroprocessing Catalysts by 31P*

- Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Journal of Catalysis, 2002. **207**(2): p. 256-265.
102. Clark, P.A. and S.T. Oyama, *Alumina-supported molybdenum phosphide hydroprocessing catalysts*. Journal of Catalysis, 2003. **218**(1): p. 78-87.
103. Shu, Y. and S.T. Oyama, *Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of carbon-supported transition metal phosphides*. Carbon, 2005. **43**(7): p. 1517-1532.
104. R. Nava, J.M., G. Alonso, C. Ornelas, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *<Influence of the preparation method on the activity of phosphate-containing CoMo/HMS catalysts in deep hydrodesulphurization>*. Applied Catalysis A: General, 2007. **321**: p. 58–70.
105. Pophal, C., et al., *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported sulfided molybdenum catalyst*. Catalysis Today, 1997. **39**(1–2): p. 21-32.
106. John F. Moulder, W.F.S., Peter E. Sobol and Kenneth D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, in *A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, J. Chastain, Editor. 1992, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, United States of America: United States of America.

107. Robey, S.W., M.A. Jaso, and G.S. Oehrlein, *A photoemission investigation of surface processes affecting the reactive ion etching of TiSi<sub>2</sub> in CF<sub>4</sub>*. Journal of Applied Physics, 1989. **65**(8): p. 2951.
108. Signoretto, M., et al., *Aerogel and xerogel WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> samples for fine chemicals production*. Microporous and Mesoporous Materials, 2013. **165**: p. 134-141.
109. Le, Z., et al., *Solution synthesis of the unsupported Ni–W sulfide hydrotreating catalysts*. Catalysis Today, 2008. **130**(1): p. 24-31.
110. Fiedor, J.N., et al., *Study of the reduction behavior of W/TiO<sub>2</sub> catalysts by XPS using curve fitting, deconvolution and factor analysis*. Surface and Interface Analysis, 1995. **23**(4): p. 204-212.
111. Alov, N.V., *<XPS study of MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> oxide surface modification by low-energy Ar<sup>+</sup> ion bombardment>*. Phys. Status Solidi C, 2015. **12**(3): p. 263–266.
112. R. Azimirad, P.K.a.A.Z.M., *<Synthesis of W<sub>17</sub>O<sub>47</sub> nanothick plates with preferred orientation and their photocatalytic activity>*. Surf. Interface Anal., 2011. **43**: p. 1397–1402.

113. E. Rodríguez-Castellón\*, A.J.-L., D. Eliche-Quesada, <*Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization*>. *Fuel*, 2008. **87**: p. 1195–1206.
114. Ding, S., et al., *One-Step High-Temperature Solvothermal Synthesis of TiO<sub>2</sub>/Sulfide Nanocomposite Spheres and Their Solar Visible-Light Applications*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012. **4**(1): p. 306-311.
115. Kinsinger, N.M., et al., *Nucleation and Crystal Growth of Nanocrystalline Anatase and Rutile Phase TiO<sub>2</sub> from a Water-Soluble Precursor*. *Crystal Growth & Design*, 2010. **10**(12): p. 5254-5261.
116. Liu, B. and E.S. Aydil, *Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells*. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. **131**(11): p. 3985-3990.
117. Joo, J., et al., *Large-Scale Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanorods via Nonhydrolytic Sol-Gel Ester Elimination Reaction and Their Application to Photocatalytic Inactivation of E. coli*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(32): p. 15297-15302.
118. Wang, D., et al., *Surface-Mediated Growth of Transparent, Oriented, and Well-Defined Nanocrystalline Anatase Titania Films*. *Journal of the American Chemical Society*, 2006. **128**(42): p. 13670-13671.

119. Nian, J.-N. and H. Teng, *Hydrothermal Synthesis of Single-Crystalline Anatase TiO<sub>2</sub> Nanorods with Nanotubes as the Precursor*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(9): p. 4193-4198.
120. Yang, H.G., et al., *Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Dominant {001} Facets*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(11): p. 4078-4083.
121. <*Hydrothermal Synthesis of Single-Crystalline Anatase TiO<sub>2</sub> Nanorods with Nanotubes as the Precursor* >.
122. Jun, Y.-w., et al., *Surfactant-Assisted Elimination of a High Energy Facet as a Means of Controlling the Shapes of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(51): p. 15981-15985.
123. Penn, R.L. and J.F. Banfield, *Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999. **63**(10): p. 1549-1557.
124. Banfield, J.F., et al., *Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products*. Science, 2000. **289**(5480): p. 751-4.

125. Barnard, A.S. and L.A. Curtiss, *Prediction of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Phase and Shape Transitions Controlled by Surface Chemistry*. Nano Letters, 2005. **5**(7): p. 1261-1266.
126. R. Huirache-Acuña, M.A.A., C. Ornelas, F. Paraguay-Delgado, R. Martínez-Sánchez, G. Alonso-Nuñez, <Ni(Co)-Mo-W sulphide unsupported HDS catalysts by ex situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates>. Applied Catalysis A: General, 2006. **308**: p. 134–142.
127. Y. Espinoza-Armenta, J.C.-R., F. Paraguay-Delgado, M. Del Valle, G. Alonso, S. Fuentes, R. Romero-Rivera, <CoMoW sulfide nanocatalysts for the HDS of DBT from novel ammonium and alkyltrimethylammonium-thiomolybdate-thiotungstate-cobaltate (II) precursors>. Applied Catalysis A: General, 2014. **486**: p. 62–68.
128. Reinhoudt, H.R., et al., *Characterization of the Active Phase in NiW/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Various Stages of Sulfidation with FTIR(NO) and XPS*. Journal of Catalysis, 2000. **196**(2): p. 315-329.
129. Topsøe, H., B. Clausen, and F. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, in *Catalysis*, J. Anderson and M. Boudart, Editors. 1996, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-269.

130. R. Huirache-Acuña, B.P., C.V. Loricier, E.M. Rivera-Muñoz, R. Nava, B. Torres, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. **125**: p. 473– 485.
  
131. T. A. Zepeda, B.P., A. Olivas and J. L. G. Fierro, <*Effect of stacking of MoS<sub>2</sub> slabs on catalytic performance of supported CoMo-catalysts in hydrodesulfurization of dibenzothiophene*>. *Materials Research Innovations*, 2007. **11**(1): p. 54-59.

## **ANEXOS**

---

### **ANEXO A**

---

#### **CONDICIONES DEL EQUIPO DE CROMATOGRAFÍA PARA EL ANÁLISIS DE MUESTRAS**

A continuación se muestran unas tablas donde se enlistan las condiciones a las cuales se encontraba programado cada parte del equipo para realizar los análisis de las muestras procedentes de la prueba de actividad.

<i>Inyección</i>		
Volumen de inyección	1 $\mu$ L	
	Pre inyección	Post inyección
Lavados solvente A	3	2
Lavados solvente B	2	2
Bombas simples	3	
Señal entrada (FID)	50 H <sub>2</sub> /0.004 min	
Señal salida (AIB)	50 H <sub>2</sub> /0.004 min	

Tabla A 1 condiciones de inyección del inyector automático.

<b>Entradas</b>		
Calentador		290°C
Presión		13.765 psi
Flujo total		155.5 mL/min
Flujo de purga		3 mL/min
Modo "Split"		activado
Relación de Split	60:1	150mL/min
"Gas saver"	20 mL/min	Después de 2 min

Tabla A 2 condiciones de entrada.

<b>Señal de entrada (FID)</b>	
Calentador	290°C
Flujo de H <sub>2</sub>	40 mL/min
Flujo de aire	385 mL/min
Flujo de N <sub>2</sub>	10 mL/min

<b>Horno</b>				
Tiempo de equilibrio				0 min
Temperatura máxima del horno				350°C
	Velocidad	Valor	Tiempo de retención	Tiempo de corrida
	(°C/min)	(°C)	(min)	(min)
Inicial	-	120	1	1
Rampa 1	3	140	0	7.6667
Rampa 2	20	230	0	12.167

<b>Columna</b>				
Flujo		2.5 mL/min	Inicial (0 min)	
Presión		13.765 psi		
Velocidad promedio		45.142 cm/s	N <sub>2</sub> @ 120°C horno	
Tiempo de retención		1.1076 min	Salida: presión ambiente	
			30mx320µmx0.25µm	
	Velocidad	Valor	Tiempo de retención	Tiempo de corrida
	(mL/min)	(mL/min)	(min)	(min)
Inicial	-	2.5	0	12.167

Tabla A 3 Condiciones de los componentes del equipo de cromatografía de gases utilizado en el estudio.

---

## ANEXO B

---

### DISEÑO DEL EXPERIMENTO

A continuación se describirá el diseño de los experimentos para evaluar las variables involucradas en el estudio.

TEMA:

Estudio del efecto del W en el catalizador  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  para hidrodesulfuración profunda en presencia de compuestos nitrogenados

En la Tabla B 1 se presentan las variables del sistema, así como su definición conceptual y operacional para su estudio.

Variable	Tipo de variable	Definición conceptual	Definición operacional
W	independiente	Es un elemento de metal de transición que se encuentra en el periodo 6 del grupo 6A en la tabla periódica.	Cantidad de W agregada en el material Ordinal Número $\frac{W}{Mo} = R_{\frac{W}{Mo}}$
Catalizador	independiente	Material	Cantidad de Titanio

CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>		catalizador que ha sido estudiado con el fin de retirar el azufre en los cortes del petróleo.	contenido en el soporte
			Ordinal
			Numero
			Por ciento en peso
			Habilidad del material para retirar el azufre de la molécula prueba (DBT) a ciertas condiciones de reacción
Hidrodesulfuración (HDS)	dependiente	Proceso de hidrotratamiento que en el cual se pretende retirar el azufre de compuestos azufrados presentes en los cortes del petróleo.	Ordinal
			Numero
			$r_{HDS}$ = <i>velocidad de HDS</i>
			Habilidad del material para retirar el azufre de la molécula prueba (DBT) a en presencia de indol a ciertas condiciones de reacción
Hidrodesulfuración en presencia de compuestos nitrogenados (HDN)	dependiente	Proceso de hidrotratamiento que en el cual se pretende retirar el azufre de compuestos azufrados presentes en presencia de compuestos que contienen nitrógeno presentes en los cortes del petróleo.	Ordinal
			Numero
Competencia			Factor de inhibición
			$F_{inhib} = \frac{r_{HDS} - r_{HDN}}{r_{HDS}}$

Tabla B 1 Variables del estudio y sus características.

Para el análisis de las variables del estudio se propone lo siguiente:

$$\text{Cantidad de } W = \frac{W}{M_o} = \text{variable independiente} = X_1$$

$$\begin{aligned} \text{Catalizador } CoMo/Al_2O_3 - TiO_2 &= \text{cantidad de Ti en el soporte} \\ &= \text{variable independiente} = X_2 \end{aligned}$$

$$HDS = \text{variable dependiente} = Y_1$$

$$Comp_{HDS}^{HDN} = \text{variable dependiente} = Y_2$$

Entonces podemos construir dos ecuaciones de la siguiente manera:

$$Y_1 = aX_1 + bX_2$$

$$Y_2 = cX_1 + dX_2$$

Lo que es equivalente a:

$$HDS = a \frac{W}{M_o} + bTi$$

$$Comp_{HDS}^{HDN} = c \frac{W}{M_o} + dTi$$

Con el fin de simplificar el sistema anterior podemos buscar un valor óptimo de la variable Ti que se pueda dejar constante para sí obtener:

$$HDS = a \frac{W}{M_o} + bTi$$

Como se elige un valor de Ti y se mantiene constante;  $Ti = cte. =$

$$bTi = cte. = h$$

Sustituyendo esto, nos queda que:

$$HDS = a \frac{W}{M_o} + h$$

Ahora de manera similar para la variable  $Comp_{HDS}^{HDN}$  tenemos:

$$dT_i = cte. = g$$

Y obtenemos:

$$Comp_{HDS}^{HDN} = c \frac{W}{M_o} + g$$

Obtuvimos dos ecuaciones de modelo lineal donde la variable independiente es la cantidad de W, por lo que podemos analizar de manera más sencilla el efecto del W en el sistema propuesto.

$$HDS = a \frac{W}{M_o} + h$$

$$Comp_{HDS}^{HDN} = c \frac{W}{M_o} + g$$

Para evaluar el efecto de la incorporación del W en el sistema, tendremos que evaluar el comportamiento a varias cantidades de W para sí encontrar el grado de afectación hacia las variables HDS y  $Comp_{HDS}^{HDN}$ .

El grado de afectación de la variable independiente (cantidad de W) los proporcionará los coeficientes a y c, para HDS y  $Comp_{HDS}^{HDN}$ , respectivamente. Estos coeficientes tienen la forma:

$$a = \frac{dHDS}{d\frac{W}{Mo}} \text{ y } c = \frac{dComp_{HDS}^{HDN}}{d\frac{W}{Mo}}$$

El comportamiento de estos coeficientes<sup>1</sup> puede ser definido eligiendo varias cantidades de W que se incorpore al catalizador elegido y evaluándolo en reacciones de HDS y  $Comp_{HDS}^{HDN}$ .

Una vez planteado el análisis del sistema, procederemos a diseñar la manera de evaluación de las variables según los recursos disponibles.

