



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**“SÍNTESIS DE CATALIZADORES NiMoWAl A PARTIR DE PRECURSORES  
TIPO HIDROTALCITA APLICADOS A LA REACCIÓN DE  
HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO.”**

**TESIS:  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES.**

**PRESENTA:  
M. C. LUIS PÉREZ CABRERA.**

**TUTOR PRINCIPAL:**

**DR. SERGIO FUENTES MOYADO.  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA.**

**COMITÉ TUTOR:**

**DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA.  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA.**

**DR. JORGE NOÉ DÍAZ DE LEÓN HERNÁNDEZ.  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA.**

**ENSENADA, BAJA CALIFORNIA DICIEMBRE DEL 2018.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# CONTENIDO

## ÍNDICE GENERAL

### Agradecimientos

		Página
<b>Resumen</b>		
<b>Capítulo 1.</b>	<b>Introducción</b>	
1.1	Catalizadores trimetálicos NiCoMo	1
1.2	Catalizadores trimetálicos NiMoW	2
1.3	Óxidos mixtos MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> como soportes catalíticos	5
<b>Capítulo 2.</b>	<b>Hipótesis</b>	
2.1	Hipótesis	9
2.2	Objetivos	9
<b>Capítulo 3.</b>	<b>Desarrollo Experimental</b>	
3.1.1	Síntesis de óxidos mixtos: MgAl-x.	11
3.1.2	Síntesis de catalizadores trimetálicos NiMoW /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	13
3.2	Espectroscopía ultravioleta-visible.	14
3.3	Espectroscopía Raman.	14
3.4	Análisis termogravimétrico.	15
3.5	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	15
3.6	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	15
3.7	Composición química por EDX e ICP.	15
3.8	Análisis por difracción de rayos-x.	16
3.9	Medición de basicidad por titulación con indicadores Hammet.	16
3.10	Análisis de XPS.	16
3.11	Cargas Mülliken y densidad de estados.	17
3.12	Determinación de la superficie específica por fisisorción de N <sub>2</sub> .	18
3.13	Actividad catalítica en HDS de dibenzotiofeno (DBT).	18
<b>Capítulo 4.</b>	<b>Resultados</b>	
4.1	Caracterización de óxidos mixtos MgAl-x.	21
4.1.1	Difracción de rayos-x de óxidos mixtos MgAl-x.	21
4.1.2	Propiedades texturales de óxidos mixtos MgAl-x.	23

4.1.3	Valoración de la basicidad superficial en los óxidos mixtos.	28
4.1.3.1	Basicidad superficial con indicadores Hammet.	28
4.1.3.2	Análisis teórico de cargas y densidad de estados.	28
4.1.4	Análisis de composición de los óxidos mixtos.	35
4.1.4.1	Análisis de composición por ICP y XPS.	35
4.1.5	Microscopía electrónica de transmisión de los óxidos mixtos.	36
4.2	Caracterización de óxidos NiMo(W)/MgAl-x.	39
4.2.1	Espectroscopía UV-Vis.	39
4.2.2	Difracción de rayos-x.	43
4.2.3	Análisis de composición por ICP.	46
4.2.4	Fisorción de N <sub>2</sub> .	47
4.3	Caracterización de catalizadores NiMo(W)/MgAl-x.	48
4.3.1	Fisorción de N <sub>2</sub> .	48
4.3.2	Difracción de rayos-x.	49
4.3.3	Análisis por TEM de los catalizadores.	51
4.3.3.1	Catalizadores bimetalicos NiMo/MgAl-x.	51
4.3.3.2	Catalizadores trimetalicos NiMoW/MgAl-x.	55
4.3.4	Actividad en la HDS de DBT de los catalizadores bimetalicos (NiMo) y trimetalicos (NiMo(W)) soportados en óxidos mixtos MgAl-x.	59
<b>Capítulo 5.</b>	<b>Discusión</b>	
5.1	Catalizadores bimetalicos NiMo/MgAl-x.	65
5.1.1	Soportes y precursores.	65
5.1.2	Longitud y apilamiento.	66
5.1.3	Actividad de catalizadores bimetalicos NiMo/MgAl-x.	67
5.1.4	Selectividad de catalizadores bimetalicos NiMo/MgAl-x.	68
5.2	Catalizadores trimetalicos NiMoW/MgAl-x.	70
5.2.1	Soportes y precursores.	70
5.2.2	Longitud y apilamiento.	71
5.2.3	Actividad de catalizadores trimetalicos NiMoW/MgAl-x.	72

5.2.4	Selectividad de catalizadores trimetálicos NiMoW/MgAl-x.	74
<b>Capítulo 6.</b>	<b>Conclusiones</b>	77
<b>Capítulo 7.</b>	<b>Apéndice</b>	
7.1	Caracterización de precursores de precursores de soportes (hidrotalcitas MgAl-x).	80
7.1.1	Difracción de rayos-x de hidrotalcitas.	81
7.1.1.1	Cálculo de tamaño de cristal de hidrotalcitas y de óxidos mixtos.	
7.1.2	Caracterización de hidrotalcitas por análisis termogravimétrico.	82
7.1.3	Composición atómica de los óxidos MgAl-x por EDX.	84
7.1.4	Microscopía electrónica de barrido de los óxidos MgAl-x.	84
7.2	Imágenes de microscopía TEM de los catalizadores.	86
7.3	Composición nominal y experimental (ICP) de los catalizadores.	88
7.4	Caracterización del complejo metal-quelante.	88
7.4.1	Espectroscopía UV-Vis.	89
7.4.2	Espectroscopía Raman.	91
7.5	Isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poro de los catalizadores en estado óxido y sulfuro.	93
7.6	Medición de basicidad con indicadores Hammett.	97
7.7	Estructura de la hidrotalcita Mg-Al.	97
7.8	Uso de óxidos mixtos (derivados de hidrotalcitas) como soportes catalíticos y su selectividad.	100
7.9	Cálculos teóricos.	99
<b>Capítulo 8.</b>	<b>Referencias</b>	102

## Lista de tablas

- Tabla 1. *Composición nominal de los materiales MgAl-x.*
- Tabla 2. *Superficie específica de los sólidos soportes MgAl-x.*
- Tabla 3. *Composición atómica por ICP y XPS.*
- Tabla 4. *Catalizadores en estado óxido.*
- Tabla 5. *Superficie específica de los catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO en su forma óxido.*
- Tabla 6. *Propiedades texturales de los materiales en estado óxido y sulfuro.*
- Tabla 7. *Apilamiento y longitud de los catalizadores bimetálicos.*
- Tabla 8. *Apilamiento y longitud de las nanopartículas de Mo(W)S<sub>2</sub> de los catalizadores trimetálicos.*
- Tabla 9. *Actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos NiMo/MgAl-x.*
- Tabla 10. *Actividad catalítica de los catalizadores trimetálicos NiMoW/MgAl-x.*
- Tabla 11. *Tamaño de cristal de hidrotalcitas y óxidos mixtos MgAl-x.*
- Tabla 12. *Composición atómica por EDX de los soportes.*
- Tabla 13. *Composición nominal de los catalizadores en estado óxido.*
- Tabla 14. *Composición experimental de los catalizadores en estado óxido.*
- Tabla 15. *Asignación de bandas Raman del complejo metal-quelante.*

## LISTA DE FIGURAS

- Esquema 1 Síntesis del óxido mixto MgAl-x
- Esquema 2 Esquema experimental de la preparación de los catalizadores.
- Esquema 3 Rutas de reacción para la reacción de HDS de DBT.
- 
- Figura 1. Patrones de difracción de rayos-x de Materiales calcinados a 500 °C. (a) óxidos puros MgAl-0 (MgO) y MgAl-1 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). (b) Óxidos mixtos.
- Figura 2. Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> para los óxidos puros (a) MgAl-0 (MgO), MgAl-1 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y (b) mixtos MgAl-x.
- Figura 3. Distribución de diámetro de poro, calculada por el método BJH para (a) óxidos puros y (b) óxidos mixtos.
- Figura 4. Basicidad de los soportes MgAl-x.
- Figura 5. Estructuras de MgO modificadas por sustitución isomórfica de Mg por Al (x=0.20, 0.25 y 0.33).
- Figura 6. Estructuras de MgO modificadas por sustitución isomórfica de Mg por Al (x=0.20, 0.25 y 0.33), se incluyen los átomos de oxígeno en diferente color.
- Figura 7. Distribución de cargas de los átomos de oxígeno como función de la relación atómica x para los óxidos mixtos MgAl-x. Los valores promedio de MC están indicados con símbolos rojos.
- Figura 8. MC de los átomos de Mg (A, B) y Al (C, D) como función de la relación atómica x para los óxidos mixtos MgAl-x. Los valores promedio de MC están indicados con símbolos rojos.
- Figura 9. Contribuciones de los orbitales s y p (PDOS) en el nivel de Fermi para: los óxidos mixtos MgAl-x (A y B). Espinela MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C y D). Las etiquetas que describen los distintos elementos se incluyen en las gráficas.
- Figura 10. Micrografías obtenidas por TEM de MgO, soporte catalítico.

- Figura 11. Micrografías obtenidas por TEM de (a) MgAl-0.25, (b) patrón SAED de MgAl-0.25, (c), (d) micrografías de MgAl-1 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- Figura 12. Espectros UV-Vis de los precursores NiMo/MgAl-x en estado óxido soportados en óxidos puros (a) y óxidos mixtos (b).
- Figura 13. Espectros UV-Vis de los materiales trimetálicos NiMoW/MgAl-x calcinados soportados en óxidos puros (a) y mixtos (b).
- Figura 14. Patrones XRD de los catalizadores en estado óxido. Soportados en óxidos puros (a), soportados en óxidos mixtos (b).
- Figura 15. Patrones XRD de los catalizadores trimetálicos en estado óxido.
- Figura 16. Patrones XRD del catalizador en estado óxido NiMoW/MgAl-0.
- Figura 17. Patrones XRD de los sulfuros bimetálicos.
- Figura 18. Micrografías de TEM. Catalizadores NiMo/MgAl-0 (a), NiMo/MgAl-0.20 (b), NiMoMgAl-25 (c), NiMoMgAl-0.33 (d) y NiMoAl-1 (e).
- Figura 19. HRTEM imagen de NiMoMgAl-1.00 (a), filtrando la imagen FFT para resaltar los planos del soporte, del recuadro amarillo (b) y perfil de distribución (c).
- Figura 20. Patrones de anillos SAED de los sulfuros NiMo/MgAl-x: x=0 (a), x=0.20 (b), y x=1 (c).
- Figura 21. Imágenes TEM de catalizadores NiMoW/MgAl-0 (a), NiMoW/MgAl 0.20 (b), NiMoW/MgAl-0.25 (c), NiMoW/MgAl-0.33 (d) y NiMoW/MgAl-1 (e).
- Figura 22. Imágenes TEM del catalizador NiMoW/MgAl-0 (a)-(c), filtrado por transformada de Fourier (FFT) de la imagen para resaltar los planos (200) de h-WO<sub>3</sub> (d).
- Figura 23. Patrones de anillos SAED de los catalizadores NiMoW/MgAl-x: para x=0 (a), y x=0.20 (b).

- Figura 24. Parámetros de dispersión a partir de Micrografías TEM: Longitud (a) y apilamiento (b) Catalizadores NiMo/MgAl-x.
- Figura 25. Actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos NiMo/MgAl-x.
- Figura 26. Selectividad catalítica de los catalizadores bimetálicos NiMo/MgAl-x.
- Figura 27. Parámetros de dispersión a partir de Micrografías TEM: Longitud (a) y apilamiento (b) Catalizadores NiMoW/MgAl-x.
- Figura 28. Actividad catalítica de los catalizadores trimetálicos NiMoW/MgAl-x.
- Figura 29. Selectividad catalítica de los catalizadores trimetálicos NiMoW/MgAl-x.
- Figura 30. Patrones de difracción de rayos-x de las hidrotalcitas Mg-Al.
- Figura 31. Análisis de TGA de las hidrotalcitas.
- Figura 32. Micrografías obtenidas por SEM de los soportes catalíticos.
- Figura 33. Micrografías TEM del catalizador NiMo/MgAl-0.
- Figura 34. Micrografías TEM del Catalizador NiMo/MgAl-0.20.
- Figura 35. Micrografías TEM del catalizador NiMo/MgAl-0.25.
- Figura 36. Micrografías TEM del catalizador NiMo/MgAl-0.33.
- Figura 37. Espectros UV-Vis del complejo AC-NiMo y los materiales impregnados (secados a 80 °C).
- Figura 38. Espectros UV-Vis, de los precursores impregnados (trimetálicos, secados a 80 °C).
- Figura 39. Espectros Raman de los precursores impregnados (bimetálicos, secados a 80 °C).
- Figura 40. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los catalizadores NiMo(W)/MgAl-x en estado oxidado.
- Figura 41. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los catalizadores NiMo/MgAl-x en estado sulfuro.

- Figura 42. Distribución de tamaño de poro, de los catalizadores NiMo/MgAl- $x$  en estado sulfuro.
- Figura 43. Estructura de la hidrotalcita Mg-Al.
- Figura 44. Densidad de estados parcial para  $x=0$  (MgAl-0).
- Figura 45. Densidad de estados parcial para  $x=0.20$  (MgAl-0.20).
- Figura 46. Densidad de estados parcial para  $x=0.25$  (MgAl-0.25).
- Figura 47. Densidad de estados parcial para  $x=0.33$  (MgAl-0.33).