Tomando en cuenta lo analizado anteriormente, primeramente se analizarán los catalizadores tipo  $CoMo/Al_2O_3-TiO_2$  con el objeto de dejar constante cierta cantidad de Ti contenida en el soporte; esto, porque en el sistema de estudio la cantidad de Co permanecerá constante y la cantidad de Mo se encuentra

---

<sup>1</sup> Es importante mencionar que los coeficientes de comportamiento pueden estar relacionados con otras variables, las cuales pueden ser útiles para explicar el sistema de manera más profunda el comportamiento del sistema.

directamente relacionada con la cantidad de W introducida en el material, mediante la relación W/Mo.

Para realizar la tarea anterior, se probarán materiales con diferentes cantidades de titanio en el soporte y la muestra que refleje mejores propiedades catalíticas a HDS de DBT discriminará del sistema a aquellas que tengan valores de titanio diferentes a este. En este punto se propone evaluar soportes con 4, 8 y 12% en peso de Ti.

Una vez obtenida la cantidad de titanio en el soporte óptimo, se evaluará el efecto de la incorporación del tungsteno en el sistema, variando la cantidad de W agregado n los materiales y probándolos en la reacción de HDS de DBT y en competencia de HDS-HDN de DBT-indol.

Lo anterior se logrará variando la relación mol de W/Mo contenido en los materiales de 0.25, 0.5, 0.75 y 1.

En este punto se obtendrá:

$$HDS = a \frac{W}{Mo} + h$$

$$Comp_{HDS}^{HDN} = c \frac{W}{Mo} + g$$

Donde:

$$a = \frac{dHDS}{d\frac{W}{Mo}}$$

$$c = \frac{dComp_{HDS}^{HDN}}{d\frac{W}{Mo}}$$

Lo cual permitirá evaluar adecuadamente el sistema.

		PASO 1		PASO 2		
Soporte		CoMo	W/Mo			
			0.25	0.5	0.75	1
MUESTRA	Ti (% peso)	HDS	HDS	HDS	HDS	HDS
B1	0.00%					
B2	4.00%					
B3	8.00%					
B4	12.00%					

Tabla B 2 Sistema de muestras según las variables manejadas.

En resumen los pasos a seguir serán:

**Paso 1.-** Evaluar los catalizadores CoMo con los diferentes soportes (variación de contenido de Ti) y elegir uno para así discriminar el soporte que se utilizará.

**Paso 2.-** Variar la cantidad de W incorporado en el catalizador elegido y evaluarlos en la reacción elegida.

En total se probarían 4 muestras para elegir el soporte (discriminar cantidad adecuada de Ti), y otras 4 para evaluar las cuatro relaciones W/Mo propuestas, por lo que el estudio requerirá de 8 muestras en total para lograr el estudio de la variable W.

Una vez evaluados los catalizadores con diferente contenido de W, se procederá a evaluar su actividad en presencia de compuestos nitrogenados (indol), lo cual se pretende discriminar aquellos catalizadores que expongan una mayor actividad hacia HDS, serán los que se someterán a este último paso.

---

## ANEXO C

---

### CÁLCULO DE CANTIDAD DE PRECURSORES DE ALUMINIO Y TITANIO PARA LA SÍNTESIS DEL MATERIAL

Para el porcentaje mol de Ti en la muestra, se calculó mediante la siguiente expresión matemática:

$$\frac{n_{Ti}}{n_{Ti} + n_{Al}} \times 100 = \% n_{Ti}$$

De la manera similar para % masa de Ti tenemos la expresión:

$$\frac{m_{Ti}}{m_{Ti} + m_{Al}} \times 100 = \% m_{Ti}$$

Como podemos relacionar la masa con el número de moles mediante la expresión:

$$m_i = n_i PM_i$$

Donde:

$m_i$  = masa de la especie i.

$n_i$  = número de moles de la especie i.

$PM_i$  = Peso molecular de la especie i.

De manera que al sustituir la ecuación 3 en la ecuación 2, obtenemos:

$$\frac{n_{Ti}PM_{Ti}}{n_{Ti}PM_{Ti} + n_{Al}PM_{Al}} \times 100 = \% m_{Ti}$$

Reacomodando y reescribiendo la expresión, tenemos:

$$\frac{1}{\frac{n_{Ti}PM_{Ti} + n_{Al}PM_{Al}}{n_{Ti}PM_{Ti}}} \times 100 = \% m_{Ti}$$

$$\frac{1}{\frac{n_{Ti}PM_{Ti}}{n_{Ti}PM_{Ti}} + \frac{n_{Al}PM_{Al}}{n_{Ti}PM_{Ti}}} \times 100 = \% m_{Ti}$$

$$\frac{1}{1 + \frac{n_{Al}PM_{Al}}{n_{Ti}PM_{Ti}}} \times 100 = \% m_{Ti}$$

Multiplicando la expresión anterior por  $\left(1 + \frac{n_{Al}PM_{Al}}{n_{Ti}PM_{Ti}}\right)$ , obtenemos:

$$100 = \% m_{Ti} \left(1 + \frac{n_{Al}PM_{Al}}{n_{Ti}PM_{Ti}}\right)$$

$$100 = \% m_{Ti} + \left(\% m_{Ti} \times \frac{n_{Al}PM_{Al}}{n_{Ti}PM_{Ti}}\right)$$

Dividiendo la ecuación anterior entre  $\% m_{Ti}$ , tenemos que:

$$\frac{100}{\% m_{Ti}} = 1 + \left(\frac{n_{Al}PM_{Al}}{n_{Ti}PM_{Ti}}\right)$$

Reescribiendo la expresión, nos queda:

$$\frac{100}{\% m_{Ti}} - 1 = \left( \frac{n_{Al} PM_{Al}}{n_{Ti} PM_{Ti}} \right)$$

Multiplicando por  $\frac{PM_{Ti}}{PM_{Al}}$ , se obtiene:

$$\left( \frac{100}{\% m_{Ti}} - 1 \right) \frac{PM_{Ti}}{PM_{Al}} = \left( \frac{n_{Al}}{n_{Ti}} \right)$$

Ahora bien, sabemos que:

$$n_{Ti} + n_{Al} = n_T$$

Donde  $n_T$  denota el número totales de moles de metal en la muestra.

De lo anterior podemos decir que:

$$n_{Al} = n_T - n_{Ti}$$

Por lo que al sustituir la expresión anterior en la ecuación XX, obtenemos:

$$\left( \frac{100}{\% m_{Ti}} - 1 \right) \frac{PM_{Ti}}{PM_{Al}} = \left( \frac{n_T - n_{Ti}}{n_{Ti}} \right)$$

Reescribiendo la expresión, tenemos que:

$$\left( \frac{100}{\% m_{Ti}} - 1 \right) \frac{PM_{Ti}}{PM_{Al}} = \left( \frac{n_T - n_{Ti}}{n_{Ti}} \right) = \frac{n_T}{n_{Ti}} - \frac{n_{Ti}}{n_{Ti}} = \frac{n_T}{n_{Ti}} - 1$$

Sumando 1 a toda la ecuación anterior, nos da:

$$\left[ \left( \frac{100}{\% m_{Ti}} - 1 \right) \frac{PM_{Ti}}{PM_{Al}} \right] + 1 = \frac{n_T}{n_{Ti}}$$

De manera que obtenemos al final una expresión matemática que nos relaciona el número de moles de Ti ( $n_{Ti}$ ) con el porcentaje en masa ( $\% m_{Ti}$ ) que se desea contenga la muestra, teniendo como dato el número total de moles contenido en la muestra ( $n_T$ ), dato que es proporcionado en las cantidades necesarias de los precursores de aluminio y titanio en la síntesis:

$$n_{Ti} = \frac{n_T}{\left[ \left( \frac{100}{\% m_{Ti}} - 1 \right) \frac{PM_{Ti}}{PM_{Al}} \right] + 1}$$

Una vez calculado el número de moles necesarios para obtener cierta composición en porcentaje de masa, se calcula la cantidad de reactivo precursor del elemento deseado para la síntesis.

### **EJEMPLO DE CÁLCULO**

Tenemos que para la síntesis de una alúmina se especifica que se deben de agregar 0.01 mol de isopropóxido de aluminio al 98 % de pureza. Si se desea sintetizar una Alúmina-Titania que contenga el 4 %Peso. de titania y se cuenta con iso-propóxido de Aluminio e isopropóxido de Titanio como precursores de alúmina y titania, respectivamente. ¿Qué cantidades de cada precursor debo de utilizar en la síntesis para obtener el material deseado?

Datos adicionales:

<b>Reactivo</b>	<b>Peso</b>	<b>Densidad</b>	<b>Pureza (Pu) %</b>
	<b>Molecular</b> $\left[\frac{g}{gmol}\right]$	$\frac{g}{ml}$	
<i>Isopropóxido de aluminio</i>	340.32		98
<i>Isopropóxido de Titanio</i>	284.22	0.96	97

Tabla C 1 Información de reactivos que se utilizan como precursores de los metales involucrados en la síntesis de los materiales.

<b>Elemento</b>	<b>Peso</b>
	<b>Molecular</b> $\left[\frac{g}{gmol}\right]$
<i>Aluminio</i>	26.9815
<i>Titanio</i>	47.867

Tabla C 2 Pesos Molecular de los elemento involucrados en el cálculo.

### **SOLUCIÓN:**

Primeramente se procede a identificar los datos y relacionarlos con los conceptos ya conocidos y las expresiones matemáticas disponibles.

Se especifica que se deben de agregar 0.01 mol de isopropóxido de aluminio al 98%, por lo que podemos decir que:

$$n_{Al} = n_T$$

$$= 0.01 \text{ mol de Isopropóxido de aluminio al } 98\% \frac{0.98 \text{ mol de Al}}{1 \text{ mol Isopropóxido de aluminio al } 98\%}$$

Por otro lado nos pide que contenga un 4% en peso de Titanio, por lo que tenemos otro criterio y es otro dato:

$$\% m_{Ti} = 4$$

Ahora bien, conocemos los pesos moleculares del Aluminio y Titanio, por lo que:

$$PM_{Ti} = 47.867 \frac{g}{gmol}$$

$$PM_{Al} = 26.9815 \frac{g}{gmol}$$

Si observamos las expresiones que anteriormente definimos, podemos percatarnos que existe una expresión para el cálculo del número de moles de Ti mediante los datos que tenemos hasta el momento, de manera que sustituyendo los valores anteriores en la siguiente expresión:

$$n_{Ti} = \frac{n_T}{\left[ \left( \frac{100}{\% m_{Ti}} - 1 \right) \frac{PM_{Ti}}{PM_{Al}} \right] + 1}$$

Obtenemos:

$$n_{Ti} = \frac{0.01 \text{ gmol}}{\left[ \left( \frac{100}{3} - 1 \right) \frac{47.867 \frac{g}{gmol}}{26.9815 \frac{g}{gmol}} \right] + 1} = \mathbf{0.000224886 \text{ gmol}}$$

Ahora bien, para calcular la cantidad de precursor de Ti (de Isopropóxido de Ti al 97%), tenemos que:

$$P_{\text{isopropóxido-Ti}} = \frac{PM_{\text{isopropóxido-Ti}} \times n_{Ti}}{Pu_{\text{isopropóxido-Ti}}} = \frac{284.22 \frac{g}{gmol} \times 0.000224886 gmol}{0.97}$$

$$P_{\text{isopropóxido-Ti}} = \mathbf{0.0659 g}$$

De la misma forma para el precursor de Aluminio tenemos:

$$n_T = n_{Ti} + n_{Al} = 0.98 mol$$

Por lo que:

$$n_{Al} = n_T - n_{Ti} = 0.98 gmol - 0.000224886 gmol$$

$$n_{Al} = \mathbf{0.009575 gmol}$$

Sustituyendo este valor en:

$$P_{\text{Isopropóxido de Al}} = \frac{PM_{\text{Isopropóxido de Al}} \times n_{Al}}{Pu_{\text{Isopropóxido de Al}}} = \frac{340.32 \frac{g}{gmol} \times 0.009575 gmol}{0.98}$$

$$P_{\text{Isopropóxido de Al}} = \mathbf{1.9955 g}$$

Como el isopropóxido de Ti viene en forma líquida y contamos con su densidad, podemos calcular el volumen que debemos añadir a la mezcla de síntesis, utilizando la definición de densidad que se expresa de la siguiente manera:

$$\delta_i = \frac{m_i}{v_i}$$

Donde:

$\delta_i$  = es densidad de la sustancia

$m_i$  = masa de la sustancia

$v_i$  = volumen de la sustancia

De tal forma que:

$$\delta_{\text{isopropóxido de Ti}} = \frac{m_{\text{isopropóxido de Ti}}}{V_{\text{isopropóxido de Ti}}} = 0.96 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

Despejamos  $V_{\text{butóxido de Ti}}$  y sustituimos el valor de la masa necesaria del reactivo antes calculada:

$$V_{\text{isopropóxido de Ti}} = \frac{m_{\text{isopropóxido de Ti}}}{\delta_{\text{isopropóxido de Ti}}} = \frac{0.0659 \text{ g}}{0.96 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = \mathbf{0.0686 \text{ ml}}$$

Así pues, debemos de agregar 0.0686 ml de isopropóxido de Ti, para alcanzar la composición deseada.

**Nota 1:** el % masa es igual al % Peso en este caso. Para comprobar esto, tomaremos la ecuación:

$$\% P_{Ti} = \frac{P_{Ti}}{P_{Ti} + P_{Al}} \times 100$$

Sabemos que:

$$P = mg$$

Sustituyendo esta definición en la ecuación de % P, tenemos que:

$$\% P_{Ti} = \frac{m_{Ti}g}{m_{Ti}g + m_{Al}g} \times 100$$

Sacamos g como factor común y obtenemos lo siguiente:

$$\% P_{Ti} = \frac{m_{Ti}g}{g(m_{Ti} + m_{Al})} \times 100 = \frac{m_{Ti}}{m_{Ti} + m_{Al}} \times 100 = \% m_{Ti}$$

Por lo tanto:

$$\% P_{Ti} = \% m_{Ti} = \frac{m_{Ti}}{m_{Ti} + m_{Al}} \times 100$$

**Nota 2:** en el cálculo de las cantidades de precursor necesarias para la síntesis del material, se manejó que:

$$n_{Al} = n_{\text{isopropóxido de Al}}$$

$$n_{Ti} = n_{\text{isopropóxido-Ti}}$$

Por la razón de que cada mol de precursor, ya fuese, isopropóxido de aluminio o isopropóxido de titanio, aporta un mol de aluminio y de titanio, respectivamente.

Esto es:

$$P_{\text{isopropóxido-Ti}} = \frac{PM_{\text{isopropóxido-Ti}} \times n_{\text{Ti}} \frac{1 \text{ gmol isopropóxido de Ti}}{1 \text{ gmol de Ti}}}{Pu_{\text{isopropóxido-Ti}}}$$

En dado caso de que lo anterior no hubiera sido de esta manera, la ecuación para calcular la cantidad de precursor quedaría de la siguiente manera:

$$P_{\text{precursor}} = \frac{PM_{\text{precursor}} \times n_i \frac{n_{\text{precursor}}}{n_i \text{ en el precursor}}}{Pu_{\text{precursor}}}$$

Donde:

$P_{\text{precursor}}$  = peso del precursor.

$PM_{\text{precursor}}$  = peso molecular del precursor.

$n_i$  = Numero de moles de la especie i.

$n_i \text{ en el precursor}$  = Numero de moles de la especie i contenidas en el precursor.

$n_{\text{precursor}}$  = Numero de moles del precursor.

En la Tabla C 3 se resume las cantidades necesarias para realizar la síntesis de los materiales según la composición deseada:

Reactivo	% wt. TiO <sub>2</sub>			
	0 %	4 %	8 %	12 %
Isopropóxido de aluminio (98%) [g]	2.0424	1.9955	1.9470	1.8966
Isopropóxido de titanio (97%) [mL]	-	0.0686	0.1398	0.2135
H(NO <sub>3</sub> ) (67%) [mL]	1.6	1.6	1.6	1.6
Etanol (99.99 %) [mL]	20	20	20	20
P123 [g]	1	1	1	1

Tabla C 3 Cantidades de reactivos necesarias para realizar la síntesis de los materiales según la composición deseada.

---

## ANEXO D

---

### CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE CO MO Y W EN LA SOLUCIÓN DE IMPREGNACIÓN

Los metales a soportar serán Co, Mo y W, y la cantidad impregnada de estos, se basará respetando las siguientes condiciones:

- La relación mol  $\frac{Co}{Co+W+Mo}$  debe permanecer constante a un valor de 0.3.
- La relación peso del Co con respecto a los demás componentes debe mantenerse alrededor de 0.03, equivalente al 3% en peso.
- La cantidad molar de W+Mo debe permanecer constante.
- La relación W/Mo será de 0.25, 0.5, 0.75 y 1.

Primeramente, por definición tenemos que para % masa de un componente “i” la expresión:

$$\frac{m_i}{\sum_{j=1}^n m_j} \times 100 = \% m_i$$

Donde:

$\sum_{j=1}^n m_j = m_T$  representa la suma de las masas de todos los componentes en el sistema, es decir, expresa la masa total.

$m_i$  refiere a la masa del componente "i".

$\% m_i$  es el porcentaje en masa del componente "i".

De tal manera que si hacemos:

$$\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\sum_{j=1}^n m_j} \times 100 = 100\%$$

Lo anterior solo nos recuerda la conservación de la masa, donde si sumamos todas las fracciones masa del sistema obtenemos la fracción total del sistema, en este caso el 100% por estar calculando porcentajes.

Tomando en cuenta lo anterior, tenemos que los porcentos en peso de los componentes deseados en el sistema pueden ser representados de la siguiente manera:

- La relación peso del Co con respecto a los demás componentes debe mantenerse alrededor de 0.03, equivalente al 3% en peso:

$$\frac{m_{Co}}{m_{Co} + m_{Mo} + m_W + m_{Sop}} \times 100 = \% m_{Co} = 3\%$$

Donde:

$m_{Co}$  es la masa del Co.

$m_{Mo}$  es la masa del molibdeno.

$m_W$  es la masa del W.

$m_{Sop}$  es la masa del soporte.

Así pues:

- La cantidad molar de W+Mo debe permanecer constante, de manera que:

$$n_W + n_{Mo} = n_{Tcte}$$

De la misma manera tenemos que:

- La relación W/Mo será de 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1.

Sabiendo que  $\frac{n_W}{n_{Mo}} = 0$ ;  $\frac{n_W}{n_{Mo}} = 0.25$ ;  $\frac{n_W}{n_{Mo}} = 0.5$ ;  $\frac{n_W}{n_{Mo}} = 0.75$ ;  $\frac{n_W}{n_{Mo}} = 1$

Donde:

$n_W$  se refiere al número de moles de W.

$n_{Mo}$  se refiere al número de moles de Mo.

**NOTA:** hay que recordar que en el caso actual % masa puede ser manejado indistintamente como % peso (revisar ANEXO C).

- La relación mol  $\frac{Co}{Co+W+Mo}$  debe permanecer constante a un valor de 0.3.

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

Una vez definido de manera explícita el problema, se procede a resolver el sistema para obtener los datos requeridos.

Sabemos pues que deben de cumplirse:

$$\frac{m_W + m_{Mo}}{m_{Co} + m_{Mo} + m_W + m_{Sop}} \times 100 = \% m_{W+Mo}$$

$$\frac{m_{Co} + m_W + m_{Mo}}{m_{Co} + m_{Mo} + m_W + m_{Sop}} \times 100 = \% m_{Co+W+Mo}$$

$$\frac{m_{Co}}{m_{Co} + m_{Mo} + m_W + m_{Sop}} \times 100 = \% m_{Co}$$

Si observamos las tres ecuaciones anteriores podremos darnos cuenta de que la tercera es resultante de la resta de las otras dos, por lo que las ecuaciones que debemos de resolver son las dos primeras, ya que estas representan el problema planteado.

Ahora bien, tomando en cuenta que  $\frac{Co}{Co+W+Mo}$ :

$$\frac{n_{Co}}{n_{Co} + n_{Mo} + n_W} = R \frac{mol_{Co}}{Co+Mo+W}$$

Como:

$$\frac{n_W}{n_{Mo}} = R \frac{mol}{Mo}$$

$$n_W = R \frac{mol}{Mo} n_{Mo}$$

Sustituyendo lo anterior:

$$\frac{n_{Co}}{n_{Co} + n_{Mo} + n_W} = R \frac{mol_{Co}}{Co+Mo+W} = \frac{n_{Co}}{n_{Co} + n_{Mo} + R \frac{mol}{Mo} n_{Mo}} = \frac{n_{Co}}{n_{Co} + n_{Mo} \left( R \frac{mol}{Mo} + 1 \right)}$$

Podemos reescribir la expresión anterior como sigue:

$$\frac{n_{Co}}{n_{Co} + n_{Mo} \left( R \frac{mol}{Mo} + 1 \right)} = \frac{1}{1 + \frac{n_{Mo}}{n_{Co}} \left( R \frac{mol}{Mo} + 1 \right)} = R \frac{mol_{Co}}{Co+Mo+W}$$

Despejamos  $n_{Co}$  de la ecuación anterior y tenemos que:

$$n_{Co} = \frac{R \frac{mol_{Co}}{Co+Mo+W} \left( R \frac{mol}{Mo} + 1 \right)}{\left( 1 - R \frac{mol_{Co}}{Co+Mo+W} \right)} n_{Mo}$$

Tomando en cuenta que:

$$\frac{m_i}{n_i} = PM_i$$

$$n_{Co} = \frac{m_{Co}}{PM_{Co}} \text{ y } n_{Mo} = \frac{m_{Mo}}{PM_{Mo}}$$

Así pues, tenemos entonces que:

$$n_{Co} = \frac{R_{Co}^{mol} \left( \frac{R_W^{mol}}{Mo} + 1 \right)}{\left( 1 - R_{Co}^{mol} \right)} n_{Mo} = \frac{m_{Co}}{PM_{Co}} = \frac{R_{Co}^{mol} \left( \frac{R_W^{mol}}{Mo} + 1 \right) m_{Mo}}{\left( 1 - R_{Co}^{mol} \right) PM_{Mo}}$$

De aquí encontramos que:

$$m_{Co} = \frac{PM_{Co}}{PM_{Mo}} \left[ \frac{R_{Co}^{mol} \left( \frac{R_W^{mol}}{Mo} + 1 \right)}{\left( 1 - R_{Co}^{mol} \right)} \right] m_{Mo}$$

Ahora bien, tenemos que cumplir las siguientes condiciones:

$$\frac{m_W + m_{Mo}}{m_{Co} + m_{Mo} + m_W + m_{Sop}} \times 100 = \% m_{W+Mo}$$

$$\frac{m_{Co} + m_W + m_{Mo}}{m_{Co} + m_{Mo} + m_W + m_{Sop}} \times 100 = \% m_{Co+W+Mo}$$

$$\frac{m_{Co}}{m_{Co} + m_{Mo} + m_W + m_{Sop}} \times 100 = \% m_{Co}$$

$$\frac{\frac{m_{Co}+m_W+m_{Mo}}{m_{Co}+m_{Mo}+m_W+m_{Sop}} \times 100}{\frac{m_W+m_{Mo}}{m_{Co}+m_{Mo}+m_W+m_{Sop}} \times 100} = \frac{\% m_{Co+W+Mo}}{\% m_{W+Mo}} = \frac{m_{Co} + m_W + m_{Mo}}{m_W + m_{Mo}}$$

Tenemos que:

$$m_W = \left( \frac{PM_W}{PM_{Mo}} R_{\frac{W}{Mo}}^{mol} \right) m_{Mo}$$

$$m_{Co} = \frac{PM_{Co}}{PM_{Mo}} \left[ \frac{\left( R_{\frac{W}{Mo}}^{mol} + 1 \right) R_{\frac{Co}{Co+Mo+W}}^{mol}}{\left( 1 - R_{\frac{Co}{Co+Mo+W}}^{mol} \right)} \right] m_{Mo}$$

Sustituyendo lo anterior en:

$$\frac{m_{Co} + m_W + m_{Mo}}{m_{Co} + m_{Mo} + m_W + m_{Sop}} \times 100 = \% m_{Co+W+Mo}$$

$$m_W = \left( \frac{PM_W}{PM_{Mo}} R_{\frac{W}{Mo}}^{mol} \right) m_{Mo}$$

$$m_{Co} = \frac{PM_{Co}}{PM_{Mo}} \left[ \frac{\left( R_{\frac{W}{Mo}}^{mol} + 1 \right) R_{\frac{Co}{Co+Mo+W}}^{mol}}{\left( 1 - R_{\frac{Co}{Co+Mo+W}}^{mol} \right)} \right] m_{Mo}$$

$$m_{Mo} = \frac{\frac{\% m_{Co+W+Mo}}{100} m_{Sop}}{\left\{ \frac{PM_{Co}}{PM_{Mo}} \left[ \frac{\left( R_{\frac{W}{Mo}}^{mol} + 1 \right) R_{\frac{Co}{Co+Mo+W}}^{mol}}{\left( 1 - R_{\frac{Co}{Co+Mo+W}}^{mol} \right)} \right] + \left[ \left( \frac{PM_W}{PM_{Mo}} R_{\frac{W}{Mo}}^{mol} \right) + 1 \right] \right\} \left( 1 - \frac{\% m_{Co+W+Mo}}{100} \right)}$$

Obtenemos una expresión con la que podemos calcular la masa de Mo de acuerdo a la cantidad de soporte y las relaciones molares W/Mo, así como, la relación Co/(Co+W+Mo).