## GLOSARIO

Abreviatura	Significado	Siglas en inglés
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno	
AC	Ácido cítrico	
BET	Brunauer-Emmet-Teller	
BJH	Barret-Joyner-Halena	
DBT	Dibenzotiofeno	
DFT	Teoría del funcional de la densidad	Density Functional Theory
FWHM	Ancho de pico a media altura	Full width at half maximum
UV-Vis	Espectroscopia UV-Vis	Spectroscopy Ultraviolet-Visible
XRD	Difracción de Rayos x	X Ray Diffraction
DDS	Desulfuración directa	Direct Desulfurization
HDS	Hidrodeshulfuración	Hydrodesulfurization
HDT	Hidrotratamiento	
HYD	Hidrogenación	Hydrogenation
ICP-AES	Espectrometría de emisión atómica con Plasma Acoplado Inductivamente	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
MC	Cargas de Mülliken	Mülliken Charges
PDOS	Densidad de estados parcial	Partial Density of States
S <sub>BET</sub>	Área superficial específica por el método BET	
SEM	Microscopía electrónica de barrido	Scanning Electron Microscopy

TEM	Microscopía electrónica de transmisión	Transmission Electron Microscopy
TGA	Análisis Termogravimétrico	Thermogravimetric analysis
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x	x-ray photoelectron spectroscopy

## **Dedicatoria**

A mi familia por su ejemplo y cariño, sobre todo a mis abuelos, mis papas y hermanos.  
Para mi familia, Viridiana y Diego quienes han impulsado mi carrera, metas y logros.

## **Agradecimientos**

A CONACyT por la beca No. 353121, al proyecto SENER-CONACyT 117373 por el financiamiento, así como al apoyo PAEP de UNAM por el apoyo para asistencia a congreso y compra de reactivos.

Agradezco a todos mis compañeros de generación y a mis amigos por compartir alegres momentos.

Agradezco a todos mis profesores que compartieron su experiencia con gran paciencia y empeño, quienes me han enseñado a descubrir lo que se puede lograr a través de su ejemplo gracias por su ayuda y consejos, contribuyeron enormemente en mi formación.

Agradezco a mi asesor el Dr. Sergio Fuentes por su gran apoyo y paciencia durante la redacción, así como al Dr. Jorge Noé Díaz de León por su ayuda en la redacción e importantes observaciones. Al Dr. J. Antonio de los Reyes por su disposición y apoyo.

Gracias al Dr. Gabriel Alonso, Joel Antúnez y al Dr. Donald Homero Galván Martínez por su disposición para colaborar en proyectos conjuntos así como a Supercómputo-UNAM.

A los técnicos F. Ruíz, E. Aparicio, D. Domínguez, I. Gradilla, E. Flores y A. Misquez.

Al Dr. A. Simakov, a la Dra. E. Smolentseva y E. Reynoso por su apoyo en las mediciones experimentales de UV-Vis, ICP y potencial-Z, respectivamente.

Gracias a todos los miembros del jurado por sus atinados comentarios para la mejora de este trabajo durante la revisión de tesis.

## **Presentaciones en congresos**

L. Pérez-Cabrera, C. Suresh, J.N. Díaz de León, T.A. Zepeda, G. Alonso-Núñez, S.F. Moyado, G. Fetter, “CoMoS hds catalysts derived from MgAl hydrotalcite”, XXIII International Materials Research Congress 2014, Cancún-México.

L. Pérez-Cabrera, C. Suresh, J.N. Díaz de León, T.A. Zepeda, G. Alonso-Núñez, V. Segura, P. Mendieta, G. Fetter, R. Portillo, S.F. Moyado, “NiMoS hds catalysts derived from MgAl hydrotalcite”, XXIV International Materials Research Congress 2015, Cancún-México.

L. Pérez-Cabrera, C. Suresh, J.N. Díaz de León, T.A. Zepeda, G. Alonso-Núñez, V. Segura, P. Mendieta, G. Fetter, R. Portillo, S.F. Moyado, “NiWS hds catalysts derived from MgAl hydrotalcite”, XVII Simposio de Nanociencias y Nanomateriales 2015, Ensenada-México.

L. Pérez-Cabrera, C. Suresh, T.A. Zepeda, J.N. Díaz de León, G. Alonso-Núñez, S.F. Moyado, “Double promotion by Ni and Co in trimetallic NiCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst sulfide for deep sulfur removal from dibenzothiophene”, XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2016, Montevideo-Uruguay.

L. Pérez-Cabrera, S.F. Moyado, “Catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO para hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno”, 5° Simposio de Estudiantes del IIM, 2017, D.F.-México.

## **Publicación de artículos**

C. Suresh, L.P. Cabrera, J.A. Aliaga, J.N.D. de León, T.A. Zepeda, S. Fuentes, G. Berhault, G. Alonso-Núñez, Formation of Co-Promoted MoS<sub>2</sub> Fullerene-Like Nanostructures on SBA-15 as Effective Hydrodesulfurization Catalyst, *Catalysis Letters*, 147 (2017) 46-57.

C. Suresh, L. Pérez-Cabrera, J.N. Díaz de León, T.A. Zepeda, G. Alonso-Núñez, S.F. Moyado, Highly active CoMo/Al (10) KIT-6 catalysts for HDS of DBT: Role of structure and aluminum heteroatom in the support matrix, *Catalysis Today*, 296 (2017) 214-218.

Pérez-Cabrera, L., J.N. Díaz de León, Antúnez-García, J., Galván, D.H., Alonso-Núñez, G. y Fuentes-Moyado, S. (2018). Isomorphic substitution of Mg<sup>2+</sup> by Al<sup>3+</sup> on MgO: Effects on basicity, textural properties and microstructure. Manuscript accepted for publication in *Revista Mexicana De Ingeniería Química*.

## **JURADO ASIGNADO**

Dra. María Guadalupe Moreno Armenta, CNyN-UNAM.

Dr. Sergio Fuentes Moyado, CNyN-UNAM.

Dr. Edgar Reynoso Soto, ITT.

Dr. Juventino José García Alejandre, FQ-UNAM.

Dr. Mario del Valle Granados, UABC.

## Resumen del Proyecto

Se prepararon catalizadores de  $\text{Mo(W)S}_2$  promovidos con níquel soportados sobre óxidos mixtos binarios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ . Los soportes fueron sintetizados a partir de hidrotalcita  $\text{Mg-Al}$  calcinada a  $500^\circ\text{C}$  con diferentes relaciones molares,  $x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}) = 0, 0.20, 0.25, 0.33$  y 1. La prueba catalítica de los sulfuros soportados, bimetálicos y trimetálicos  $\text{NiMo(W)/MgAl-}x$ , fue la reacción de desulfuración de dibenzotiofeno. Los resultados de XRD, UV-Vis y TEM indicaron una buena dispersión de sulfuros que se ha explicado en términos de las propiedades ácido-base específicas del soporte.

La propiedad ácido-base se determinó mediante el método de titulación propuesto por Tanabe y col. usando ácido benzoico para titular la basicidad superficial. Por otra parte, se simuló la sustitución isomórfica de Mg por Al considerando la estructura del  $\text{MgO}$  (periclase). Las cargas atómicas de Mülliken obtenidas del cálculo por DFT se correlacionaron con la basicidad de los diferentes soportes de  $\text{MgO}$  modificados con aluminio. El análisis a través de las cargas de Mülliken de los átomos de oxígeno mostró una tendencia similar a la basicidad observada experimentalmente. Adicionalmente los estudios teóricos, por medio del análisis de densidad de estados-orbitales, mostraron que la sustitución isomórfica de Al por Mg en la estructura de  $\text{MgO}$  (periclase) promueve la participación de los átomos de Al en el nivel de Fermi y disminuye la de los átomos de Mg. Para los óxidos mixtos este efecto se dedujo a partir de la hibridación de orbitales s y p (para átomos de Al y O). A partir de los resultados experimentales se dedujo que para los óxidos mixtos  $\text{MgAl-}x$  la concentración óptima de Al se presentó en la composición  $x=0.25$ , lo que favorece mayor selectividad hacia la ruta de hidrogenación de DBT, la composición  $x=0.25$  fue consistente con el análisis teórico de las cargas de Mülliken que indicaron mayor carácter ácido de las cargas de oxígeno en  $x=0.25$ .

Los catalizadores  $\text{NiMo}$  preparados sobre los soportes ácidos-básicos resultaron catalíticamente activos especialmente cuando la acidez fue más alta, induciendo una mejor dispersión de los cristales de  $\text{NiMo(W)S}_2$  sobre la superficie. Al comparar la selectividad de los catalizadores soportados sobre óxidos puros,  $\text{NiMo/MgAl-0}$  (libre de Al) y  $\text{NiMo/MgAl-1.00}$  (libre de Mg), el primero resultó ser el más selectivo hacia la ruta de la desulfuración

directa (97 % contra 89 %), mientras que el segundo resultó ser más activo (el doble de actividad de NiMo/MgAl-0).

Los resultados de actividad catalítica de los sulfuros trimetálicos NiMoW confirmaron la mayor actividad del catalizador soportado en alúmina, esta mayor actividad también fue observada en los catalizadores bimetálicos NiMo para el catalizador soportado en alúmina. Este resultado se atribuyó a mejora en la dispersión en función de mayor acidez del soporte alúmina. Se observa que la adición de tungsteno incrementa la velocidad de reacción en los catalizadores NiMoW/MgAl-0 (46%), NiMoWMgAl-0.20 (72.2%) y NiMoW/MgAl-1 (31.4%) favoreciendo el desempeño catalítico.

La mayor actividad de los catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en los óxidos mixtos MgAl-x se obtuvo cuando la relación Al/(Mg+Al) fue de 0.20. Este efecto se pudo correlacionar con una mejor dispersión de los sulfuros (longitud y apilamiento de nanopartículas de MoS<sub>2</sub>) según los resultados del análisis estadístico de las micrografías de HRTEM obtenidas para cada catalizador.

Los sulfuros trimetálicos soportados en MgAl-0 exhibieron nanopartículas en forma de varillas de WO<sub>3</sub> presumiblemente estables a la reducción por H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Asimismo el incremento de actividad del catalizador NiMoW/MgAl-0 con la adición de W fue relacionado a la formación de láminas mixtas Mo<sub>(1-x)</sub>W<sub>x</sub>S<sub>2</sub>, la medición de actividad catalítica fue consistente con estos hallazgos. Para los sulfuros trimetálicos, también aumentó la selectividad para la vía de hidrogenación del DBT en el mismo orden que en los sulfuros bimetálicos, siendo máxima para x=0.25.

**Capítulo I.**  
**INTRODUCCIÓN**

## 1 Introducción

En la actualidad la industria de refinación del petróleo busca producir diésel de ultra bajo azufre, UBA ( $S < 10$  ppm) [1, 2], con el objeto de proteger el medio ambiente. Para lograr este objetivo, se requiere de mejores catalizadores que permitan eliminar el azufre de moléculas refractarias complejas como el 4,6 dimetil dibenzotiofeno: para lograrlo se requiere un conocimiento profundo de la relación entre la morfología de la fase activa Co/MoS<sub>2</sub> y sus propiedades catalíticas para la HDS de DBT. Típicamente, la composición del catalizador industrial está constituida de metales del grupo VI, como el Mo o el W promovidos por metales del grupo VIII como el Co o el Ni, mientras que el soporte más utilizado es la alúmina.

### 1.1 Catalizadores trimetálicos NiCoMo

Los estudios en el uso de catalizadores trimetálicos NiCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son limitados, las fases y los sitios activos no son del todo conocidos [3]. Homma y col. reportaron la actividad de sulfuros NiCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la HDS de tiofeno y las velocidades de reacción fueron menores que los sulfuros NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4]. Los autores atribuyeron la baja actividad a la formación de sulfuros mixtos (Ni-Co), sobre la superficie de alúmina. Lo cual condujo a la disminución de la cantidad de sitios activos fue relacionado con las vacancias de azufre.

Weihua y col. estudiaron el efecto promotor del níquel en catalizadores NiCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en función de la relación Ni/Mo [5]. Estos autores relacionan un incremento en la actividad HDS con bajos contenidos de níquel. En el estudio de Weihua y col. fue relacionado el número de sitios activos con la adición de Ni, sugiriendo así que Ni es el factor limitante del número de sitios activos .

El efecto competitivo de Ni y Co, como promotores simultáneos de actividad HDS en catalizadores trimetálicos es una estrategia poco estudiada [6]. Se ha reportado que la actividad de catalizadores trimetálicos NiCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por impregnación, puede incrementarse o disminuirse ligeramente, en función de la relación Co/(Ni+Co). Sin embargo, si en estos catalizadores se emplea SiO<sub>2</sub> como soporte, entonces la actividad se ve disminuida [7].

El efecto del níquel en catalizadores NiCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es menor si se compara con el efecto promotor del cobalto, este efecto puede atribuirse a la mayor reactividad entre níquel y el soporte alúmina [8]. S. L. González-Cortes y col. describen que la baja actividad de los catalizadores trimetálicos NiCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por combustión, es muy distinta que la de catalizadores bimetalicos análogos [6]. Este último resultado ha sido relacionado con la formación de las fases mixtas (Co/Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub> de las cuales es conocida su baja actividad [8]. G. Torres y col. estudiaron la actividad de catalizadores trimetálicos NiCoMo/ $\beta$ KIT6 preparados por coimpregnación con uso de ácido cítrico como agente quelante [9], encontrando que el Ni forma fases segregadas lo que limita la formación sitios activos mixtos “Ni-Co-Mo-S”. En dicho estudio la actividad de los catalizadores bimetalicos fue mayor a la actividad de los catalizadores trimetálicos. En contraparte, Klimov y col. reportaron la formación de sulfuros trimetálicos Ni-Co-Mo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con mayor actividad que los bimetalicos CoMoS y NiMoS, en donde la formación de fases mixtas “Ni-Co-Mo-S” es responsable de una mayor actividad [10].

## 1.2 Catalizadores trimetálicos NiMoW

A pesar de que son numerosos los estudios de catalizadores MoS<sub>2</sub> y en menor medida de WS<sub>2</sub> promovidos por Ni o por Co, son pocos los estudios referentes al estudio de catalizadores trimetálicos NiMoW [11]. La adición de promotores, la inclusión de nuevos soportes y la modificación de las condiciones de preparación ha permitido un incremento considerable de la actividad catalítica en las últimas dos décadas. E. Soled y col. desarrollaron y patentaron el catalizador trimetálico mejor conocido como NEBULA (nombre abreviado de sus siglas en inglés *New Bulk Activity*) el cual tiene hasta ~4 veces más actividad que los soportados en alúmina tradicionales [2, 12, 13]. Esto permitió a las refinerías procesar petróleo con mayor contenido de azufre para producir combustibles limpios con ultra bajo azufre (UBA o ULSD ultra-low sulfur diesel por sus siglas en inglés).

En el estudio reportado por Soled, S. Miseo y col. se describe el catalizador trimetálico NiMoW con la relación Mo:W equimolar y grandes cantidades de níquel, por ejemplo se describen buenos resultados en la composición Ni<sub>1.25</sub>Mo<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub> [12].

S. Eijsbouts, y col., en el 2007 encontraron que las fases activas del catalizador no soportado NiMoW está compuesto de láminas irregulares de MS<sub>2</sub> (M = Mo, W) y el sulfuro

de níquel en forma de partículas segregadas [14]. La alta actividad catalítica de estos materiales se ha atribuido a las irregularidades en las láminas de  $MS_2$  (donde  $M = Mo, W$ ) en lugar de la presencia de una fase de "Ni-Mo-W-S" [14, 15].

De acuerdo con L. Wang y col. otro arreglo metálico de dicho catalizador trimetálico es donde el níquel es la fase principal [15]. La fase principal de sulfuro de Ni está en forma de sulfuros laminares e intercala entre sus láminas sulfuros puros o mixtos de Mo y W. Dentro de la estrategia de materiales laminares como precursores de los sulfuros. S. L. Amaya y col. y Y. E. Licea y col. han reportado la obtención de óxidos laminares que a su vez sirven como precursores de catalizadores tipo bulto o también denominados catalizadores autoportados [16-18]. Estos precursores tienen alta área superficial y pueden ser aplicados en reacciones de hidrodesulfuración. La inclusión de Al además de Ni, Mo, W, en precursores laminares puede clasificarse como una estrategia híbrida entre catalizadores soportados y catalizadores no soportados [19]. En dicha estrategia "híbrida" los cationes ( $Al^{3+}$  y el  $Ni^{2+}$ ) forman los precursores laminares en la estructura tipo hidrotalcita [20, 21], mientras que el Mo y W son cationes introducidos entre las láminas por intercambio iónico [22].

W. Quian y col. y J. Bocarando y col. estudiaron el efecto del níquel como promotor en catalizadores trimetálicos, Ni(Co)MoW no soportados, encontrando que la variación en el contenido de níquel, dada por la relación  $Ni/(Ni+Mo+W) = 0.2, 0.3$  y  $0.5$  respectivamente, es un parámetro relacionado con el incremento en la superficie específica y de la actividad de los catalizadores [5, 23].

Para las estructuras de sulfuros trimetálicos, la ubicación del Ni en el borde de las láminas  $(Mo-W)S_2$  promueve una alta actividad catalítica [24, 25] y estabiliza el sulfuro trimetálico previniendo la sinterización [26]. Se ha obtenido alta actividad en los catalizadores que contienen alta concentración de Ni en los bordes de las láminas de  $WS_2$ , la decoración por Ni se asoció con disminución en la longitud de las láminas de  $MoS_2$  [27]. Sin embargo el alto contenido metálico del catalizador NiMoW no soportado, aumenta el costo restringiendo su uso industrial [28].

A través de estudios teóricos y experimentales se ha determinado que el sulfuro trimetálico Ni-Mo-W es un catalizador con mayor actividad que el bimetálico como NiMo, CoMo o NiW [11, 28]. Así mismo se ha reportado que la mayor actividad de los catalizadores

trimetálicos NiMoW está relacionada con la formación de soluciones sólidas  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  [18, 25].

El estudio de catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en  $\gamma$ -alúmina es limitado [11], es poco claro el efecto que tienen las condiciones de preparación sobre la estructura y actividad catalítica (es decir, la relación Mo:W, temperatura y la presión de sulfuración) [29].

En el trabajo de Lennart van Haandel y col. [29] fueron sintetizados catalizadores trimetálicos  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  por impregnación de llenado de volumen de poro. Los catalizadores fueron promovidos por níquel y presentaron soluciones sólidas  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  con diversos cocientes de Mo a W en cuya formación hay un diferente efecto de sulfuración de W comparado con Mo (ya que la formación de  $\text{WS}_2$  es de mayor dificultad, requiere más tiempo y diferente velocidad de contacto en el flujo de gas de activación).

La localización de W en la solución sólida  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  condujo a tres posibilidades: (1) fases aisladas  $\text{MS}_2$ , (2) estructuras tipo núcleo de Mo-cáscara de W, (3) una distribución heterogénea W-Mo en las láminas  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ .

S. L. González Cortés y col. evaluaron el desempeño catalítico para hidrotratamiento en HDS/HDN sobre diferentes fracciones de petróleo de un catalizador comercial NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y compararon con catalizadores NiMoW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  de alto contenido metálico (44 %) depositados sobre alúmina (56 %), sintetizados por el método de impregnación-combustión controlada con urea. Encontraron que la presencia de tungsteno en el catalizador NiMo mejora selectivamente la reacción de HDS en comparación con las reacciones de HDN. En particular se encontró que el tungsteno promueve la transformación de los compuestos refractarios de S (alto contenido de alquildibenzotiofenos) a través de la vía de hidrogenación, bajo condiciones suaves de P y T para producir combustible ultra limpio [30].

M. S. Nikulshina y col. sintetizaron catalizadores trimetálicos usando como precursores sales hetero-poliácidas  $\text{SiMo}_3\text{W}_9$  de y citrato de Ni. De acuerdo con este método se incrementa el contacto entre los metales Ni-Mo-W desde los precursores y ello favorece la actividad catalítica. La actividad en la reacción de HDS de DBT del trimetálico NiMoW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  se mantuvo similar al bimetálico NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero incrementó (30%) respecto del catalizador NiW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , al reemplazar una cuarta parte de W por Mo, formando estructuras tipo  $\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El aumento fue asociado a mayor sulfuración de W con la introducción de Mo, dando un efecto sinérgico de fases mixtas W-Mo para exhibir

selectividad hacia la ruta de desulfuración directa (DDS, por sus siglas en inglés) de DBT [28].

Los resultados de actividad catalítica de diferentes autores coinciden con Thomazeau y col. [11] quienes encontraron que las fases heterogéneas ( $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ ) presentaron mayor actividad catalítica para remover azufre [24, 25, 28, 29] en comparación con estructuras homogéneas ( $\text{MoS}_2$  o  $\text{WS}_2$ ). En las fases heterogéneas en cada cristal de sulfuro se encontraron mezclados los dos átomos activos.

### 1.3 Óxidos mixtos MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soportes catalíticos

El desarrollo de nuevos materiales con porosidad específica ha permitido su empleo para mejorar el diseño de catalizadores soportados de HDS. Entre estos soportes destacan sólidos microporosos como las zeolitas [31, 32] y las sílices mesoporosas [33-37].

El óxido de magnesio MgO es interesante como soporte catalítico por dos razones principales: i) debido a sus propiedades básicas, las que ayudan a dispersar especies ácidas de  $\text{MoO}_3$  o de disulfuro de molibdeno  $\text{MoS}_2$  [38] generando una mayor cantidad de cristales de  $\text{MoS}_2$  de tamaño nanométrico [39-41], ii) porque evita la coquización (bloqueo de poros por carbón) del catalizador [42]. Zdražil y col. reportaron que la interacción ácido-base entre las láminas de  $\text{MoS}_2$  y el MgO conduce a la formación de láminas de  $\text{MoS}_2$  de tamaño nanométrico que poseen acidez tipo Lewis aumentando el área de sitios borde [38, 43]. En la etapa de reducción del óxido de molibdeno se generan vacancias de azufre en las láminas de  $\text{MoS}_2$  [44], vacancias aniónicas (o sitios ácidos Lewis) que son asociadas a una mayor remoción de azufre, por lo tanto a una mayor actividad catalítica.

Cuando el MgO se modifica con aluminio, en función del método de síntesis, se forman óxidos mixtos con fórmula química  $\text{MgO-Al}_x$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La calcinación de hidrotalcitas genera óxidos mixtos  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  que a su vez han sido empleados como soportes en reacciones de hidrotratamiento [45-48].

El producto de calcinación de la hidrotalcita y sus formas re-hidratadas tienen actividad como catalizadores de sitios básicos y han sido estudiadas como adsorbentes [49], como catalizadores sólidos para diferentes reacciones orgánicas y ambientales [50, 51], por ejemplo: la descomposición de alcoholes [52], la producción de biodiesel [53]; también se usan como soportes de sulfuros metálicos para el hidrotratamiento de combustibles [45-48].

Algunos autores proponen que la importancia del MgO como soporte de MoS<sub>2</sub>, aplicado para reacciones de hidrodesulfuración, es debida a sus propiedades básicas, en donde el papel del MgO sería de mantener las especies ácidas de molibdeno en alta dispersión y así aumentar el área de los sitios borde disponibles para incrementar la promoción por níquel (o por cobalto) [39, 54]. El incremento en el área de los sitios borde en los que el metal promotor facilita la formación de vacancias de azufre se ha relacionado con la actividad catalítica. Chianelli y col. describieron que metales promotores como el níquel (o el cobalto) ubicado en los bordes de las láminas de MoS<sub>2</sub> comparten átomos de azufre con el molibdeno de forma que la fuerza de enlace de los átomos de azufre es óptima para la formación de vacancias de azufre [55].

Otra estrategia para incrementar la actividad catalítica consiste en emplear los compuestos tipo hidrotalcita como plantilla para obtener los óxidos mixtos con altas áreas superficiales, cuya posterior sulfuración conduce a materiales autoportados con alta actividad catalítica para remoción de azufre [15, 17, 56, 57]. En 2011, L. Wang y C. Li y col. [22] describen un método novedoso en el cual utiliza una hidrotalcita Ni-Al como director estructural, para generar un catalizador multimetálico NiAlMoW con cinco veces mayor actividad en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4-6 dimetil dibenzotiofeno respecto de la actividad de un catalizador comercial CoNiMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Adicionalmente, se ha reportado que la presencia de agentes quelantes durante la síntesis del catalizador de hidrotratamiento, tiene efectos favorables.

(1) Promueve la dispersión de componentes activos, Mo, en la superficie del soporte.

(2) Disminuye la interacción del componente activo, Mo, y del promotor, Co(Ni), con el soporte permitiendo así a la formación de sitios activos tipo II después de la etapa de sulfuración.

(3) La influencia de agentes quelantes se ha relacionado con la prioridad en la sulfuración del componente activo, Mo, lo cual tiene como consecuencia evitar que el promotor, Co(Ni), por efecto de la temperatura de sulfuración se aglomere [58]. Esto último conduce a formación de especies activas mixtas CoMoS localizadas en las esquinas de láminas de MoS<sub>2</sub>.

La combinación de soportes a base de MgO, donde para la impregnación metálica se usó un solvente no acuoso y un agente quelante (ácido nitrilo-tri-acético, NTA) es una estrategia

novedosa propuesta por Luděk Kaluža en 2015 [39]. Por este método desarrolló catalizadores CoMo/MgO con actividad catalítica 3.3 veces mayor que un catalizador industrial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de referencia.

En otro trabajo se investigaron catalizadores soportados en óxidos mixtos CoMo/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO) y su influencia sobre la formación de sitios activos utilizando para la impregnación metálica urea como agente quelante [59]. Se observó que la combinación de MgO con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favoreció la dispersión metálica e inhibió la formación de espinelas entre promotor y soporte. Por ello se encontró una mejora significativa de los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO en la actividad catalítica para la remoción de S del DBT, en comparación con los catalizadores CoMo/MgO y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En base a estos antecedentes se concluye que:

- La disminución del contenido de azufre en los combustibles es una necesidad mundial que demanda el desarrollo de nuevos catalizadores con mayor capacidad catalítica para remover el azufre de fracciones de petróleo pesado conteniendo alto contenido de azufre.
- El efecto de la variación del contenido de Al en MgO, descrito por la relación Al/(Al+Mg), para producir soportes con propiedades ácido-base de sulfuros trimetálicos NiMoW, es una estrategia aún no estudiada de la que resulta interesante el desarrollar y caracterizar los sulfuros trimetálicos correspondientes. Así como evaluar su desempeño para la remoción de azufre.

En el presente trabajo de tesis se investigó el empleo de óxidos de MgO y MgO-Al como soportes alternativos para la preparación de catalizadores heterogéneos bimetálicos (NiMo) y trimetálicos (NiMoW). Para determinar su efecto en las propiedades catalíticas se evaluó el desempeño catalítico de estos materiales en la remoción de azufre de la molécula modelo de dibenzotiofeno.