Ahora bien, como el número de moles totales (Mo+W) no debe variar, es decir, debe permanecer constante, por lo que se toma en cuenta la cantidad de moles de Molibdeno contenida en el material inicial (solo con Co y Mo) para realizar los cálculos para los materiales que contendrán Tungsteno, de manera que tenemos:

$$n_{Mo} = \frac{m_{Mo}}{PM_{Mo}} = \frac{\left( \frac{\% m_{Co+W+Mo} m_{Sop}}{100} \right)}{PM_{Mo}} \left( \frac{PM_{Co}}{PM_{Mo}} \left[ \frac{\left( \frac{R_{W}^{mol} + 1}{\frac{Mo}{Co+Mo+W}} \right) R_{Co}^{mol}}{\left( 1 - R_{Co}^{mol} \right)} \right] + \left[ \left( \frac{PM_{W}}{PM_{Mo}} R_{W}^{mol} \right) + 1 \right] \right) \left( 1 - \frac{\% m_{Co+W+Mo}}{100} \right)$$

$$n_{Co} = \frac{R_{Co}^{mol}}{Co+Mo+W} \left( \frac{R_{W}^{mol} + 1}{\frac{Mo}{Co+Mo+W}} \right) n_{Mo}$$

$$\left( 1 - R_{Co}^{mol} \right)$$

Para el caso del material bimetálico:

$$n_W + n_{Mo} = n_{Tcte}$$

$$n_W = 0$$

$$n_{Mo} = n_{Tcte}$$

Para el material trimetálico, sabemos que:

$$n_W = R_{\frac{W}{Mo}}^{\text{mol}} n_{Mo}$$

$$n_W + n_{Mo} = n_{T_{cte}}$$

Por lo que:

$$\frac{n_W}{R_{\frac{W}{Mo}}^{\text{mol}}} = n_{Mo}$$

$$n_W + \frac{n_W}{R_{\frac{W}{Mo}}^{\text{mol}}} = n_{T_{cte}}$$

$$n_W \left( 1 + \frac{1}{R_{\frac{W}{Mo}}^{\text{mol}}} \right) = n_{T_{cte}}$$

$$n_W = \frac{n_{T_{cte}}}{\left( 1 + \frac{1}{R_{\frac{W}{Mo}}^{\text{mol}}} \right)}$$

Ya obtuvimos las expresiones matemáticas necesarias para calcular las cantidades de Mo, W y Co, según la relación W/Mo, Co/(Co+Mo+W) y la cantidad de soporte a impregnar.

## EJEMPLO DE CÁLCULO

Se pretende impregnar un material con Co y Mo mediante el método de Co-impregnación húmeda incipiente o de llenado de poro. Se desea que el material

impregnado contenga una carga metálica total del 17% en peso y cumpla con una relación mol de Co/(Co+Mo) de 0.3.

¿Cuántos moles de cada metal tienen que agregarse a la solución para obtener un catalizador con la carga metálica y la relación mol Co/(Co+Mo) especificado si se quieren impregnar 1 gramo de material?

**Solución:**

Recordando las formulas obtenidas en las secciones anteriores, podemos aplicar las siguientes para la solución del problema actual:

$$n_{Mo} = \frac{\left( \frac{\% m_{Co+W+Mo}}{100} m_{Sop} \right)}{\left( \frac{PM_{Co}}{PM_{Mo}} \left[ \frac{\left( \frac{R_W^{mol} + 1}{Mo} \right) R_{Co}^{mol}}{Co+Mo+W} \right] + \left[ \left( \frac{PM_W}{PM_{Mo}} R_W^{mol} \right) + 1 \right] \right) \left( 1 - \frac{\% m_{Co+W+Mo}}{100} \right)}$$

$$n_{Co} = \frac{R_{Co}^{mol}}{Co+Mo+W} \left( \frac{R_W^{mol} + 1}{Mo} \right) n_{Mo}$$

$$\left( 1 - R_{Co}^{mol} \right)$$

Para el presente problema contamos con los siguientes datos:

$$\% m_{Co+W+Mo} = 17$$

$$m_{Sop} = 1 \text{ g}$$

$$R_{\frac{Co+Mo+W}{Co}}^{mol} = 0.3$$

$$R_{\frac{Mo}{W}}^{mol} = 0$$

$$PM_{Co} = 58.93 \text{ g mol}^{-1}$$

$$PM_{Mo} = 95.96 \text{ g mol}^{-1}$$

Sustituyendo estos valores en las formulas, obtenemos que:

$$n_{Mo} = \frac{\left( \frac{17}{100} \text{ g} \right)}{\left\{ \frac{58.93 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{95.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \left[ \frac{(0+1)0.3}{(1-0.3)} \right] + \left[ \left( \frac{PM_W}{PM_{Mo}} * 0 \right) + 1 \right] \right\} \left( 1 - \frac{17}{100} \right)}$$

$$n_{Mo} = \frac{0.00177156 \text{ mol}}{[(0.6141 * 0.4286) + 1](0.83)} = \frac{0.00177156 \text{ mol}}{1.04846} = 0.00168968 \text{ mol}$$

$$n_{Co} = \frac{0.3 * (0 + 1)}{(1 - 0.3)} 0.00168968 \text{ mol} = 0.0007242 \text{ mol}$$

Como resultado obtenemos que requerimos de 0.00168968 mol de Mo y 0.0007242 mol de Co para impregnar un gramo de material con 17% en peso de carga metálica y teniendo una relación molar Co/(Co+Mo) de 0.3.

Una vez calculada la cantidad de moles de los metales a incorporar, se procede a realizar el cálculo de las cantidades de los precursores, tanto de los metales como de los agentes quelantes necesarios para obtener una solución que nos permita

tener un material impregnado con las especificaciones dadas. De manera que las expresiones para la cantidad de precursores necesarios están dadas por otras expresiones matemáticas que se definirán a continuación.

Para el caso de la masa de precursor de metal podemos calcularla a partir de la siguiente expresión:

$$m_{prec_i} = \frac{PM_{prec_i} \left( \frac{n_i}{\sigma_i} \right)}{P_{prec_i}}$$

Mientras que para la masa de quelante tenemos:

$$m_{quel_i} = \left( \frac{n_i}{\alpha_{quel}} \right) \frac{PM_{quel_i}}{P_{quel_i}}$$

Donde:

$n_i$ =número de moles del componente "i" (W, Mo y Co). [mol]

$P_{prec_i}$ =Pureza del precursor "i". [Adimensional<sup>2</sup>]

$PM_{prec_i}$ = Peso molecular del precursor "i". [mol g<sup>-1</sup>]

$\sigma_i$ = cantidad de moles de "i" por cada mol de precursor. [ $\frac{n_i}{n_{prec_i}}$ ; Adimensional<sup>2</sup>]

---

<sup>2</sup> La palabra adimensional se refiere a la ausencia de una relación con alguna dimensión o unidad física asociada; aun así, tenemos que tomar en cuenta que para una interpretación de un valor numérico adimensional, es necesario conocer las propiedades que se encuentran ocultas en él.

$PM_{quel_i}$  = Peso molecular del agente quelante "i". [ $\text{mol g}^{-1}$ ]

$P_{quel_i}$  = Pureza del agente quelante "i". [Adimensional2]

$\alpha_i$  = cantidad de moles de "i" que pueden ser quelados por cada mol de agente quelante. [ $\frac{n_i}{n_{quel_i}}$ ; Adimensional2]

### EJEMPLO DE CÁLCULO

Se pretende preparar un catalizador de cobalto y molibdeno mediante la impregnación de llenado de poro de 1 g de alúmina, utilizando heptamolibdato de amonio y nitrato de cobalto como precursores metálicos y ácido cítrico como agente quelante en la solución de impregnación. La impregnación de los metales debe llevarse a cabo de manera simultánea. Las características de los reactivos disponibles para la realización de la solución se muestran en la Tabla D1. ¿Qué cantidad de precursores metálicos y quelantes deben de disolverse en la solución de impregnación para obtener un catalizador con las características dadas?

Reactivo	Pureza (%)	Peso Molecular $\left[\frac{g}{mol}\right]$	$\sigma_{prec}; \alpha_{quel}$
			$\left[\frac{n_i}{n_{prec_i}}; \frac{n_i}{n_{quel_i}}\right]$
Heptamolibdato de amonio	100	1235.86	7

Nitrato de cobalto	98	291.03	1
Ácido cítrico	99.5	192.12	3

**Tabla D 2 Características de los reactivos disponibles para la realización de la solución.**

Datos adicionales:

Variable	Especificación
Carga metálica total (Co+Mo)	17 % peso
$\frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{Mo}}$	0.3

**Tabla D 3 Especificaciones de las variables a relacionar en el cálculo.**

**Solución:**

Se procede a calcular el número de moles requeridos de cobalto y molibdeno, mediante la expresión:

$$n_{\text{Mo}} = \frac{\left( \frac{\% m_{\text{Co+W+Mo}}}{100} m_{\text{Sop}} \right)}{\left\{ \frac{\text{PM}_{\text{Co}}}{\text{PM}_{\text{Mo}}} \left[ \frac{\left( \frac{R_{\text{W}}^{\text{mol}} + 1}{\text{Mo}} \right) \frac{R_{\text{Co}}^{\text{mol}}}{\text{Co+Mo+W}}}{\left( 1 - \frac{R_{\text{Co}}^{\text{mol}}}{\text{Co+Mo+W}} \right)} \right] + \left[ \left( \frac{\text{PM}_{\text{W}}}{\text{PM}_{\text{Mo}}} \frac{R_{\text{W}}^{\text{mol}}}{\text{Mo}} \right) + 1 \right] \right\} \left( 1 - \frac{\% m_{\text{Co+W+Mo}}}{100} \right)}$$

$$n_{\text{Co}} = \frac{R_{\text{Co}}^{\text{mol}}}{\text{Co+Mo+W}} \frac{\left( \frac{R_{\text{W}}^{\text{mol}} + 1}{\text{Mo}} \right)}{\left( 1 - \frac{R_{\text{Co}}^{\text{mol}}}{\text{Co+Mo+W}} \right)} n_{\text{Mo}}$$

$$n_{Mo} = \frac{\left( \frac{17}{100} \frac{g}{mol} \right)}{\left\{ \frac{58.93 \frac{g}{mol}}{95.96 \frac{g}{mol}} \left[ \frac{(0+1)0.3}{(1-0.3)} \right] + \left[ \left( \frac{PM_W}{PM_{Mo}} * 0 \right) + 1 \right] \right\} \left( 1 - \frac{17}{100} \right)}$$

$$n_{Mo} = \frac{0.00177156 \text{ mol}}{[(0.6141 * 0.4286) + 1](0.83)} = \frac{0.00177156 \text{ mol}}{1.04846} = 0.00168968 \text{ mol}$$

$$n_{Co} = \frac{0.3 * (0 + 1)}{(1 - 0.3)} 0.00168968 \text{ mol} = 0.0007242 \text{ mol}$$

Mientras que para la masa de precursores necesarios de metales y agentes quelantes:

$$m_{heptamolibdato \ de \ amonio} = \frac{PM_{heptamolibdato \ de \ amonio} \left( \frac{n_{Mo}}{\sigma_{heptamolibdato \ de \ amonio}} \right)}{P_{heptamolibdato \ de \ amonio}}$$

$$m_{heptamolibdato \ de \ amonio} = \frac{1235.86 \frac{g}{mol} \left( \frac{0.00168968 \text{ mol}}{7} \right)}{1} = 0.2983 \text{ g}$$

$$m_{Nitrate \ de \ cobalto} = \frac{291.03 \frac{g}{mol} \left( \frac{0.0007242 \text{ mol}}{1} \right)}{0.98} = 0.2151 \text{ g}$$

para la masa de quelante tenemos que; la cantidad para quelar todo el metal presente es igual a la suma de la cantidades requeridas para quelar la cantidad de cada metal por separado, de manera que:

$$m_{\acute{a}c.citrico} = \left( \frac{n_{Mo}}{\alpha_{\acute{a}c.citrico}} \right) \frac{PM_{\acute{a}c.citrico}}{P_{\acute{a}c.citrico}} = \left( \frac{0.00168968 \text{ mol}}{3} \right) \frac{192.12 \frac{g}{mol}}{0.995} = 0.10875 \text{ g}$$

$$m_{\text{ác.cítrico}} = \left( \frac{n_{\text{Co}}}{\alpha_{\text{ác.cítrico}}} \right) \frac{PM_{\text{ác.cítrico}}}{P_{\text{ác.cítrico}}} = \left( \frac{0.0007242 \text{ mol}}{3} \right) \frac{192.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0.995} = 0.04661 \text{ g}$$

$$m_{T_{\text{ác.cítrico}}} = 0.10875 \text{ g} + 0.04661 \text{ g} = 0.15536 \text{ g}$$

Se requiere de 0.2983 g de heptamolibdato de amonio, 0.2151 g de nitrato de cobalto al 98% y 0.1554 g de ácido cítrico al 99.5% para preparar la solución de impregnación y obtener un catalizador con el 17% en peso de carga metálica y con una relación  $\frac{\text{Co}}{\text{Co+Mo}}$  de 0.3, al impregnar 1 g de soporte.

En las siguientes páginas desarrollaremos las expresiones referentes al cálculo de concentración de la solución de impregnación, tomando en cuenta los agentes quelantes y las propiedades del material a impregnar.

---

## ANEXO E

---

### CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE IMPREGNACIÓN

Primeramente sabemos que la concentración de una solución puede ser calculada por la expresión:

$$\text{Concentración de la solución} = \frac{\text{masa total de soluto}}{\text{volúmen de solución}}$$

Tenemos varios componentes en nuestra solución, por lo que, debemos de aplicar el concepto de una *solución multicomponente*.

Entonces, de la expresión anterior para varios componentes, la masa total puede calcularse aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{masa total de soluto} = \sum_{i=1}^n \text{masa de soluto}_i$$

Entonces, en la solución multicomponente podemos calcular la concentración partiendo de la siguiente expresión:

$$\text{Concentración de la solución} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{masa de soluto}_i}{\text{volúmen de solución}}$$

Tomando en cuenta la expresión anterior y que en apartados anteriores hemos calculado las cantidades de cada uno de los componentes para lograr una determinada carga de metal, empezamos a introducir estas variables en la ecuación de la concentración para obtener una expresión que nos permita calcular esta propiedad a partir de los datos conocidos hasta el momento.