**Capítulo II.**  
**HIPÓTESIS**

## **Planteamiento**

Por las características de los óxidos mixtos MgAl derivados de hidrotalcitas, que combinan basicidad, alta área superficial, pequeño tamaño de cristal y resistencia a la sinterización, resulta atractivo utilizarlos como soportes de sulfuros de metales de transición. Para el desarrollo del presente trabajo se plantea obtener hidrotalcitas Al-Mg por precipitación y cuya calcinación conduzca a precursores de óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO. Estos óxidos serán empleados como soportes de sulfuros NiMo(W), los cuales serán aplicados como catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

### **2.1 Hipótesis**

El uso de óxidos mixtos, derivados de hidrotalcita Mg –Al, con baja cristalinidad y alta área superficial favorecerá una buena dispersión de la fase activa de sulfuro NiMoS y NiMoWS, mejorando la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

### **2.2 Objetivos**

Obtener catalizadores con especies activas de sulfuros de Ni y Mo(W) soportados en óxidos derivados de hidrotalcita que muestren alta actividad en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. Para ello se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- 1.- Establecer los parámetros de síntesis óptimos para preparar compuestos de tipo hidrotalcita por el proceso de co-precipitación.
- 2.- Usar como soportes, óxidos derivados de la calcinación de hidrotalcitas, que tengan como características: (1) estabilizar al metal promotor, (2) potencializar la formación de especie activa mixta, de los sulfuros.
- 3.- Modificar las propiedades texturales y estructurales en las hidrotalcitas sintetizadas, variando el método de síntesis con relación molar de Al/(Al+Mg) de 0.20, 0.25 y 0.33, manteniendo constante la carga metálica Ni-Mo ó Ni-MoW con uso de ácido cítrico como agente quelante.
- 4.- Evaluar el efecto del cambio en la relación Al/(Al+Mg) sobre la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

**Capítulo 3.**  
**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### 3 Desarrollo experimental

#### 3.1.1 Síntesis de óxidos mixtos: MgAl-x.

Se empleó el método de coprecipitación para formar los geles precursores de hidróxido de magnesio y de aluminio. Inicialmente se prepararon dos disoluciones: A) 17.19 g (67 mmol)  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 25.16 g (67 mmol)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  + 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ; y B) 4.63 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (43 mmol) + 17.01g (425 mmol)  $\text{NaOH}$  + 150 mL  $\text{H}_2\text{O}$ . La relación  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$  fue: 0.20, 0.25, 0.33 (ver esquema 1). Luego, las disoluciones A y B se mezclaron gota a gota para la coprecipitación de la hidrotalcita de magnesio y aluminio de acuerdo con el método de Cavani, 1991 [60] y S. Miyata, 1975 [61]. Se utilizó el método de pH constante (a pH de 12), donde la disolución alcalina y la disolución con los cationes se combinaron al mismo tiempo.

Las disoluciones A y B se mezclaron mediante embudos de adición, acoplados a un matraz de dos bocas conteniendo 150 mL de agua a 70°C. La adición se realizó a una velocidad aproximada de 1-2 gotas por minuto, manteniendo la temperatura constante y agitando por medio de barra magnética. La lechada así obtenida se neutralizó mediante lavados con agua desionizada, filtrando al vacío. El sólido separado se secó en estufa a 80°C por 72 h y después fue triturado a la forma de polvo con un mortero y pistilo de ágata, sin malla específica.

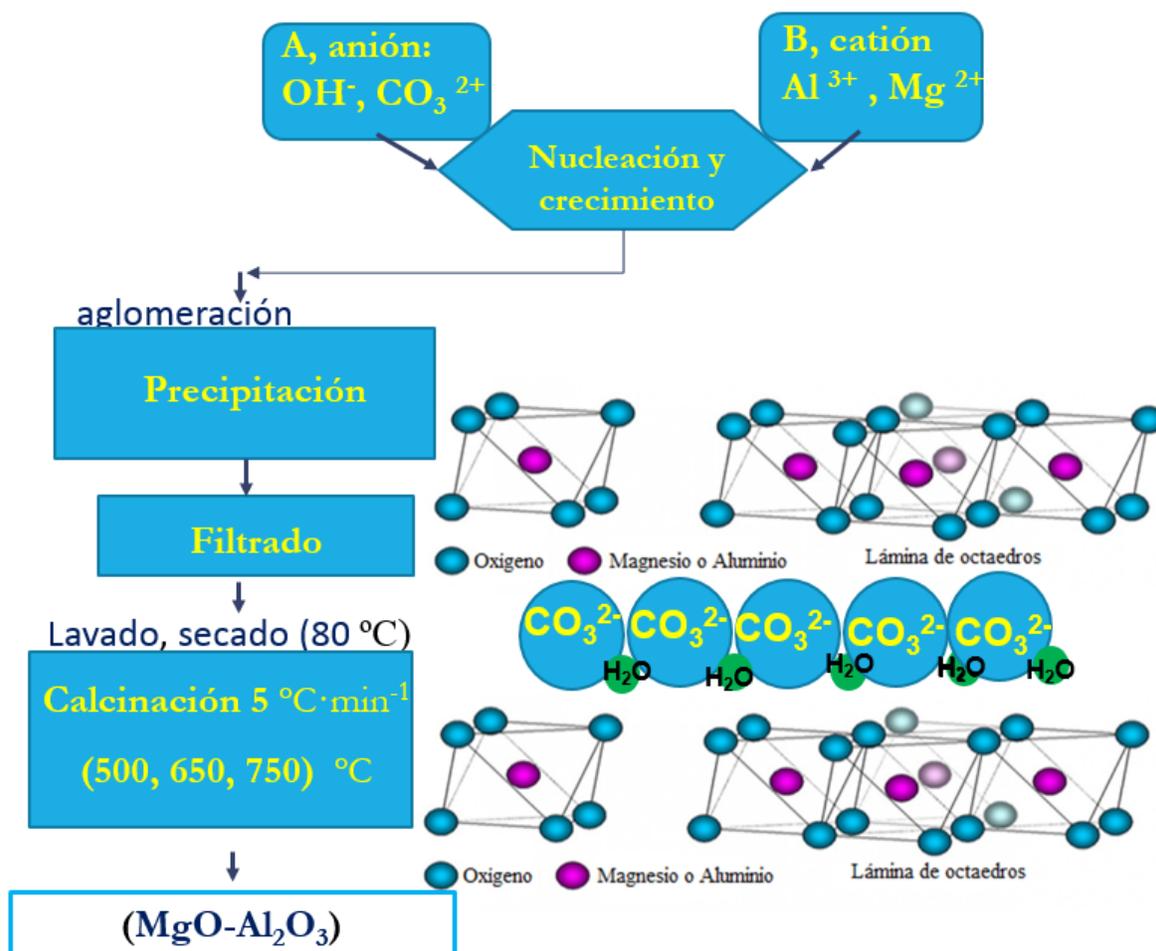
Finalmente, una parte de la hidrotalcita de magnesio y aluminio, se calcinó a 500°C por 4 h en una mufla para obtener la mezcla final de óxidos de magnesio y de aluminio que fue denominada MgAl-x (con  $x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$ ).

Para comparación se sintetizaron dos materiales más,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y MgO puros, también por precipitación. El material MgAl-1 (MgO) se sintetizó análogamente a las hidrotalcitas, pero sin adicionar aluminio, en el caso de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se empleó como agente de precipitación  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado. El sólido  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se sintetizó usando la cantidad apropiada de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0,49 mol.L<sup>-1</sup>) para preparar una disolución que contenía cationes  $\text{Al}^{3+}$  e hidróxido de amonio (3,9 N,  $\text{NH}_4\text{OH}$ -58%) como agente precipitante. La agitación se llevó a cabo durante 5 min a temperatura ambiente para la formación del gel. Después de obtener el gel, se detuvo la agitación magnética y el gel se secó en un horno a 85 ° C durante 18 h. En este caso, el sólido blanco ( $\text{AlOOH}$ ) no se neutralizó por lavados con agua desionizada, a diferencia de las hidrotalcitas MgAl-x. Luego el precursor se calcinó a 500 °C durante un período de 4 h para obtener la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estos materiales cuando son derivados de

hidrotalcita calcinada Al-Mg convencionalmente son denominados óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . En el presente trabajo de tesis se siguió la nomenclatura  $\text{MgAl-x}$ , donde  $x = \text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$  representa la relación molar en base a Aluminio ( $\text{MgAl-1}$  para alúmina,  $\text{MgAl-0.20}$ ,  $\text{MgAl-0.25}$ ,  $\text{MgAl-0.33}$  y  $\text{MgAl-0}$  para  $\text{MgO}$ , ver tabla 1).

Las hidrotalcitas y los óxidos derivados de su calcinación son materiales usados en catálisis básica, principalmente después de calcinación, pues generan óxidos con propiedades de interés en catálisis como:

(1) Alta área superficial, (2) propiedades básicas, (3) formación de óxidos mixtos con un pequeño tamaño de cristal [62, 63].



Esquema 1: Síntesis del óxido mixto  $\text{MgAl-x}$  ( $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ).

Tabla 1.

*Composición nominal de los materiales MgAl-x.*

Mg:Al (Molar)	<sup>a</sup> x = Al/(Al+Mg)
0:1	1.00
2:1	0.33
3:1	0.25
4:1	0.20
1:0	0.00

<sup>a</sup>x = composición molar

### 3.1.2 Síntesis de catalizadores trimetálicos NiMoW /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

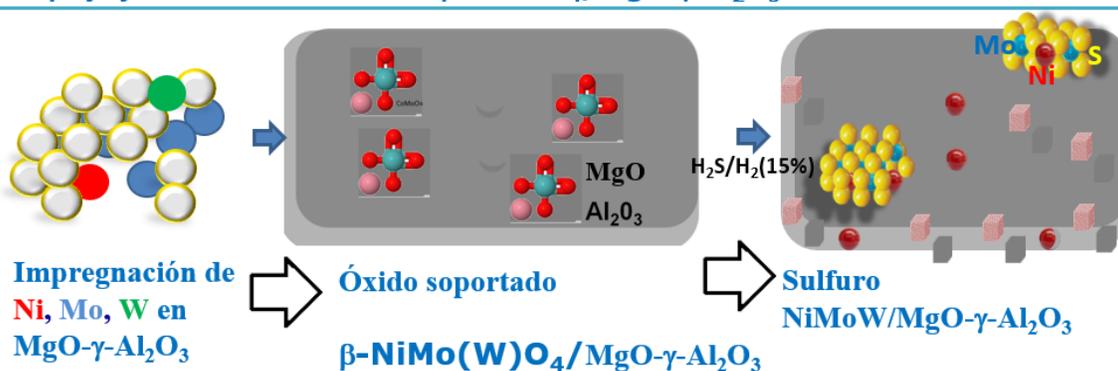
En la preparación de los precursores trimetálicos NiMoW-AC se utilizó como agente quelante orgánico al ácido cítrico (AC). En la primera etapa de la reacción, se preparó el precursor bimetalico a partir de la sal de amonio del anión citrato tetramérico de molibdeno  $[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]^{4-}$  de acuerdo con la estructura tetrámera propuesta por N. W. Alcock y col. [64], A.V. Pashigreva y col. [65] y J. Chen y col. [66]. Este anión se preparó a partir de heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $0.9 \times 10^{-3}$  mol de Mo) añadido en una disolución acuosa de ácido cítrico  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $0.8 \times 10^{-3}$  mol) a 60 °C, a pH de la solución.

En la Etapa 2, se adiciona el segundo y/o tercer metal y se completa la preparación de la solución de impregnación bimetalica/trimetalica. Para ello, se adicionan a la solución que contiene el anión  $[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]^{4-}$ , los metales W y Ni en forma de metatungstato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$  y acetato de níquel  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  conservando la relación molar trimetalica de  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}+\text{W})= 0.3$ .

Para la preparación de los catalizadores la composición se mantuvo en una relación molar de acetato de níquel: molibdato de amonio: ácido cítrico = 1: 2.4: 1.8. Ajustando el contenido de níquel a la relación óptima  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.3$ . El contenido de metal se fijó en  $\text{MoO}_3 = 13\%$ ,  $\text{NiO} = 3\%$  por gramo de soporte (9.1% de  $\text{MoO}_3 + 3.9\%$  de  $\text{WO}_3$  en los materiales

trimetálicos). La carga metálica se adicionó por co-impregnación con empleo del ácido cítrico como agente quelante de los metales Ni y Mo(W). Los materiales impregnados fueron secados a 80 °C por 12 h para ser caracterizados a través de espectroscopía UV- Vis y espectroscopía Raman (ver sección 7.4.2). Luego se calcinaron a 500 °C por 4 h para ser caracterizados a través de espectroscopía UV- Vis, difracción de rayos-x, ICP y fisiorción de N<sub>2</sub>. Finalmente, fueron activados en flujo de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> al 15 %, desde 25 °C a 400 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> por 1 h, previo a la realización de la prueba de actividad catalítica (esquema 2).

La adición controlada del complejo trimetálico permite mantener la estructura del complejo y obtener óxidos mixtos  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub>/MgO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Esquema 2: Procedimiento experimental de la preparación de los catalizadores.

### 3.2 Espectroscopía Ultravioleta-visible.

La geometría de coordinación metálica en los materiales se analizó por espectroscopía UV-Vis en un espectrómetro AvaSpec-2048 de Avantes, mediante el uso de una fibra óptica. Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente, en el intervalo de longitud de onda de 190-800 nm.

### 3.3 Espectroscopía Raman.

Los espectros de los materiales impregnados fueron obtenidos en un espectrofotómetro Jobin Yvon Horiba (ICDPS532M de Jobin Yvon Horiba), empleando como fuente de excitación un láser de neodimio-itrio-aluminio con longitud de onda de excitación en el verde,  $\lambda=532$  nm y un microscopio Olympus BX41 (Edison NJ). Los sólidos en forma de

polvo fino se colocaron en un portaobjetos sobre una rendija del microscopio. Los espectros se obtuvieron en aire y a temperatura ambiente en el intervalo espectral 100-3200  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.4 *Análisis termogravimétrico.***

El comportamiento térmico de los materiales hidrotalcita (~30 mg), se obtuvo simultáneamente en un analizador térmico TA Instruments Mod SDT Q600. Se realizó análisis termogravimétrico y termogravimétrico diferencial (TGA/DTGA). Las mediciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de aire, con un flujo de 10  $\text{mL min}^{-1}$  y con una velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  en el intervalo de temperatura de 30 a 700  $^{\circ}\text{C}$ .

### **3.5 *Microscopía electrónica de barrido (SEM).***

La morfología de los óxidos mixtos se determinó en un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL modelo 5300. Los óxidos se colocaron en un portamuestras usando pintura de grafito como adhesivo.

Las micrografías de los óxidos estudiados se obtuvieron a través de un detector de electrones secundarios con un haz de 15 kV a 2000 x y 5000 x. En las micrografías se observaron dos zonas, mismas que se cuantificaron por medio de un analizador de energía dispersiva de Rayos X (EDX).