Hasta el momento contamos con los siguientes datos:

$n_i$  = número de moles del componente "i" (W, Mo y Co). [mol]

$PM_i$  = Peso molecular del componente "i". [mol g<sup>-1</sup>]

$P_{prec_i}$  = Pureza del precursor "i". [adimensional]

$PM_{prec_i}$  = Peso molecular del precursor "i". [mol g<sup>-1</sup>]

$V_p^{sop}$  = Volumen de poro del soporte. [cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>]

$m_{sop}$  = masa del soporte o cantidad de material a impregnar. [g]

$\sigma_i$  = cantidad de moles de "i" por cada mol de precursor. [ $\frac{n_i}{n_{prec_i}}$ ; adimensional]

$PM_{quel_i}$  = Peso molecular del agente quelante "i". [mol g<sup>-1</sup>]

$P_{quel_i}$  = Pureza del agente quelante "i". [adimensional]

$\alpha_i$  = cantidad de moles de "i" que pueden ser quelados por cada mol de agente quelante.  $[\frac{n_i}{n_{quel_i}}; \text{adimensional}]$

De manera tal que para obtener la masa contenida en la solución, se debe calcular la masa total en la solución. Esta masa hasta el momento puede ser calculada de la siguiente manera:

Como ya sabemos:

$$\text{masa total de soluto} = \sum_{i=1}^n \text{masa de soluto}_i$$

Entonces, en el caso actual se encuentran presentes en la solución los precursores metálicos y los agentes quelantes, de manera que si desarrollamos la ecuación anterior conforme a lo mencionado, resulta que:

$$\begin{aligned} &\text{masa total de soluto en la solución} \\ &= \text{masa de los precursores metálicos} \\ &+ \text{masa de los agentes quelantes} \end{aligned}$$

En el caso de varios precursores, metálicos y quelantes, nos queda:

*masa total de soluto en la solución*

$$= \sum_{i=1}^n \text{masa de los precursores metálicos}_i \\ + \sum_{i=1}^n \text{masa de los agentes quelantes}_i$$

Ahora bien, la masa de precursor podemos calcularla a partir de la siguiente expresión:

$$m_{prec_i} = \frac{PM_{prec_i} \left( \frac{n_i}{\sigma_i} \right)}{P_{prec_i}}$$

De manera similar para la masa de quelante tenemos:

$$m_{quel_i} = \left( \frac{n_i}{\alpha_{quel}} \right) \frac{PM_{quel_i}}{P_{quel_i}}$$

Así pues obtenemos que:

$$\text{masa total de soluto en la solución} = \sum_{i=1}^n \frac{PM_{prec_i} \left( \frac{n_i}{\sigma_i} \right)}{P_{prec_i}} + \sum_{i=1}^n \left( \frac{n_i}{\alpha_{quel}} \right) \frac{PM_{quel_i}}{P_{quel_i}}$$

Ya obtuvimos una expresión con la que podemos calcular la masa total de soluto contenido en la solución a partir de los datos recopilados con anterioridad.

Recordando la expresión que nos permite calcular la concentración de una solución y sustituyendo la ecuación obtenida para la masa total de soluto en la solución, obtenemos:

$$\text{Concentración de la solución} = \frac{\text{masa total de soluto}}{\text{volúmen de solución}}$$

$$\text{Concentración de la solución} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{PM_{prec_i} \left( \frac{n_i}{\sigma_i} \right)}{P_{prec_i}} + \sum_{i=1}^n \left( \frac{n_i}{\alpha_{quel}} \right) \frac{PM_{quel_i}}{P_{quel_i}}}{\text{volúmen de solución}}$$

En la expresión anterior, el volumen de la solución se encuentra directamente relacionado con el volumen de poro del material a impregnar (soporte), ya que la técnica de impregnación a utilizar será por llenado de poro, en la cual se sabe que el volumen utilizado para impregnar debe ser igual al volumen de poro de material. De esta manera, ahora tenemos una expresión que relacione estas dos variables.

Si el volumen de impregnación debe ser igual al volumen de solución, de manera que:

$$V_{sol} = V_{imp} = V_p^{sop} m_{sop}$$

Donde:

$V_{sol}$  = volumen de solución [ml].

$V_{imp}$  = volumen de impregnación [ml].

$V_p^{sop}$  = Volumen de poro del soporte. [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ]

$m_{sop}$  = masa del soporte. [g]

Sustituyendo este nuevo concepto en la ecuación de la concentración, obtenemos una nueva expresión matemática que nos permitirá calcular la concentración a partir de los datos recabados, esta expresión nos queda:

$$C_{sol} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{PM_{prec_i} \left(\frac{n_i}{\sigma_i}\right)}{P_{prec_i}} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{n_i}{\alpha_{quel}}\right) \frac{PM_{quel_i}}{P_{quel_i}}}{V_p^{sop} m_{sop}}$$

Donde  $C_{sol}$  = se refiere a la concentración de la solución [ $\text{mol ml}^{-1}$ ].

**Nota:** En el caso actual sabemos que 1 mol de agente quelante puede quelar 2 mol de Mo/W y 1 mol de Co, por lo que podemos introducir un valor de  $\alpha=3$ , ya que cada mol de metal en teoría ocupará uno de cada tres sitios disponibles de quelación en el agente quelante.

## EJEMPLO DE CÁLCULO

Se quiere conocer ¿cuál fue la concentración de la solución de impregnación? con la que se impregnó un gramo de material con una solución de heptamolibdato de amonio, nitrato de cobalto y ácido cítrico como agente quelante. Los resultados de los análisis texturales del material antes de ser impregnado mostraron un volumen de poro de  $0.7 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  y un área superficial por el método BET de  $245 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ . Se realizaron los cálculos para conocer la cantidad de moles necesarios de cada

metal para obtener un catalizador con una carga metálica del 17% en peso, por lo que se agregaron 0.00168968 mol de molibdeno y 0.0007242 mol de cobalto.

**Solución:**

Datos proporcionados:

Número de moles de molibdeno = 0.00168968 mol

Número de moles de cobalto = 0.0007242 mol

Volumen de poro del material = 0.7 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>

Datos adicionales:

Reactivo	Pureza (%)	Peso	$\sigma_{prec}; \alpha_{quel}$
		Molecular	$\left[ \frac{n_i}{n_{prec_i}}; \frac{n_i}{n_{quel_i}} \right]$
		$\left[ \frac{g}{mol} \right]$	
Heptamolibdato de amonio	100	1235.86	7
Nitrato de cobalto	98	291.03	1
Ácido cítrico	99.5	192.12	3

**Tabla E 1 Propiedades de los reactivos utilizados como precursores metálicos y agente quelante.**

Tenemos una expresión para el cálculo de la concentración de la solución que contiene “n” número de agentes quelantes y de precursores metálicos, que nos

relaciona el número de moles de los metales contenidos y el volumen de poro del material a impregnar con la concentración:

$$C_{sol} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{PM_{prec_i} \left(\frac{n_i}{\sigma_i}\right)}{P_{prec_i}} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{n_i}{\alpha_{quel}}\right) \frac{PM_{quel_i}}{P_{quel_i}}}{V_p^{sop} m_{sop}}$$

Para calcular la cantidad de precursores metálicos tenemos que:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^n \frac{PM_{prec_i} \left(\frac{n_i}{\sigma_i}\right)}{P_{prec_i}} \\ &= \frac{PM_{\text{Heptamolibdato de amonio}} \left(\frac{n_{Mo}}{\sigma_{\text{Heptamolibdato de amonio}}}\right)}{P_{\text{Heptamolibdato de amonio}}} \\ &+ \frac{PM_{\text{Nitrato de cobalto}} \left(\frac{n_{Co}}{\sigma_{\text{Nitrato de cobalto}}}\right)}{P_{\text{Nitrato de cobalto}}} \\ & \sum_{i=1}^n \frac{PM_{prec_i} \left(\frac{n_i}{\sigma_i}\right)}{P_{prec_i}} = \frac{1235.86 \frac{g}{mol} \left(\frac{0.00168968 \text{ mol}}{7}\right)}{1} + \frac{291.03 \frac{g}{mol} \left(\frac{0.0007242 \text{ mol}}{1}\right)}{0.98} \end{aligned}$$

Ahora para el ác. cítrico como agente quelante:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^n \left(\frac{n_i}{\alpha_{quel}}\right) \frac{PM_{quel_i}}{P_{quel_i}} = \left(\frac{n_{Mo}}{\alpha_{\text{ác.cítrico}}}\right) \frac{PM_{\text{ác.cítrico}}}{P_{\text{ác.cítrico}}} + \left(\frac{n_{Co}}{\alpha_{\text{ác.cítrico}}}\right) \frac{PM_{\text{ác.cítrico}}}{P_{\text{ác.cítrico}}} \\ &= (n_{Mo} + n_{Co}) \frac{PM_{\text{ác.cítrico}}}{P_{\text{ác.cítrico}}} \frac{1}{\alpha_{\text{ác.cítrico}}} \\ &= (0.00168968 \text{ mol} + 0.0007242 \text{ mol}) \frac{192.12 \frac{g}{mol}}{0.995} \left(\frac{1}{3}\right) \end{aligned}$$

Sustituyendo los datos en la expresión anterior se obtiene que:

$$C_{sol} = \frac{0.5134 \text{ g} + 0.15536 \text{ g}}{\left(0.7 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right) 1 \text{ g}} = \frac{0.66876 \text{ g}}{0.7 \text{ cm}^3} = 0.9554 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Entonces la concentración de impregnación utilizada para el material fue de  $0.9554 \text{ g cm}^{-3}$ .

---

## ANEXO F

---

### GRÁFICOS Y TABLAS ADICIONALES CONSTRUIDOS A PARTIR DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

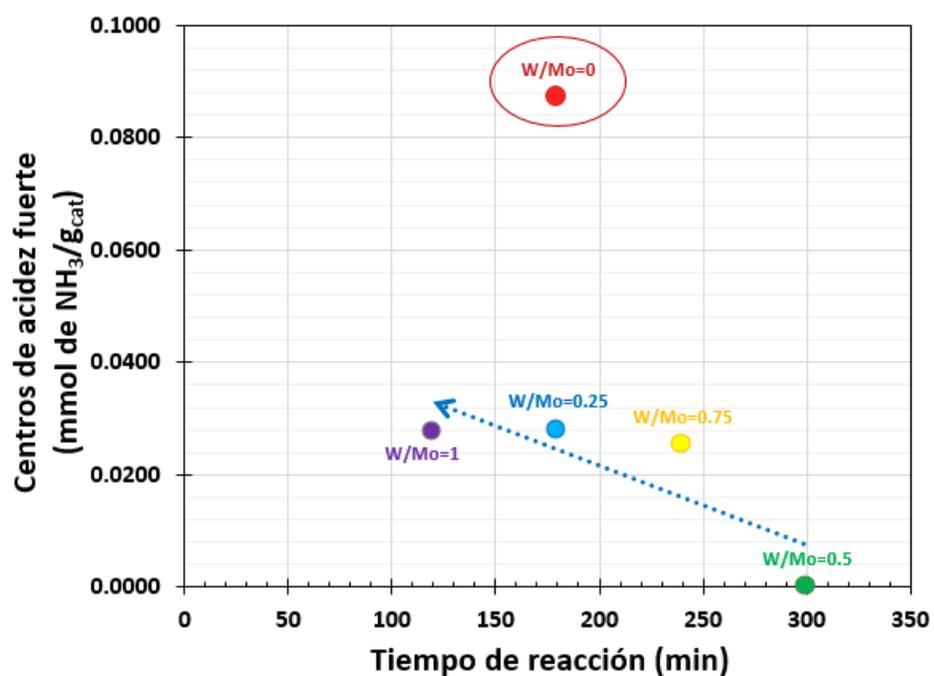


Fig. F 1 Tiempo de aparición de hidrogenación de los materiales impregnados según la cantidad de sitios de acidez fuerte de cada muestra calculado desde el análisis de TPD-NH<sub>3</sub>.

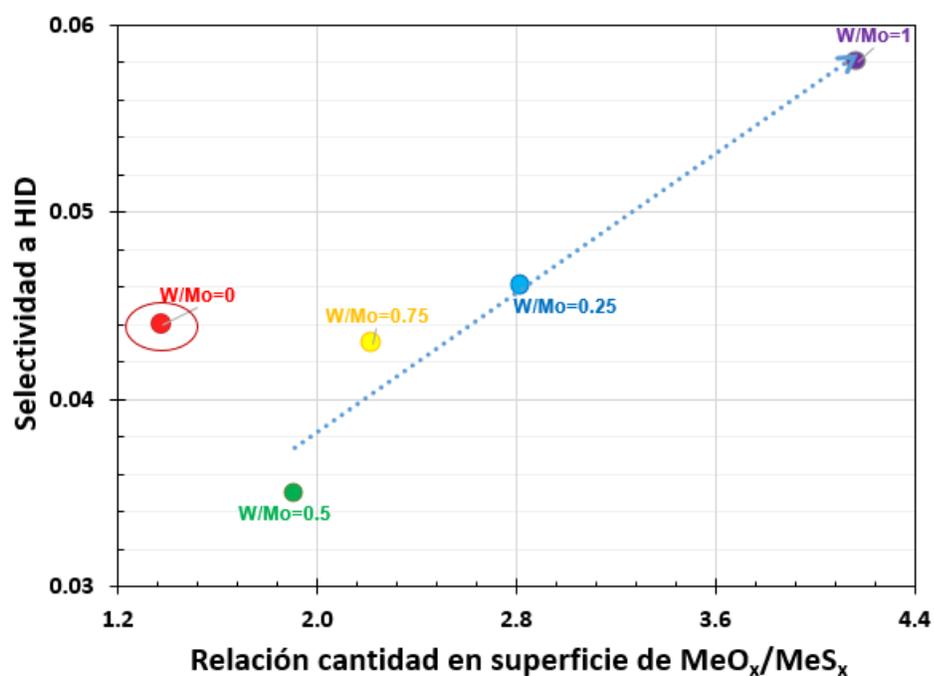


Fig. F 2 Selectividad a hidrogenación de los catalizadores según la relación de especies de metales que interactúan con oxígeno/especies de metales sulfuradas completamente contenidas en la superficie (según los resultados de XPS).