### **3.6 *Microscopía electrónica de transmisión (TEM).***

La morfología de los catalizadores fue estudiada por microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un microscopio JEOL 2200 FS. Los catalizadores fueron dispersados en ultrasonido en isopropanol y se adicionó una gota de la suspensión en una rejilla de carbono recubierta con Cu.

### **3.7 *Composición química por EDX e ICP.***

Se realizó una estimación cualitativa y semicuantitativa de los componentes de los óxidos mixtos, magnesio, aluminio y oxígeno por EDX en un equipo SEM JEOL modelo 5300. El SEM tiene integrado un analizador de energía dispersiva de Rayos X, EDX, Thermo Noran, modelo SuperDry II. El voltaje de operación fue de 15 kV del haz de electrones, utilizando un filamento de tungsteno y la presión de operación fue de  $1 \times 10^{-5}$  Torr. La composición

química se determinó por espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) en un equipo Vista-MPX Varian con detector CCD.

### ***3.8 Análisis por difracción de rayos-x.***

La caracterización estructural de los soportes y de los catalizadores se llevó a cabo obteniendo difractogramas de los polvos correspondientes en un difractómetro de Rayos-X, Philips X'pert, empleando radiación  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ) a voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA. Los difractogramas experimentales se compararon con los patrones de difracción de una base de datos, International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD 2009), para la identificación de las fases presentes. El intervalo de barrido de  $2\theta$  abarcó de 10 a 70 grados, con una velocidad de  $0.02^\circ/0.5 \text{ s}$  para cada punto.

### ***3.9 Medición de basicidad por titulación con indicadores Hammett .***

La basicidad superficial de los sólidos fue determinada por el método de valoración de la basicidad del sólido con ácido benzoico en disolución de benceno, usando azul de bromotimol como indicador. El azul de bromotimol reacciona con los sitios básicos superficiales del catalizador observándose un cambio de color del azul al verde. La basicidad se expresa en unidades de mmol/g calculados en función del volumen requerido para la titulación con ácido benzoico, la basicidad superficial medida a través de su titulación con ácido benzoico fue de acuerdo con el método de Tanabe [[67](#), [68](#)].

### ***3.10 Análisis de XPS.***

Los experimentos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (denominada XPS por sus siglas en inglés) se llevaron a cabo con un espectrómetro SPECS equipado con un analizador PHOIBOS WAL modelo DLD, HAS 3500, utilizando radiación monocromática con una fuente Aluminio línea  $k_\alpha$  (1486 eV). Se obtuvieron espectros de alta resolución durante el experimento, las energías de amarre se referenciaron a la señal del elemento C 1s ubicado en 284.8 eV, los espectros obtenidos se trataron con el software CASA XPS para las ventanas de Al2p, Mg2p y O1s.

### 3.11 Cargas Mülliken y densidad de estados.

Las cargas de Mülliken es un método de análisis de la densidad electrónica que consiste en asignar cargas atómicas parciales mismas que son importantes para el análisis de reactividad química [69, 70]. Las cargas de Mülliken (de valores negativos) dan información sobre la basicidad de átomos de oxígeno [71]. Las cargas de Mülliken se pueden emplear para predecir la reactividad química al estar presentes en parámetros de reactividad que describen a los átomos como nucleófilos o electrófilos [71, 72]. De esta manera, las cargas de Mülliken son importantes en catálisis ácido-base ayudando a elucidar mecanismos de reacción [73, 74].

Para comparar propiedades ácido-base determinadas experimentalmente de MgO se calcularon teóricamente las cargas de Mülliken. El MgO fue obtenido por calcinación de hidrotalcita de Mg con Al, en hidrotalcitas e hidrotalcitas calcinadas es conocida la sustitución isomórfica de Mg por Al que en función del grado de sustitución determina sus propiedades ácido-base y propiedades catalíticas [48, 50]. Para el estudio teórico, se consideró la celda unitaria para MgO (grupo espacial, Fm-3m) debido a que dicha celda es representativa para describir propiedades del sistema cristalino en bulto. Esta celda unitaria inicial se modificó por sustitución isomórfica de átomos de Mg por átomos de Al, y así se modelaron distintas soluciones sólidas de fórmula  $Al_xMg_{(1-x)}O$  con  $x = 0, 0.20, 0.25, 0.33$  y 1).

Experimentalmente se ha encontrado que la fase cristalina principal en hidrotalcitas Mg-Al consiste de MgO mezcladas con  $MgAl_2O_4$  y alúmina [59, 75], sin embargo nosotros solo encontramos MgO y  $MgAl_2O_4$  (de acuerdo con los datos experimentales de difracción de rayos-x). Por ello, en el estudio teórico se consideró incluir los compuestos  $MgAl_2O_4$  ( $x=0.65$ ) y  $\gamma-Al_2O_3$  ( $x=1$ ).

Para los efectos de intercambio y correlación electrónica, se empleó el funcional de gradiente corregido, Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [76-78]. Se optimizaron las distintas configuraciones estructurales  $Al_xMg_{(1-x)}O$ , se realizó un análisis de población por el método de Mülliken para asignar cargas a los átomos de Al, Mg y O. Así como un análisis de la densidad de estados electrónicos.

### 3.12 Determinación de la Superficie específica por fisisorción de N<sub>2</sub>.

La superficie específica y porosidad de los óxidos mixtos y catalizadores, se caracterizó mediante análisis de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición, -196.6°C, empleando un analizador de fisisorción MICROMETRICS (Tristar II 3020). Antes del análisis las muestras, sólidas en forma de polvo, se desgasificaron en condiciones de vacío a 300°C y por 8 h.

A partir de los datos de las isothermas de adsorción-desorción, medidos en el intervalo de presiones relativas ( $p/p_o$ ) de  $10^{-5}$  a 0.995, se calcularon la superficie específica ( $S_{BET}$ ), el volumen total de poro ( $V_T$ ) y la distribución de tamaño de poro ( $D_p$ ) para cada uno de los sólidos, aplicando las aproximaciones clásicas de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y de Barret-Joiner-Halenda (BJH). La presión de saturación se registró continua y automáticamente en el curso de las mediciones de adsorción-desorción. La superficie específica de los sólidos se determinó a partir de los datos de la porción lineal de la gráfica BET, en el intervalo de presiones relativas 0.05 a 0.35, utilizando los valores que mejor se ajustaron para dar la recta [79]. La distribución del tamaño de poro se estimó a partir de los datos de desorción de las isothermas [80] y el volumen de poro se calculó a la presión relativa de 0.95 [81].

### 3.13 Actividad catalítica en HDS de dibenzotiofeno (DBT).

Los catalizadores en estado óxido fueron activados en flujo 15 vol. % H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (4 L h<sup>-1</sup>) a 400 °C (a 10 °Cmin<sup>-1</sup>) por 1 h. La prueba de actividad se realizó en un reactor por lotes (Parr 4848). La mezcla de reacción consistió en ~0.2268 g de DBT en 100 mL de *n*-hexadecano (con pureza 98 % y 99 %, respectivamente; ambos de Aldrich) y por adición de ~0.20 g ±0.1 catalizador tamizado (80–100 mallas, ~0.165 μm de diámetro promedio de partícula para evitar problemas por difusión de masa). Las condiciones del experimento fueron: P = 5.5 MPa, T = 320 ° C y 700 rpm velocidad de agitación. Se tomaron alícuotas periódicamente y se analizaron por cromatografía de gases (Agilent 7890A con detector de ionización por flama y columna capilar Agilent 19091J-413, con dimensiones de 30mx320μmx0.25μm).

Para el cálculo de la velocidad inicial ( $-r_A$ )' se utilizó la ecuación (1)

$$(-r_A)' = \left( \frac{dC_A}{dt} \right) m^{-1} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde  $(dC_A/dt)$  representa el cambio en la concentración molar del reactivo A respecto del tiempo y  $m$  es la masa de catalizador. La ecuación 1 representa la actividad catalítica (mol transformado de DBT por segundo y gramo de catalizador ( $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ )).

**Capítulo 4.**  
**RESULTADOS**

## 4 Resultados.

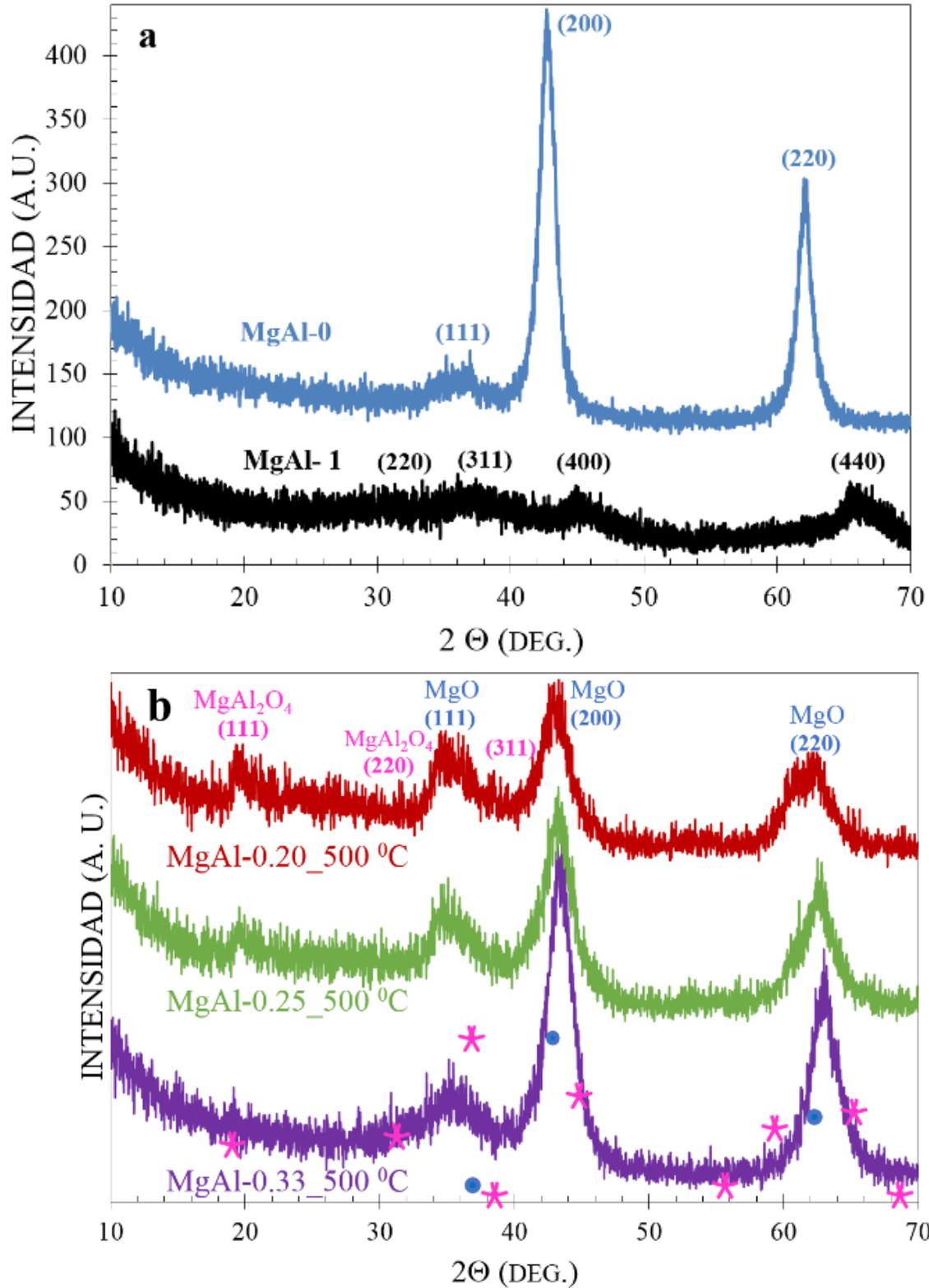
### 4.1 Caracterización de óxidos mixtos MgAl-x.

#### 4.1.1 Difracción de rayos-x de óxidos mixtos MgAl-x.

Los patrones de difracción de los materiales calcinados se muestran en la Figura 1. El material MgAl-0 (Fig. 1-a) y los óxidos mixtos presentaron las señales de difracción características de la celda de MgO periclusa con estructura cristalina cúbica (tarjeta JCPDS No. 45-0946) con reflexiones en  $2\theta = 36.5^\circ, 42.9^\circ, 62.7^\circ$ , así como de la fase espinela  $MgAl_2O_4$ . A medida que la estructura de MgO (MgAl-0) se modifica con Al progresivamente se observaron desplazamientos en la posición del plano principal (200) de MgO (Fig. 1-b). La posición del plano (200) se desplazó a la derecha en el siguiente orden:  $42.74^\circ$  (MgAl-0),  $42.95^\circ$  (MgAl-0.20),  $43.19^\circ$  (MgAl-0.25), y  $43.38^\circ$  (MgAl-0.33). La posición del plano (200) más intenso presentó valores de ancho a media altura (FWHM) de 1.46, 2.25, 2.17 y 2.13, respectivamente. El desplazamiento del plano (200) de  $42.7^\circ$  a  $43.9^\circ$  se atribuye a la sustitución isomórfica de Mg por Al ( $Mg^{2+}=0.65 \text{ \AA}$ ,  $Al^{3+}=0.50 \text{ \AA}$ ) en acuerdo con el reporte de Corma y col. que indicaron que la sustitución progresiva de Mg por Al disminuye el tamaño de la celda cristalina de MgO [52].

El tamaño de cristal de los óxidos mixtos MgAl-x calculado por la ecuación de Scherrer fue de 6.10, 3.97, 4.12 y 4.20 nm para MgAl-0, MgAl-0.20, MgAl-0.25, y MgAl-0.33 respectivamente. Para el cálculo de tamaño de cristal se empleó el procedimiento descrito en el apéndice 7.1.1. Se utilizó la ecuación de Scherrer y el valor de ancho de pico a media altura se calculó usando el programa Jade.