W/Mo at ratio	Mo/Al at	W/Al at	Co/Al at	S/Al at	Ti/Al at	W/Mo at	Co (Co + W + Mo)
0	0.354	-	0.129	0.543	0.035	0	0.27
0.25	0.146	0.108	0.091	0.331	0.028	0.74	0.26
0.5	0.111	0.055	0.073	0.284	0.033	0.5	0.31
0.75	0.098	0.067	0.047	0.230	0.027	0.68	0.22
1	0.068	0.082	0.058	0.196	0.020	1.21	0.28

Tabla F 1 Atomic surface ratios of sulfide catalysts (from XPS analysis).

<b>W/Mo</b>	<b>% at de especies de W</b>			<b>% at de especies de Co</b>	
	<b>WS<sub>2</sub></b>	<b>O-W-S</b>	<b>O-W</b>	<b>CoS<sub>2</sub></b>	<b>O-Co<sup>2+</sup></b>
<b>0</b>	-	-	-	2.63	3.63
<b>0.25</b>	2.28	1.08	2.98	2.62	2.72
<b>0.5</b>	1.56	0.78	1.20	2.86	1.83
<b>0.75</b>	2.05	0.64	1.87	1.60	1.60
<b>1</b>	1.96	1.90	1.90	1.26	2.81

Tabla F 2 Composición de especies en los catalizadores sulfurados según resultados de XPS.

**EFFECTO DEL TUNGSTENO SOBRE LAS PROPIEDADES  
CATALITICAS DEL CATALIZADOR COMO/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>**

**TUNGSTEN EFFECT ON THE CATALYTIC  
PROPERTIES OF COMO/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> CATALYST**

R. Obeso-Estrella<sup>1</sup>, J.N. Díaz de León<sup>1\*</sup>, S. Fuentes<sup>1</sup>, B. Pawelec<sup>2</sup>  
R. I. Yocupicio<sup>1</sup>, G. Alonso-Núñez<sup>1</sup>, T.A. Zepeda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, Baja California, C.P. 22860, México.

<sup>2</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/Marie Curie 2, L10, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain.

Fecha de envío: 10, Febrero, 2017

**Resumen:**

---

En el presente trabajo se estudió el efecto de la incorporación de tungsteno al catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> para la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en un reactor batch a 598 K y una presión de hidrógeno de 5.0 MPa. Las muestras fueron caracterizadas por las técnicas de S<sub>BET</sub>, DRX, DRS UV-Vis and HTEM. Se observó la presencia de las fases de rutilo y anatasa en los óxidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. Los resultados catalíticos mostraron un efecto de la incorporación de W sobre la actividad y selectividad de los catalizadores. Se concluyó, que la incorporación de W podría tener un efecto importante sobre la dispersion de la fase activa, por lo tanto, sobre el desempeño catalítico de los catalizadores.

**Palabras clave:** Catalizadores CoMoW, hidrodesulfuración, relación atómica W/Mo, catalizadores trimetálicos.

---

**Abstract:**

---

Different concentrations of tungsten in the CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts were evaluated in the catalytic activity on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene in a batch reactor at T = 598 K and hydrogen at P = 5.0 MPa. The samples were characterized by S<sub>BET</sub>, DRX, DRS UV-Vis and HTEM techniques. The presences of anatase and rutile phases were observed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> oxides. The catalytic results showed an effect on the activity and selectivity of the catalysts with the W incorporation. The W incorporation could be an important effect on the dispersion of the active phase, therefore on the catalytic performance.

**Keywords:** CoMoW catalysts, Hydrodesulfurization, W/Mo atomic ratio, trimetallic catalysts

---

## 1. Introduction

Hydrodesulfurization (HDS) of petroleum fractions is one of the most important processes in the refinery industry due to the increase amounts of feeds and the strict restrictions on the allowed percentage of sulfur and nitrogen into the compounds, as well as aromatics in the different distillates (Gates *et al.* 1979). Traditionally, bimetallic catalysts based on Mo/W, promoted by Ni/Co and supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are generally used as commercial catalysts for hydroprocessing (Schuit & Gates 1973). The demand for lower content of sulfur in the fuels requires the synthesis of more effective HDS catalysts (Topsøe *et al.* 1996). One of the major factors that affect the activity of a HDS catalyst is the interaction between the active components of the catalyst and the support. In this sense, some new methods to obtain highly dispersed active phases have been proposed (Scott *et al.* 2015; Munguía-Guillén *et al.* 2016) and a number of studies on support effects in HDS and related reactions using a variety of supports like  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C. Song 2000; Knudsen *et al.* 1999), SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chunshan Song 2003; Babich & Moulijn 2003), TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ma *et al.* 1996; Robinson *et al.* 1999a), TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kabe *et al.* 1992; Robinson *et al.* 1999b), TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (Bataille *et al.* 2000; Kabe *et al.* 1992; Robinson *et al.* 1999a, 1999b) have been proposed. Among these studies for hydrodesulfurization reactions, It was reported a higher effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-support modify by addition of oxide Ti ions on the activity of Co(Ni)Mo and NiW based catalysts, among the other metal cations (Ramírez *et al.* 2004; Cruz-Perez *et al.* 2011; Aguirre-Gutiérrez *et al.* 2011). J. Ramírez *et al.* (2004) studied the titania effect on supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW catalysts in the HDS of DBT. The authors found that it is not relevant the total amount of Ti on the catalytic activity, but structures on the surface of the Ti oxide. Ti<sup>3+</sup> species formed under HDS reaction conditions act as electron donors. These electrons can be easily transferred, through the conduction band of the support, and they can be injected to the Mo 3d conduction band. This causes a weakening of the Mo-S bonds and promotes the creation of more CUS, and then the hydrodesulfurization via hydrogenation route occurs.

Recently, several authors have been studied trimetallic tungsten based catalyst supported on different supports for the deep HDS reactions (Huirache-Acuña *et al.* 2009; J. Arturo Mendoza-Nieto *et al.* 2015; Zhang *et al.* 2011; Huirache-Acuña *et al.* 2015; Lopez-Mendoza *et al.* 2016; Juan Arturo Mendoza-Nieto *et al.* 2013; Amaya *et al.* 2014; Liu *et al.* 2010; Huirache-Acuña *et al.* 2012). The incorporation of less than 50% wt. of W into CoMo and/or NiMo catalysts showed an important increment in the catalytic performance of the catalysts, increasing both catalytic activity and hydrogenation ability. The present work reported the effect of W/Mo ratio variation in the new CoMoW trimetallic materials supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed metal oxide on catalytic properties to the hydrodesulfurization (HDS) reaction of dibenzothiophene using physical and chemical characterization methods.

## 2. Experimental

The binary Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> oxides were synthesized via sol-gel method (Damyanova *et al.* 1995; Gutiérrez-Alejandre *et al.* 1997; Olguin *et al.* 1997). 1 g of P123 (Pluronic copolymer) was dissolved into 20 mL of ethanol (99.99%) by stirring during 4 h, the appropriate amounts of aluminium isopropoxide (98%) and/or Titanium (97%) were added, then 1.6 mL of nitric

acid (67%) was incorporated in the solution and then stirring for 5 h, then it was heated at 60 °C until solvent evaporation and a yellow material was obtained. Finally, the materials were calcinated at 800 °C during 4 h using a temperature ramp of 1 °C/min.

The catalysts were prepared using co-impregnation method with heptamolybdate, metatungstate (66.5 %) and cobalt nitrate (98 %) were required. After impregnation, the samples were calcinated to 450 °C and maintained during 4 h with a heating ramp of 1 °C/min. The Co/(Co+W+Mo) atomic ratio was of 0.3, varying the varying the W/Mo atomic ratio of 0, 0.5, 0.75 and 1. The nomenclature used was the followed: CoMoW-0.0, CoMoW-0.5, CoMoW-0.75 and CoMoW-1.0.

The textural properties were recorded with a Micromeritics TriStar II 3020. The XRD patterns were obtained in a Philips X Pert diffractometer with a CuK radiation,  $\lambda = 0.15406$  nm, 45 kV and 40 mA. The DRS UV-vis spectra was recollected by Avantes optic fiber spectrometer equipped with a reflexing standard sound FCR-7xxx200. HRTEM of were carried out using a JEM 2100F microscope operating with a 200 kV.

The catalytic activity tests were done in a batch Parr reactor at  $T=320^{\circ}\text{C}$ , total hydrogen pressure of 5.5 MPa. The sulfidation procedure of the samples was performed in a home reactor with a total gas flow of 40 mL of  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  (15 %  $\text{H}_2\text{S}$  balance  $\text{H}_2$ ) at 400 °C keeping this temperature during 1 h using a heating ramp of 10 °C/min. The reactor was strictly charged with 0.24 g of sulfided catalyst (particle size between -80/+100 mesh) and 100 mL n-hexadecane with the appropriate quantity of DBT to obtain 500 ppm of S. Every reaction products were analyzed by GC in an Agilent 7890 instrument, using an Agilent 30 m HP-5 capillary column.

### 3. Results

The textural properties of the samples were evaluated from  $\text{N}_2$  sorption data obtained at 77 K. The  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of the catalysts are shows in **Figure 1**. For all catalysts, the  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms are type IV behavior (Huirache-Acuña *et al.* 2012). The  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of W-free catalysts shows a condensation loop around 0.45 P/P<sub>0</sub>, which is characteristic of mesoporous materials. It is noted that the condensation loop was shifted toward longer relative pressures W was introduced to the catalytic phase. Therefore, an increase in the pore diameter value due to W incorporation is expected. The pore diameter increases in the followed order: CoMoW-0.0 (12.3 nm) > CoMoW-0.25 (12.8 nm) > CoMoW-0.5 (13.4 nm) > CoMoW-0.75 (16.6 nm) > CoMoW-1.0 (13.8 nm).

The specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) followed the order: CoMoW-0.5 ( $133 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) > CoMoW-0.25 ( $115 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) > CoMoW-0.0 ( $107 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) > CoMoW-1.0 ( $83 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) > CoMoW-0.75 ( $79 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). The lower surface volume was showed for CoMoW-1.0 material, whereas the CoMoW-0.5 sample showed higher surface value. The addition of the tungsten doesn't have a linear effect on the increment of the surface area values. These observations are similar for the total pore volume. The higher pore volume was observed in the sample CoMoW-0.5 ( $0.58 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ), while the lowest pore volume was observed in the sample CoMoW-1.0 ( $0.33 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). This results could be indicating a better dispersion of the supported species on the sample with an atomic ratio of W/Mo of 0.5.

XRD measurements were used to study the crystalline phases of the samples. The X-ray patterns of the pure supports in the interval from  $10^\circ$  to  $80^\circ$   $2\theta$  are shown in **Figure 2**. The XRD pattern showed gamma-alumina, titanium oxide, anatase and rutile phases. No reflections belonging to Co, Mo or W phases were detected.

UV-visible diffuse reflectance spectroscopy was used to investigate the incorporation of the titanium ions into the alumina support and the chemical coordination of the supported metallic species. The DRS-UV spectrum and their deconvolution of pure  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  support are plotted in **Figure 3** as a Kubelka-Munk-Schuster function. In this figure, one can notice three absorption bands centered at 250, 281 and 320 nm. The contribution bands at 250 and 320 nm related to  $\text{O}^{2-}$  to  $\text{Ti}^{4+}$  charge transfer transition are assigned to both rutile and anatase phases corresponding to the excitation of electrons from the valence band (having O 2p character) to the conduction band (Huirache-Acuña *et al.* 2012; Huirache-Acuña *et al.* 2009). The contribution centered at 281 nm was observed, which could be related to the dissolution of  $\text{Al}^{3+}$  ions into  $\text{TiO}_2$  matrix (Jose E. Herrera *et al.* 2001).

Diffuse reflectance UV-Vis spectra of the catalysts, showed a broad absorbance over ultraviolet-visible spectrum region, distinguishing two major bands; i) the first, and most intense, centered around the region of 250-350 nm and ii) the second located around 460 -700 nm (**Figure 4**). The first band was observed centered around 290 nm for samples with a W/Mo ratio of 0.25, 0.5 and 1; while for samples ratio W/Mo of 0 and 0.75, this peak showed a shift towards longer wavelengths, dropping at 310 nm, for both samples. These bands centered around 290 nm and 310 nm, can be assigned to the phenomenon of charge transfer from ligand to metal molybdenum or W of  $\text{O}^{2-}$  to  $\text{Mo}^{6+}$  ( $\text{W}^{6+}$ ) in octahedral coordination (José E. Herrera and Resasco 2003, 2004), as well as Mo-O-Mo polymeric species (José E. Herrera & Resasco 2003).

Materials with W showed a contribution in the spectrum over a range of wavelengths from 340 to 460 nm, which caused linear drop reflectance units (Kubelka-Munk). The latter, although in the spectrum of the material only with cobalt and molybdenum, contribution is also seen in reflectance at wavelengths assigned to  $\text{MoO}_3$  species in octahedral coordination type (Cabello *et al.* 2000; Mestl & Srinivasan 1998), this contribution was much higher in the materials with W by which may result from the presence of the tungsten species causing this increase in reflectance at these wavelengths, which; 1) they could be interacting with species of oxidized Mo ( $\text{MoO}_x$ ) present; 2) it could be a W size effect with respect to the observed behavior causing molybdenum; and 3) could demonstrate tungsten species present in the material surface. At this point, it is important to emphasize the observation that samples with 0.5 and 0.75 were in which this phenomenon was observed intensified.

The absorption band localized at 460-700 nm is attributed to d-d transitions regions ( ${}^4\text{T}_{2g}$  to  ${}^4\text{A}_{2g}$  and  ${}^4\text{T}_{2g}$  to  ${}^4\text{T}_{1g}$  (P)) Co complex of high spin in octahedral symmetry (Ramírez *et al.* 2004; José E. Herrera & Resasco 2003, 2004; Cabello *et al.* 2000; Mestl & Srinivasan 1998) and  $\text{CoAlO}_4$  species (Cabello *et al.* 2000). This band was similar in the samples with a W/Mo ratio of 0 and 0.25, as well as 0.5 and 0.75, with a significant difference in reflectance captured by the latter samples which showed greater KM units. This suggests an increased presence of species of Co (II) in the material likely to interact more strongly with some species present. This in contrast to materials ratio W/Mo of 0 to 0.25 in

which the presence of these species, which may be considerably lower as observed in the spectra.

The HRTEM images of the CoMoW-0.0, CoMoW-0.25 and CoMoW-1 sulfide catalysts are shown in **Figure 5**. In their micrographs, one can note well dispersion of the active phase (**Figure 5**). The TEM images sulfide materials showed a closed average layer length, the layer length follows the order: CoMoW-1.0 (1.09 nm) < CoMoW-0.0 (1.13 nm) < CoMoW-0.25 (1.16 nm). On the other hand, the tendency for the layer stacking following the order: CoMoW-1.0 (1.7 layers) < CoMoW-0.25 (2.0 layers) < CoMoW-0.05 (2.2 layers). TEM studies also evidenced changes on the morphology of the materials as W/Mo was varied, observing in CoMo sample micrograph the presence of TiO<sub>2</sub> growing as nanorod-like structures to [001] direction plane surrounded sulfide layers. Whereas in CoMoW-0.25 also differences in morphology were showed detecting like nanorods structures with agglomerates agreed forms containing the sulfide layers. Regarding the crystal growth has been described by Ostwald ripening a mechanism where large crystals grow via ion by ion addition at the expense of small crystals that dissolve into solution (Mestl & Srinivasan 1998; Tsilomelekis & Boghosian 2012). Another crystal growth mechanism is “oriented attachment” (Mestl & Srinivasan 1998), where the joining of solid crystals occurs at crystallographically specific location and is typically observed in materials with low solubility.

The catalysts were tested in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene in a batch Parr reactor at 320°C under a total hydrogen pressure of 5.5 MPa. The dibenzothiophene reaction rate expressed as mol<sub>DBT</sub>.g<sub>Cat.</sub><sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, over the catalysts are shown in **Figure 6 a**). In this figure, it is possible to observe that the catalysts with W/Mo ratio of 1 showed the highest catalytic performance, followed by the material W/Mo = 0.0, 0.25, 0.5 and 0.75, respectively. The differences observed in the catalytic performance could be related with the dispersion of the active phase, suggested by the HRTEM results. We can observe a tendency between the average layer length and the catalytic activity. Higher catalytic performance was observed in the sample with the lowest average layer length (CoMoW-1.0). The average layer length followed the same tendency observed in the catalytic performance, as follows CoMoW-1.0 < CoMoW-0.0 < CoMoW-0.25. Then one can conclude that W-addition could be an important effect on the dispersion of the active phase, therefore on the catalytic performance.

The dibenzothiophene selectivity over the catalysts was much closed, being around 94 to 96% to DDS. In several works similar behavior to this material, the type has been observed (Ramírez *et al.* 2004; Huirache-Acuña *et al.* 2006; Espinoza-Armenta *et al.* 2014); Espinoza-Armenta *et al.* (2014) studied CoMoW catalysts, where they found that the selective in the HDS of DBT toward preferring HYD route. One can note that the half amount of W incorporation into of active CoMo phase (W/Mo of 0.5 and 0.75) decreases the HYD/DDS ratio (**Figure b**). This effect is contrary to low and high W/Mo ratios (W/Mo of 0.25 and 1.0). The effect of the W/Mo atomic ratio on the DDS/HYD selectivity is not linear. The higher DDS/HYD ratio was observed in the sample with W/Mo atomic ratio of 1. This property is very important for the catalytic performance of the HDS catalysts, principally in the more complex molecules (deep HDS). Then, one can conclude that the tungsten incorporation of high amounts increases both the catalytic activity and the hydrogenation ability of the catalysts.

## 4. Conclusions

A change in the morphology with W/Mo ratio variation by TEM measurements was evidenced. The tungsten incorporation of high amounts increases both the catalytic activity and the hydrogenation ability of the catalysts. The W incorporation could be an important effect on the dispersion of the active phase, therefore on the catalytic performance.

### Acknowledgements

The authors thank E. Flores, I. Gradilla, F. Ruiz, E. Aparicio and Dr. M. A. Estrada for technical support. PAPIIT and SENER-CONACyT projects IN106715 and 117373, respectively.

### References

- Aguirre-Gutiérrez, A., de la Fuente, J. A. M., de los Reyes, J. A., del Angel, P., & Vargas, A. (2011). Palladium effect over Mo and NiMo/alumina–titania sulfided catalysts on the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 346, 12-19.
- Amaya, S. L., Alonso-Nunez, G., Zepeda, T. A., Fuentes, S., & Echavarria, A. (2014). Effect of the divalent metal and the activation temperature of NiMoW and CoMoW on the dibenzothiophene hydrodesulfurization reaction. *Applied Catalysis B-Environmental* 148, 221-230.
- Babich, I. V., & Moulijn, J. A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82, 607-631.
- Bataille, F., Lemberton, J.-L., Michaud, P., Pérot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breyse, & M., Kasztelan, S. (2000). Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism. *Journal of Catalysis* 191, 409-422.
- Cabello, C. I., Botto, I. L., & Thomas, H. J. (2000). Anderson type heteropolyoxomolybdates in catalysis:: 1.  $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  as alternative of Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General* 197, 79-86.
- Cruz-Perez, A. E., Guevara-Lara, A., Morales-Ceron, J. P., Alvarez-Hernandez, A., Reyes, J. A. d. I., Massin, L., Geantet, C. & Vrinat, M. (2011). Ni and W interactions in the oxide and sulfide states on an  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  support and their effects on dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Catalysis Today* 172, 203-208.
- Damyanova, S., Spojakina, A., & Jiratova, K. (1995). Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/ $\text{TiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts. *Applied Catalysis A: General* 125, 257-269.

- Espinoza-Armenta, Y., Cruz-Reyes, J., Paraguay-Delgado, F., Del Valle, M., Alonso, G., & Romero-Rivera, R. (2014). CoMoW sulfide nanocatalysts for the HDS of DBT from novel ammonium and alkyltrimethylammonium-thiomolybdate-thiotungstate-cobaltate (II) precursors. *Applied Catalysis A: General* 486, 62-68.
- Gates, B. C., Katzer, J. R., & Schuit, G. C. A. (1979). *Chemistry of Catalytic Processes*: McGraw-Hill, New York.
- Gutiérrez-Alejandre, A., Trombetta, M., Busca, G., & Ramírez, J. (1997). Characterization of alumina-titania mixed oxide supports I. TiO<sub>2</sub>-based supports. *Microporous Materials* 12, 79-91.
- Herrera, J. E., Balzano, L., Borgna, A., Alvarez, W. E., & Resasco, D. E. (2001). Relationship between the Structure/Composition of Co–Mo Catalysts and Their Ability to Produce Single-Walled Carbon Nanotubes by CO Disproportionation. *Journal of Catalysis* 204, 129-145.
- Herrera, J. E., & Resasco, D. E. (2003). Role of Co–W Interaction in the Selective Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from CO Disproportionation. *The Journal of Physical Chemistry B* 107, 3738-3746.
- Herrera, J. E., & Resasco, D. E. (2004). Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co–Mo interaction in the catalyst. *Journal of Catalysis* 221, 354-364.
- Huirache-Acuna, R., Alonso-Nunez, G., Paraguay-Delgado, F., Lara-Romero, J., Berhault, G., & Rivera-Munoz, E. M. (2015). Unsupported trimetallic CoMoW sulfide HDS catalysts prepared by in situ decomposition of sulfur-containing precursors. *Catalysis Today* 250, 28-37.
- Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Martínez-Sánchez, R., & Alonso-Nuñez, G. (2006). Ni(Co)-Mo-W sulphide unsupported HDS catalysts by ex situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates. *Applied Catalysis A: General* 308, 134-142.
- Huirache-Acuña, R., Pawelec, B., Loricera, C. V., Rivera-Muñoz, E. M., Nava, R., Torres, B., & Fierro, J. L. G. (2012). Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni(Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, 473-485.
- Huirache-Acuña, R., Pawelec, B., Rivera-Muñoz, E., Nava, R., Espino, J., & Fierro, J. L. G. (2009). Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates. *Applied Catalysis B: Environmental* 92, 168-184.
- Kabe, T., Ishihara, A., & Tajima, H. (1992). Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31, 1577-1580.
- Knudsen, K. G., Cooper, B. H., & Topsøe, H. (1999). Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Applied Catalysis A: General* 189, 205-215.
- Liu, D., Liu, L., Li, G., & Liu, C. (2010). Synthesis, characterization and hydrodesulfurization activity of silica-dispersed NiMoW trimetallic catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry* 19, 530-533.

- Lopez-Mendoza, M. A., Nava, R., Peza-Ledesma, C., Millan-Malo, B., Huirache-Acuna, R., Skewes, P. & Rivera-Munoz, E. M. (2016). Characterization and catalytic performance of Co-Mo-W sulfide catalysts supported on SBA-15 and SBA-16 mechanically mixed. *Catalysis Today* 271, 114-126.
- Ma, X., Sakanishi, K., & Mochida, I. (1996). Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35, 2487-2494.
- Mendoza-Nieto, J. A., Robles-Méndez, F., & Klimova, T. E. (2015). Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes. *Catalysis Today* 250, 47-59.
- Mendoza-Nieto, J. A., Vera-Vallejo, O., Escobar-Alarcón, L., Solís-Casados, D., & Klimova, T. (2013). Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization. *Fuel* 110, 268-277.
- Mestl, G., & Srinivasan, T. K. K. (1998). Raman Spectroscopy of Monolayer-Type Catalysts: Supported Molybdenum Oxides. *Catalysis Reviews* 40, 451-570.
- Mungía-Guillén, J. L., Vernon-Carter, E. J., De los Reyes-Heredia, J. A., Viveros-García, T. (2016). Effect of surfactant in the synthesis of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts obtained by reverse microemulsion for dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Rev. Mex. Ing. Chem.* 15, 893-902.
- Olguin, E., Vrinat, M., Cedeño, L., Ramirez, J., Borque, M., & López-Agudo, A. (1997). The use of TiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* 165, 1-13.
- Ramírez, J., Macías, G., Cedeño, L., Gutiérrez-Alejandre, A., Cuevas, R., & Castillo, P. (2004). The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences. *Catalysis Today* 98, 19-30.
- Robinson, W. R. A. M., van Veen, J. A. R., de Beer, V. H. J., & van Santen, R. A. (1999a). Development of deep hydrodesulfurization catalysts: I. CoMo and NiMo catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene. *Fuel Processing Technology* 61, 89-101.
- Robinson, W. R. A. M., van Veen, J. A. R., de Beer, V. H. J., & van Santen, R. A. (1999b). Development of deep hydrodesulfurization catalysts: II. NiW, Pt and Pd catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene. *Fuel Processing Technology* 61, 103-116.
- Schuit, G. C. A., & Gates, B. C. (1973). Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization. *AIChE Journal* 19, 417-438.
- Scott, C. E., Perez-Zurita, M. J., Carbognani, L. A., Molero, H., Vitale, G., Guzman, H. J., & Pereira-Almao, P. (2015). Preparation of NiMoS nanoparticles for hydrotreating. *Catalysis Today* 250, 21-27.
- Song, C. (2000). *Chemistry of Diesel Fuels*: Taylor & Francis, New York.
- Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* 86, 211-263.

- Topsøe, H., Clausen, B.S., & Massoth, F. E. (1996). *Hydrotreating Catalysis—Catalysis, Science and Technology*. Springer-Verlag, Berlin.
- Tsilomelekis, G., & Boghosian, S. (2012). An operando Raman study of molecular structure and reactivity of molybdenum(vi) oxide supported on anatase for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, 2216-2228.
- Zhang, B. S., Yi, Y. J., Zhang, W., Liang, C. H., & Su, D. S. (2011). Electron microscopy investigation of the microstructure of unsupported Ni–Mo–W sulfide. *Materials Characterization* 62, 684-690.