Del mismo modo, los picos anchos en el patrón de difracción de los óxidos mixtos MgAl-0.20, 0.25 y 0.33 son indicativos de un material con bajo grado de cristalinidad, esto es la reducción en la cristalinidad causa que los picos de difracción se ensanchen. En este sentido los óxidos mixtos MgAl-0.20, 0.25 y 0.33 presentaron estructura menos cristalina que MgAl-0 pero también presentaron estructura cúbica de MgO como fase principal con formación de fase espinela  $MgAl_2O_4$  como fase secundaria en todos los casos. El perfil de difracción de MgAl-1.00 corresponde con las señales de reflexión de  $\gamma-Al_2O_3$ . Las líneas de difracción que se encuentran en  $2\theta = 32, 39, 46$  y  $67^\circ$ , corresponden a la difracción de los planos (220), (311), (400), y (440), respectivamente (JCPDS-47-1308).



**Figura 1.** Patrones de difracción de rayos-x de Materiales calcinados a 500 °C. (a) óxidos puros MgAl-0 (MgO) y MgAl-1 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). (b) Óxidos mixtos.

#### 4.1.2 Propiedades texturales de óxidos mixtos MgAl-x.

Para calcular la superficie específica de los sólidos MgAl-x se midieron los datos de fisisorción de N<sub>2</sub> aplicando el método BET [62] en el intervalo de presiones relativas de 0.05 a 0.35, utilizando los valores que mejor se ajustaron para dar la recta [79, 80] y los valores son reportados en la tabla 2. En esta tabla, es posible ver que los soportes puros recién preparados se obtuvieron con altas superficies específicas. Los óxidos mixtos MgAl-x presentaron áreas superficiales más bajas que los óxidos puros, pero similares entre sí.

Los sólidos mixtos MgAl-x presentan un área BET aproximada de 125 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, el cuales menor en aproximadamente 48 y 62 % respecto del valor del área de alúmina y magnesia, 260 y 200 m<sup>2</sup> respectivamente. Esta disminución de área puede ser atribuida al método de co-precipitación por el cual se prepararon los óxidos en donde se suele obtener menores valores de área comparados con materiales fabricados por el método sol-gel.

Para los óxidos mixtos a mayor contenido de Al de acuerdo con el aumento en el radio Al/(Al+Mg), tanto el área de la superficie como el volumen de poro disminuyeron (los valores de volumen fueron 0.84, 0.51 y 0.24 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> para x = 0.20, 0.25 y 0.33 respectivamente). Dicho incremento se debió al efecto estructural del Al que consiste en crear más defectos debido a la expulsión de aniones y agua durante la calcinación de las hidrotalcitas (análisis TGA).

Tabla 2.

*Superficie específica de los sólidos soportes MgAl-x.*

MgAl-x	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>BJH</sub> (nm)	V <sub>BJH</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Basicidad <sup>a</sup> (mmoles.g <sup>-1</sup> <sub>cat</sub> )
0.00	200	17.0	1.14	0.30
0.20	133	22.3	0.84	0.17
0.25	127	12.8	0.51	0.23
0.33	119	17.9	0.24	0.17
1.00	262	5.4	0.46	0.12

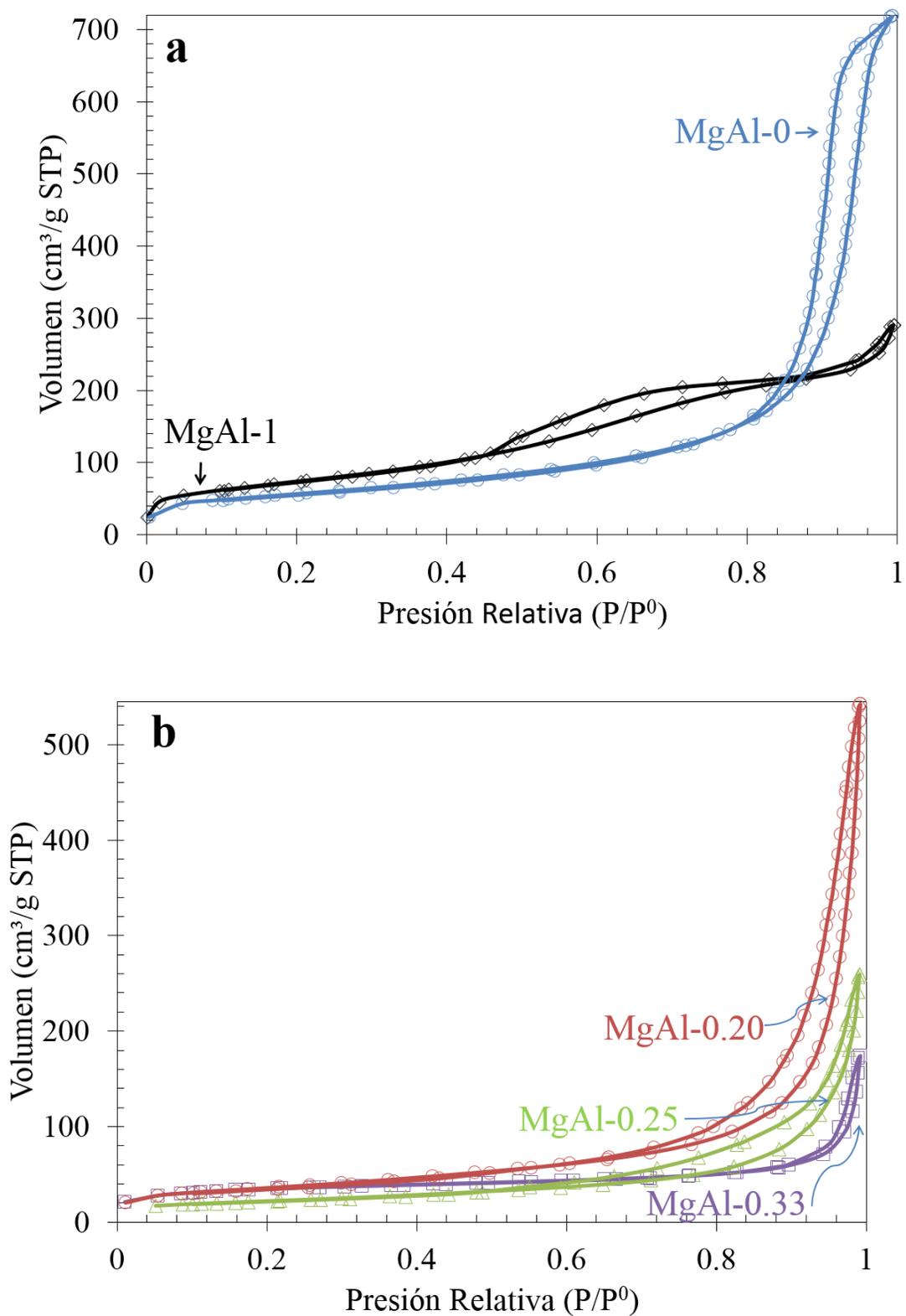
\*S<sub>BET</sub>, Superficie específica BET<sup>a</sup> Determinada por titulación con ácido benzoico (indicador de Hammet)

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la alúmina, magnesia y sus óxidos mixtos se presentan en la Fig. 2 a-b; Los óxidos puros presentan isothermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC [82], lo cual indica la característica mesoporosa de los

materiales. Las isothermas, presentan un punto de inflexión que es apenas perceptible y que sugiere principalmente la condensación capilar en mesoporos.

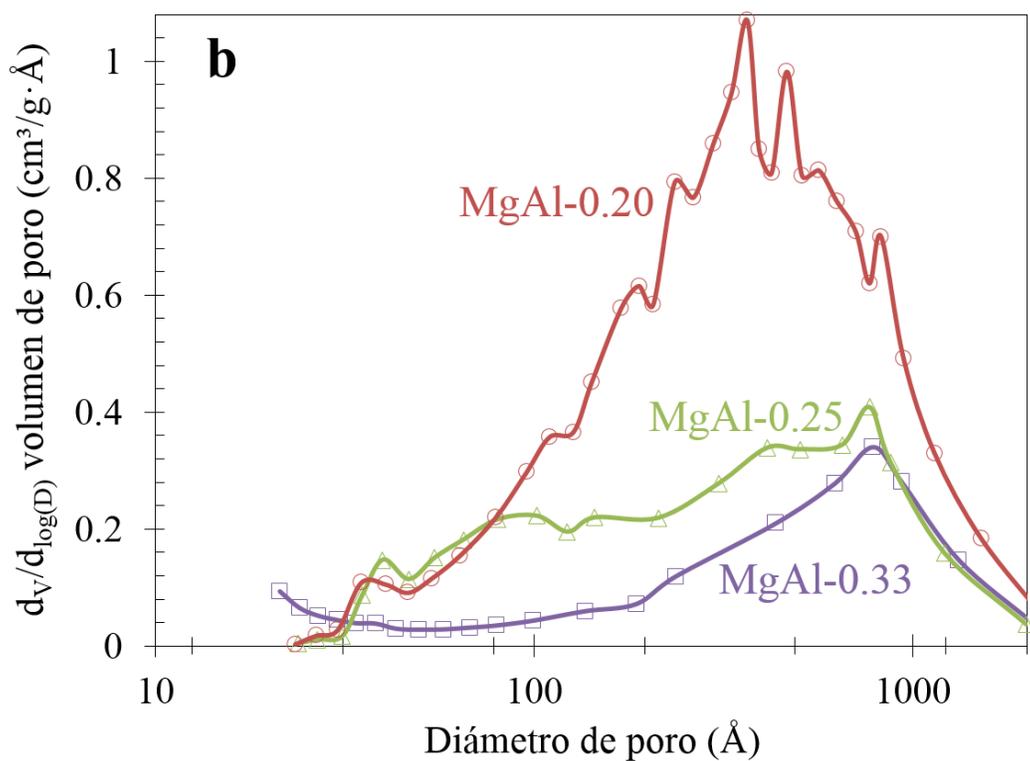
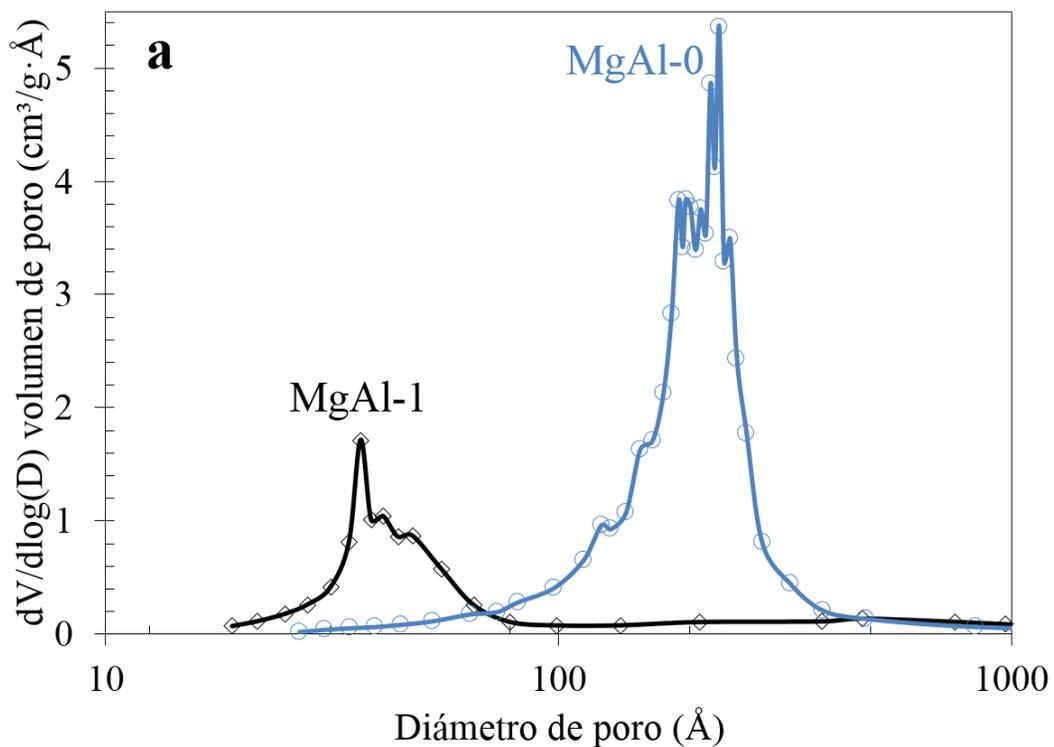
Los óxidos mixtos presentan isothermas tipo II asociadas a materiales macroporosos. En este caso se observaron distintos lazos de histéresis para cada material. Las isothermas de los sólidos MgAl-0.33, MgAl-0.25 y MgAl-0.20 presentaron tipo lazos de histéresis tipo H3, de la clasificación IUPAC [83, 84] que no tiene meseta a altos valores de  $P/P^\circ$ . Estos ciclos de histéresis están asociados con diferencias en los mecanismos para el llenado y el vaciado del sistema de mesoporos. La histéresis tipo H3 revela porosidad no uniforme ya sea tanto en forma como tamaño, tal como lo muestran las gráficas de distribución de la porosidad en la figura 3. Los materiales MgAl-0.33, MgAl-0.25 y MgAl-0.20, presentaron tanto mesoporos como macroporos y diferente intensidad a lo largo de la curva de distribución de tamaños. Además, el tipo de histéresis H3 se asocia a poros largos y abiertos e interconectados con forma de rendijas, los cuales permiten una fácil difusión de reactivos a través de estos materiales.

Los soportes puros  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y MgO exhibieron un ciclo de histéresis de tipo H4 y H2 respectivamente. En el caso de la alúmina (MgAl-1.00) se observó un lazo de histéresis H4 el cual se describe como la aparición de un plato en su mayoría horizontal a presiones relativas ( $P/P_0$ ) bajas. La histéresis H4 se asocia a poros en forma de rendijas para estructuras que contiene cierto grado de microporosidad en el material (poros  $<2$  nm IUPAC) [83], tal como indica el mayor punto de inflexión (si se compara contra la curva de MgO, en la parte superior de la figura 2, que se aprecia como una mayor pendiente a bajas valores de  $P/P_0$ , al inicio de la curva de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ ). La histéresis H2 observada para MgO significa que se tienen mesoporos (poros entre 2 y 5 nm), que son generalmente esféricos, en donde la boca del poro es más estrecha que el cuerpo en sí, también conocidos como poros en forma de cuello de botella. Estos poros tienen encogimiento a la salida.



**Figura 2.** Isothermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  para los óxidos puros (a) MgAl-0 (MgO), MgAl-1 ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y (b) mixtos MgAl-x.

A medida que Al modifica la red de MgO, hay cambios en la porosidad como indicaron los cambios en los lazos de histéresis de las isotermas mostradas en la figura 2. De manera que a mayor contenido de Al, a  $x=0.33$ , las isotermas presentaron menores lazos de histéresis. De acuerdo con las distribuciones de porosidad para cada material, mostradas en la figura 3 se observa que el material MgAl-0.20 presenta mayor distribución de poros, mientras que a mayor contenido en  $x=0.25$  se observa un desplazamiento a la derecha en la curva de distribución. El material MgAl-0.33, que contiene mayor cantidad de aluminio, presentó la mayor porosidad (macroporosidad). De esta forma se concluye que el Al ocasiona cambios en la porosidad disminuyendo la intensidad de la distribución de poros y desplazando el tipo de poros de mesoporos a macroporos. Este efecto de disminución en la distribución de porosidad (figura 3) lo asociamos con el tratamiento de calcinación de las hidrotalcitas (ver sección 7.1.2 de TGA). Durante el tratamiento de calcinación el contenido de Al en la red de hidrotalcita determina que una distinta cantidad de aniones interlaminares  $(\text{CO}_3)^{2-}$  y  $(\text{NO}_3)^{1-}$  sean expulsados, lo que aumenta linealmente con el contenido de Al, siendo mayor para  $x=0.33$ . Por tanto, la sustitución isomórfica de Mg por Al induce la formación de un material amorfo, con la correspondiente disminución en las propiedades texturales a mayor contenido de Al.



**Figura 3.** Distribución de diámetro de poro, calculada por el método BJH para (a) óxidos puros y (b) óxidos mixtos.

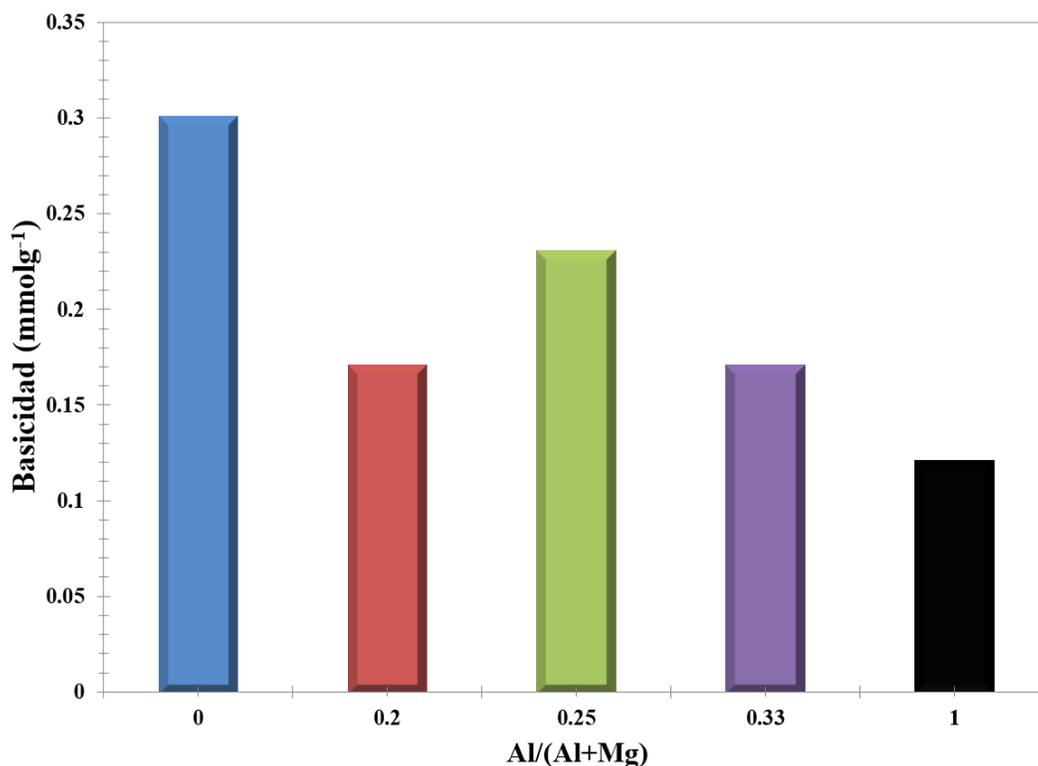
### 4.1.3 Valoración de la basicidad superficial en los óxidos mixtos.

La basicidad fue determinada experimentalmente por el método de valoración de Hammett y calculada teóricamente a través del análisis de cargas atómicas de Mülliken.

#### 4.1.3.1 Basicidad superficial con indicadores Hammet.

Los resultados por el método de valoración de Hammet (ver descripción del método en el apéndice 7.6) se incluyen en la figura 4. El MgO presenta la mayor basicidad ( $0.3 \text{ mmol g}^{-1}$ ) mientras que la alúmina tiene la más baja ( $0.12 \text{ mmol.g}^{-1}$ ), como se espera. Los óxidos binarios presentan valores intermedios, con un máximo en  $x = 0.25$ . La baja basicidad de MgAl-0.20 se puede explicar ya sea como una dispersión moderada de los iones de  $\text{Al}^{3+}$  en MgO o se puede atribuir a la formación de especies de Al superficiales  $\text{AlO}_y$ , las cuales cubren la superficie de MgO [85]. La disminución en basicidad a alto contenido de Al, i.e. en  $x=0.33$  puede asociarse con la formación de estructuras segregadas de espinelas  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [85]. La disminución en basicidad para el material MgAl-0.33 corresponde bien con la inestabilidad del material debido a una estructura defectuosa con alto contenido de aluminio, como es reportado en la literatura [86]. Así, nuestros resultados coinciden con la bibliografía mostrando un máximo en basicidad en  $x=0.25$  [50, 53, 86], indicando que la función del aluminio en los óxidos binarios es disminuir las propiedades básicas propias de MgO asociados con sitios básicos fuertes (aniones  $\text{O}^{2-}$ ) al formar sitios básicos de fuerza media ( $H \geq 7.1$ ) [87] asociados a pares Mg-O y sitios ácidos Lewis asociados a defectos superficiales con cationes accesibles ( $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) [88, 89]. El comportamiento observado de la basicidad superficial determinada por titulación con ácido benzoico, mostrando un máximo en  $x=0.25$ , coincide con resultados reportados que lo relacionan con el tipo de curva de distribución de porosidad [53]. La curva de distribución de porosidad mostrada en la figura está exhibiendo una curva de gran intensidad en MgAl-0.20, una curva amplia con mayor cantidad de mesoporos en MgAl-0.25 y una curva desplazada hacia la derecha con mayor cantidad de macroporos en MgAl-0.33 siendo el material MgAl-0.25 el que exhibió una distribución adecuada para permitir la difusión del ácido benzoico en los poros y la interacción con los sitios básicos superficiales.

Adicionalmente, la alúmina MgAl-1, exhibió un valor de basicidad ( $0.12 \text{ mmol g}^{-1}$ ) determinado por titulación que concuerda con el valor de referencia reportado por Tanabe anteriormente [44].



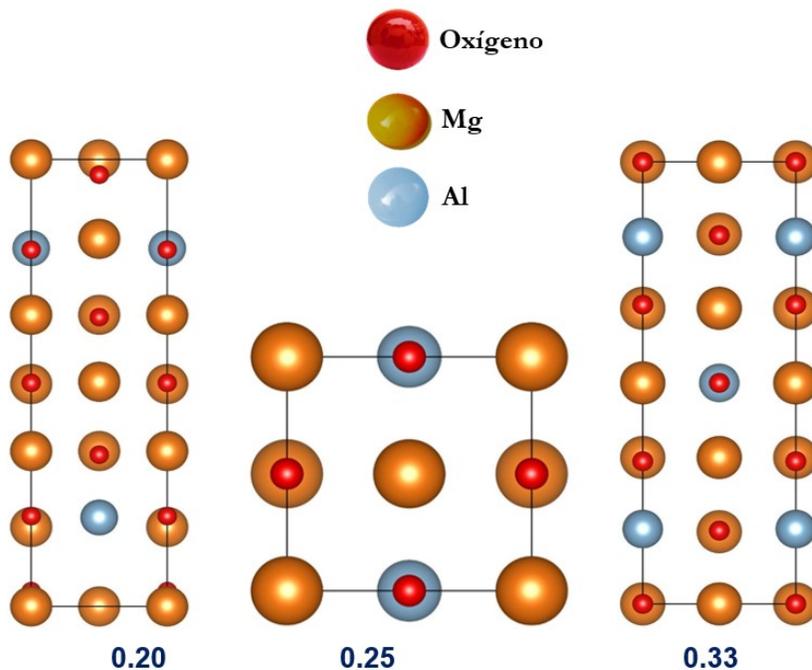
**Figura 4.** Basicidad de los soportes MgAl-x.

#### 4.1.3.2 Análisis teórico de cargas y densidad de estados.

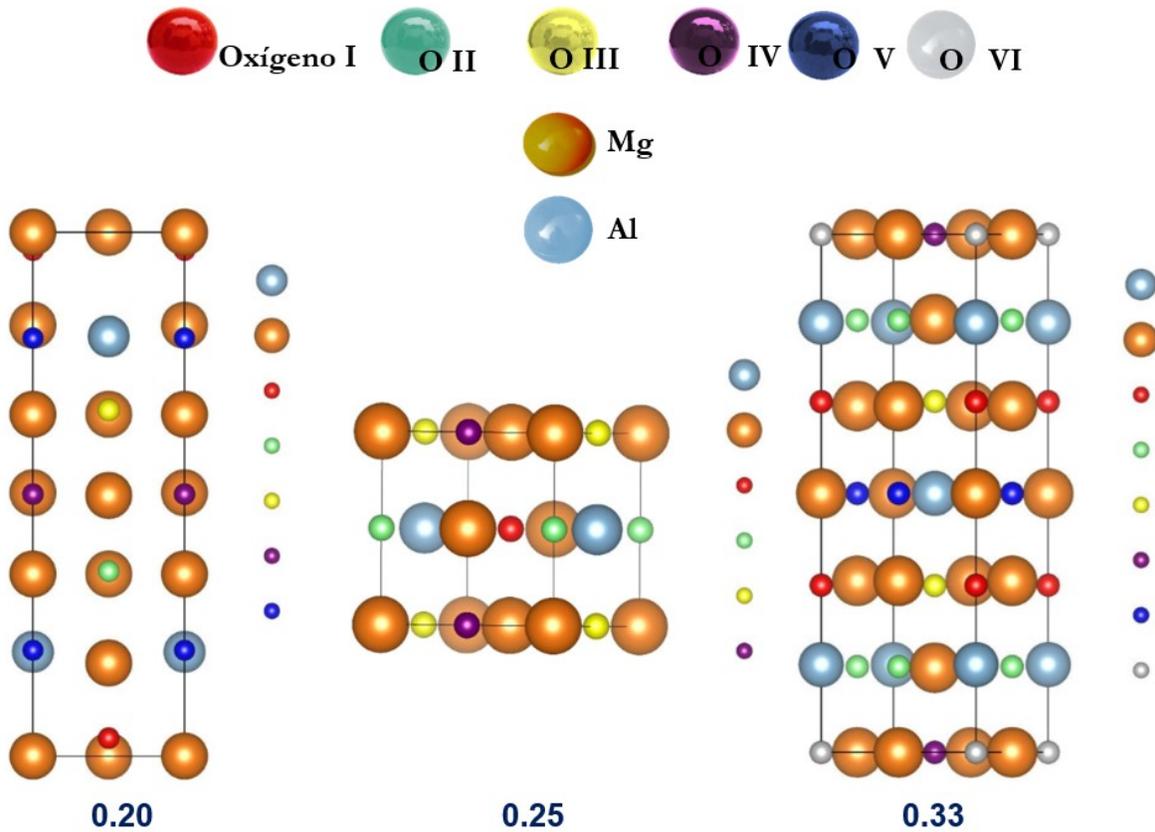
La fase cristalina MgO (periclasa) que se sintetizó en el laboratorio fue modelada por cálculos teóricos para comparar la basicidad experimental con la teórica, así como para comparar el efecto en la basicidad debido a la sustitución isomórfica de Mg por Al.

La sustitución isomórfica es una característica conocida para zeolitas e hidrotalcitas [52, 90], dicha característica determina sus propiedades acido-base las cuales se han correlacionado con sus propiedades catalíticas [52, 63, 91, 92]. En el caso de zeolitas [73], MgO [93] e hidrotalcitas [94, 95] se han hecho estudios teóricos tratando de correlacionar las propiedades teóricas con las propiedades experimentales de interés en catálisis. Para el presente trabajo la propiedad de interés en catálisis determinada teóricamente es la carga atómica de Mülliken.