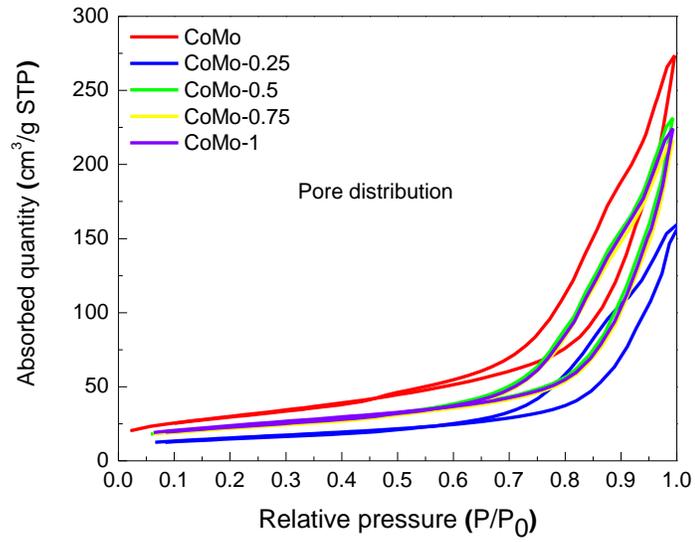


Figure 1 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the catalysts.

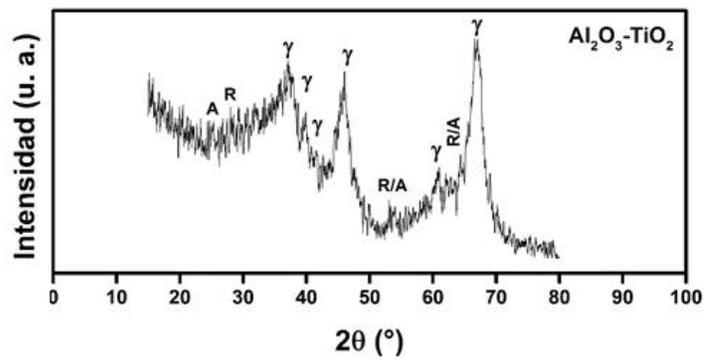
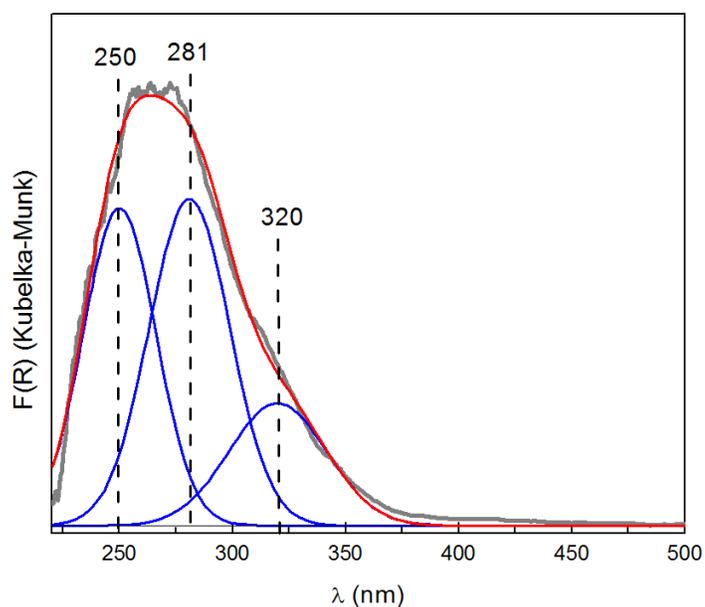
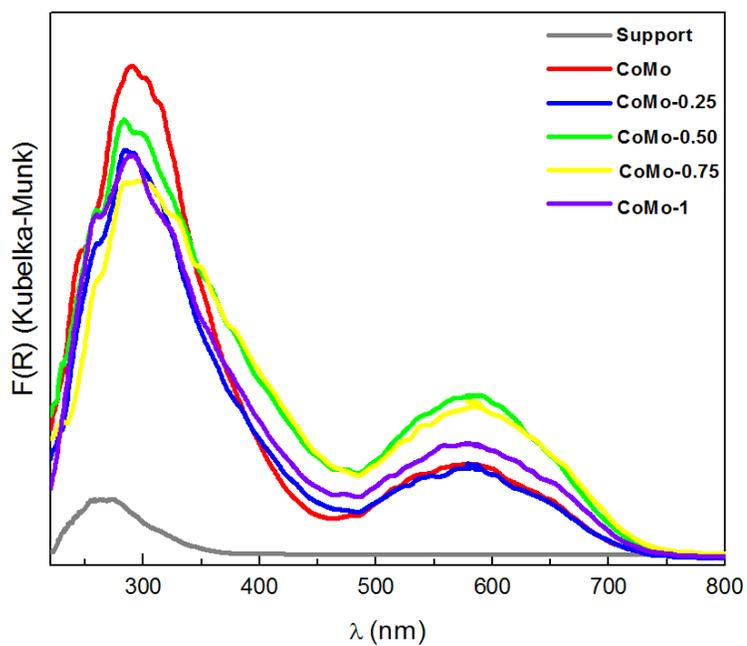


Figure 2 X-ray pattern of the pure support.



**Figure3 DRS UV-vis spectrum of the pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  support.**



**Figure4 DRS UV-vis spectra of the catalysts.**

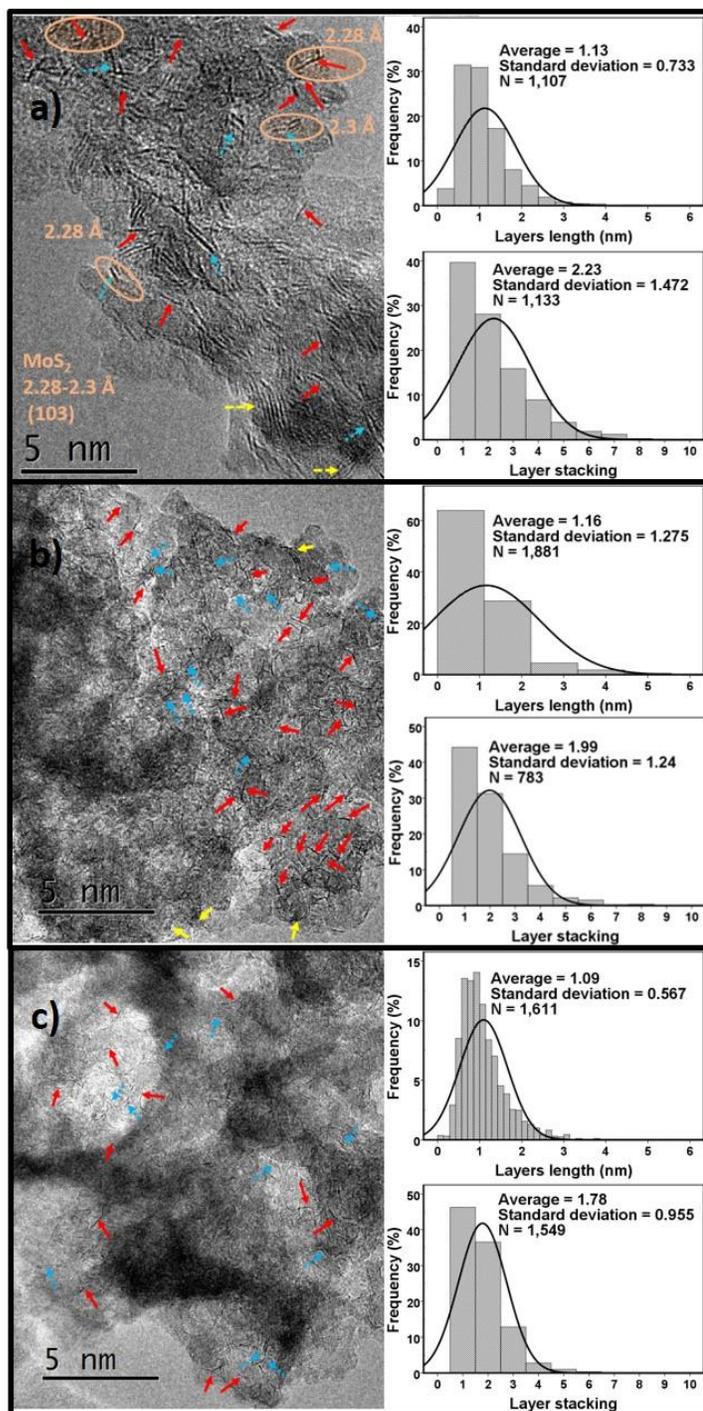
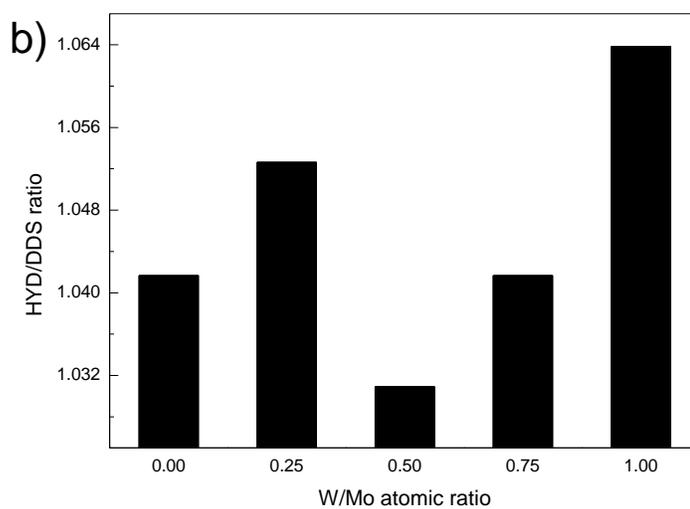
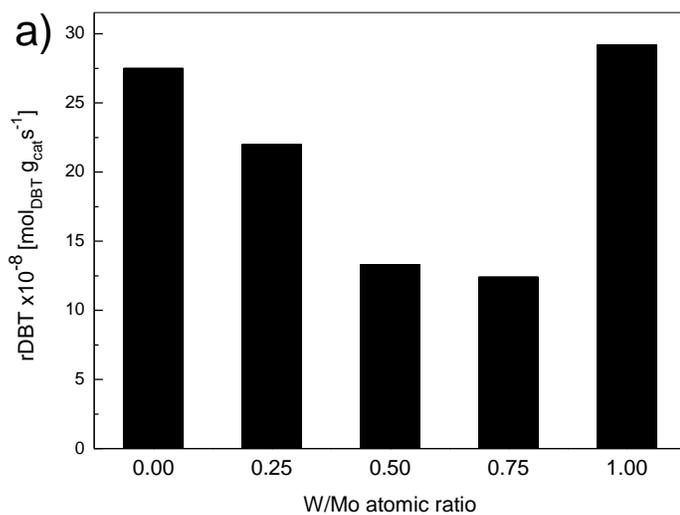


Figure 5 HRTEM micrographs of a)CoMo-0.0, b)CoMoW-0.25 and c)CoMoW-1.0sulfided materials with their statistical analysis of layer length and stacking (right).



**Figure 6** Reaction rate expressed as mol<sub>DBT</sub>.g<sub>Cat.</sub><sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> a) and the HYD/DDS ratio b) obtained as HYD: tetrahydrodibenzothiophene+ cyclohexylbenzene+ dicyclohexyl, DDS: biphenyl.

# Revista Mexicana de Ingeniería Química

---

Publicación de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, A. C. Depto. de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Av. San Rafael Arfco No. 186, Col. Venustiano Carranza, México, D. F. Tel. 5894618 al 51, FAX 58 049900. E-mail: [amdi@azccim.com.mx](mailto:amdi@azccim.com.mx)

---

Editor en jefe:

Dr. J. Alberso Ochoa Tapia  
Dr. E. Jaime Vernon Carter  
Dr. Tomás Viveros García

Responsible for:

Dr. Tomás Viveros García  
E-mail: [tviveros@amdi.com.mx](mailto:tviveros@amdi.com.mx)  
[amdi@azccim.com.mx](mailto:amdi@azccim.com.mx)

Dr. Irma A.

Zepeda Parrida

México, D. F., a 8 de Noviembre de 2017

CMTM-LAMM

e-mail: [irma@irvym.com.mx](mailto:irma@irvym.com.mx)

Manuscrito No. RMIQ-OJS 186

Estimado(a) Dr. Zepeda Parrida

Le informo que la *Revista Mexicana de Ingeniería Química* ha aceptado su artículo

Título del Trabajo: <https://doi.org/10.29358/RMIQ-2017-0001>

---

Autores: R. Obeso-Fralla, J. N. Díaz de León, S. Fuentes, B. Pawelec R. I. Yocupicio,  
J. A. Alaña, G. Alonso Núñez, I.A. Zepeda

para su publicación.

Le breve le haremos llegar las galeras correspondientes para su revisión.

Agradecemos su participación y colaboración y hacemos una extensa invitación para que surtieran futuros manuscritos a la RMIQ.

Sin más por el momento me despido de usted.

Atentamente:



---

Dr. Tomás Viveros García  
Editor de RMIQ

[www.amdiq.com](http://www.amdiq.com)