Los materiales teóricos se representaron con la fórmula teórica  $Mg_{(1-x)}Al_xO$  ( $x = 0, 0.20, 0.25, \text{ y } 0.33$ ). En el caso de los óxidos modificados con Al ( $x=0.20, 0.25 \text{ y } 0.33$ ) para calcular las cargas atómicas de Mülliken se emplearon las celdas cristalinas mostradas en la figura 5 con diferente composición  $x$ , en donde  $x$  es función del Al,  $x=Al/(Al+Mg)$ . Las estructuras cristalinas optimizadas se muestran en la figura 6, estas estructuras representan la sustitución isomórfica de Mg por Al, así como el cambio en la coordinación de los átomos de oxígeno (mostrando en color rojo, verde, amarillo, morado, azul y gris los átomos de oxígeno de diferente posición en la celda cristalina). El número de oxígenos vecinos es asociado con el estrés en la red que provoca la sustitución de Mg por Al (dado que Mg tiene mayor radio iónico que Al,  $Mg^{2+}=0.65 \text{ \AA}$ ,  $Al^{3+}=0.50 \text{ \AA}$ ). De acuerdo con las estructuras optimizadas, mostradas en la figura 6 el número de oxígenos vecinos a los metales se modifica con el radio  $Al/(Al+Mg)$ . El material  $MgAl-0.20$  presentó 5 tipos de oxígeno vecinos a los átomos de Mg y Al, mientras que  $MgAl-0.20$  presentó 4 y  $MgAl-0.33$  presentó 6.



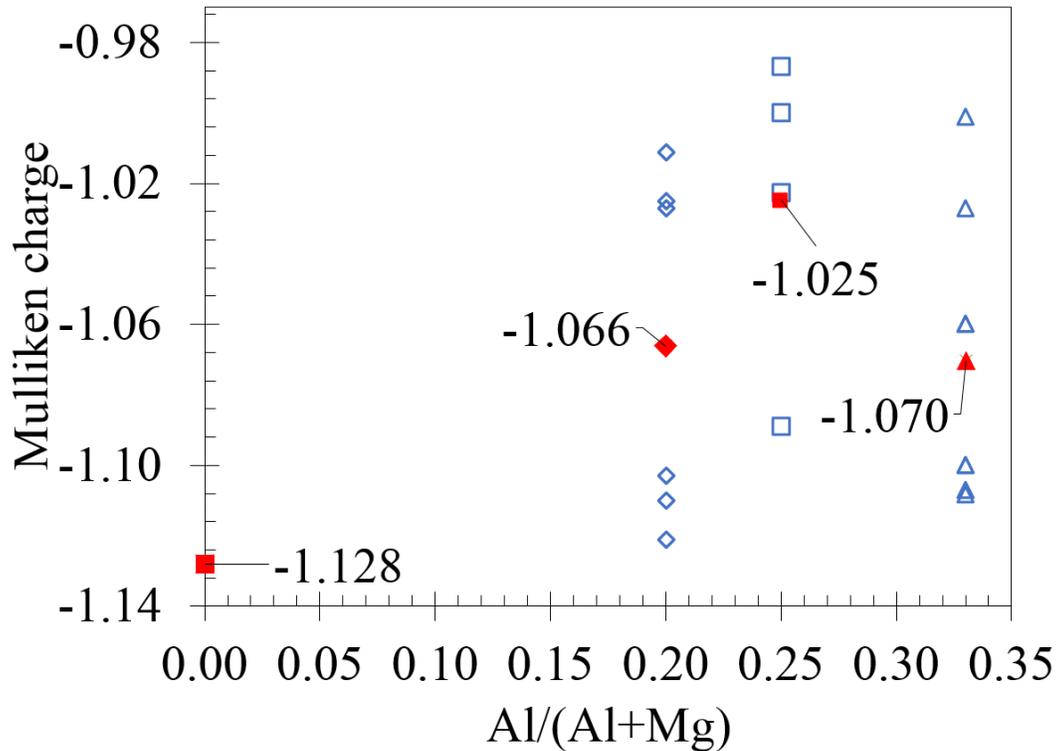
**Figura 5.** Estructuras de MgO modificadas por sustitución isomórfica de Mg por Al ( $x=0.20, 0.25 \text{ y } 0.33$ ).



**Figura 6.** Estructuras de MgO modificadas por sustitución isomórfica de Mg por Al ( $x=0.20$ ,  $0.25$  y  $0.33$ ), se incluyen los átomos de oxígeno en diferente color.

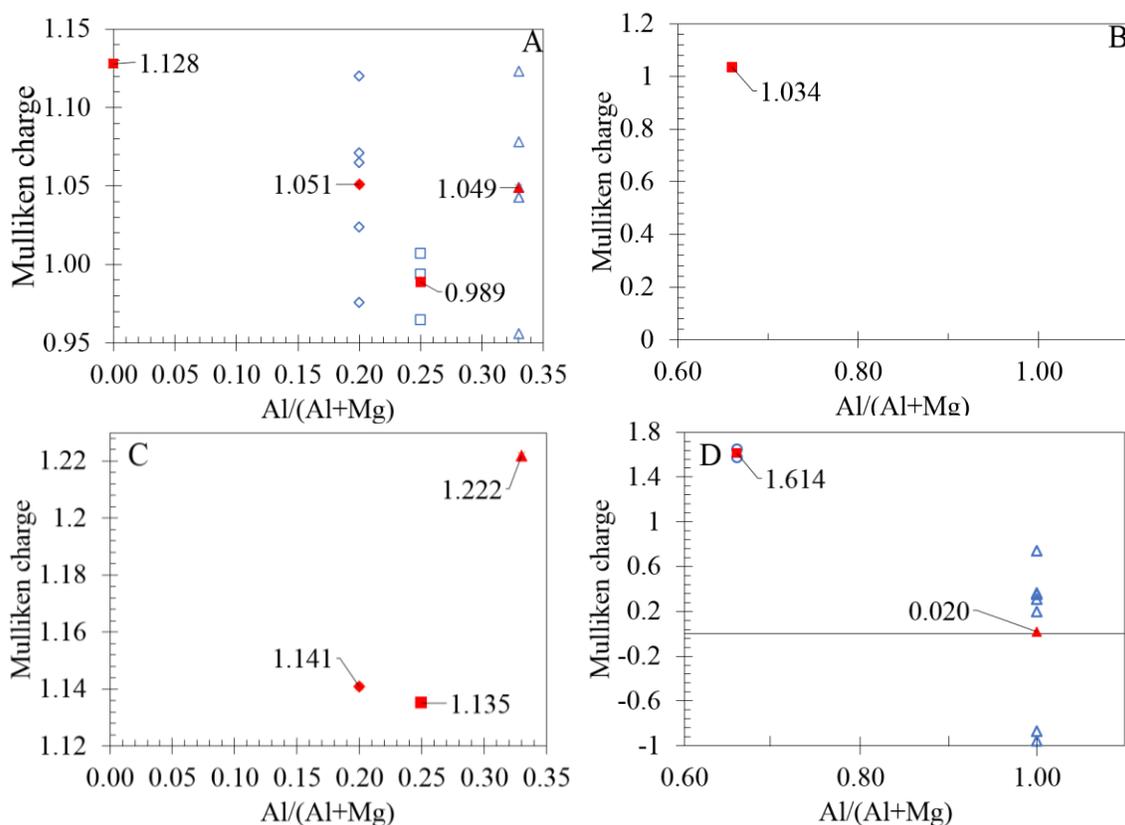
De acuerdo con Deka et al. [71], los átomos de oxígeno con carga negativa parcial se comportan como sitios básicos, por lo tanto, el análisis de las cargas de Mülliken para los átomos de O en los materiales se puede utilizar para calcular en forma teórica la fuerza básica. Los resultados se muestran en la figura 7. Se calcularon las tendencias generales de cargas de Mülliken para todos los átomos implicados en todos los materiales, aunque en la imagen 7 solo se presentan los valores obtenidos para las cargas de los átomos de oxígeno de los compuestos MgAl-0, MgAl-0.20, MgAl-0.25 y MgAl-0.33.

Adicionalmente se calcularon las cargas de Mülliken para la espinela  $MgAl_2O_4$  (MgAl-0.66) y la  $Al_2O_3$  (MgAl-1). La inclusión de la espinela en el presente estudio es debido a que en los difractogramas de rayos-x se observó MgO y  $MgAl_2O_4$ .



**Figura 7.** Distribución de cargas de los átomos de oxígeno como función de la relación atómica  $x$  para los óxidos mixtos  $MgAl_x$ . Los valores promedio de cargas están indicados con símbolos rojos.

La figura 7 muestra que todos los átomos de oxígeno en magnesia ( $MgAl_0$ ) presentan los mismos valores de carga de Mulliken lo que significa que tienen la misma carga negativa. Sin embargo, para los óxidos mixtos en función de la relación  $Al/(Al + Mg)$ , la carga de átomos de O presenta diferentes valores generándose una dispersión. Para estos óxidos, se puede notar que para  $x = 0,25$  ocurre la carga negativa promedio más baja, lo que implica que los átomos de oxígeno son menos básicos y se vuelven más reactivos, para aceptar carga negativa. Esto puede explicarse como una mayor reactividad debido a la deficiencia de carga en la capa de valencia.



**Figura 8.** Cargas de los átomos de Mg (A, B) y Al (C, D) como función de la relación atómica  $x$  para los óxidos mixtos  $\text{MgAl}_x$ . Los valores promedio de cargas de Mülliken están indicados con símbolos rojos.

Entonces, a partir de cargas de oxígeno la tendencia observada de la basicidad es  $\text{MgAl}_{0.0}$  (-1.128) >  $\text{MgAl}_{0.33}$  (-1.070) ~  $\text{MgAl}_{0.20}$  (-1.066) >  $\text{MgAl}_{0.66}$  (-1.056) >  $\text{MgAl}_{0.25}$  (-1.025) >  $\text{MgAl}_{1.0}$  (-0.376). Esta tendencia sería inversa para la acidez relativa de los materiales considerados en este estudio.

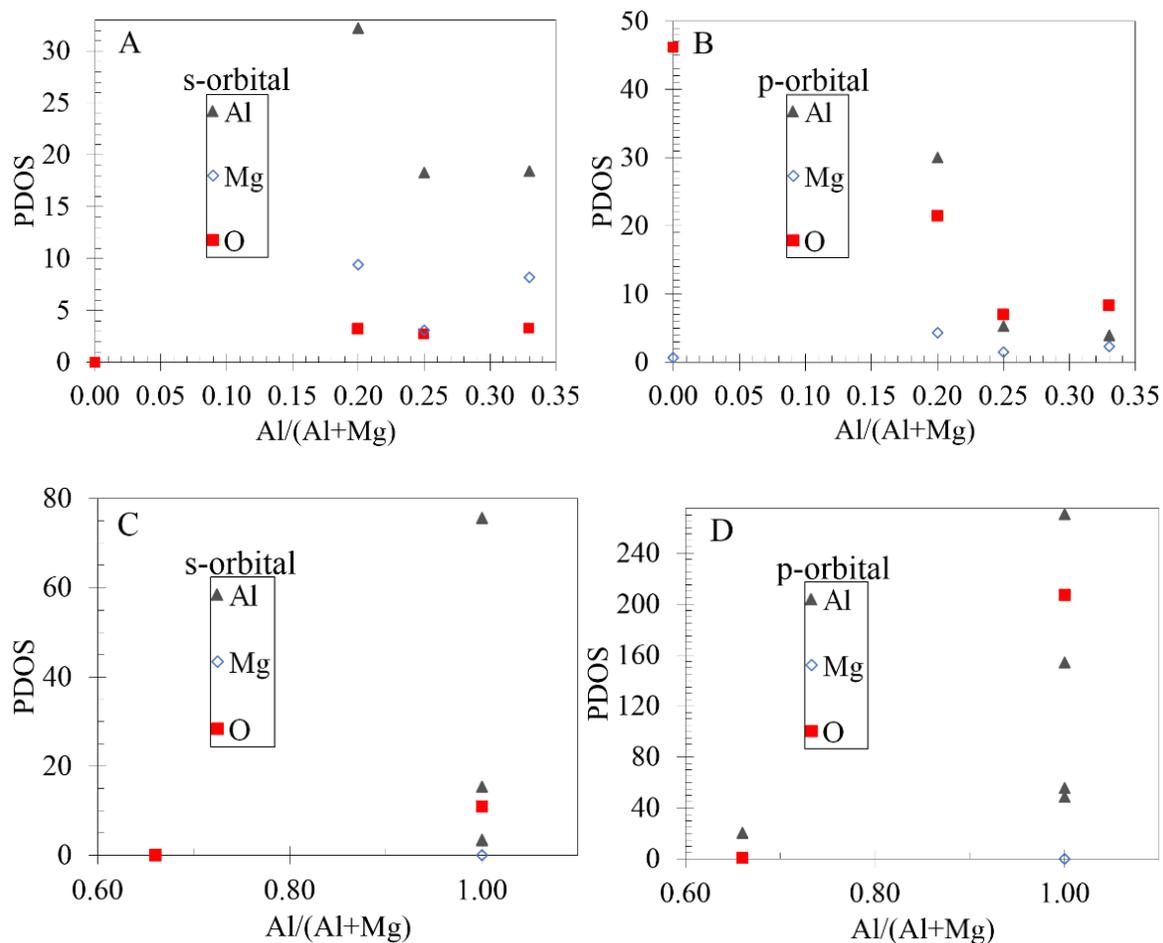
El cálculo de las cargas de Mülliken para Mg y Al se presenta en la figura 8. En esta figura para los átomos de Mg y Al se observó una tendencia similar en los valores de cargas. Para los átomos de Mg y Al la tendencia que se observó es que con la presencia de átomos de Al en la estructura de  $\text{MgO}$  se desplazan las cargas de Mg y Al, como muestra  $x = \text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}) = 0.25$ , que tiene el valor más bajo dentro de la serie. Para  $x = 0.66$  se observa una excepción a la tendencia en basicidad descrita anteriormente, hay mayor basicidad en  $x = 0.66$  que en los óxidos mixtos. Las cargas de aluminio de  $\text{MgAl}_1$  ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) se dispersan en

valores positivos y negativos (Fig. 8D) lo que indica que los átomos de aluminio presentan un entorno de carga heterogénea asociado con las coordinaciones octaédricas y tetraédricas del aluminio (Oh y Td).

### **Densidad de estados.**

La Fig. 9 A - D describe las contribuciones de densidad de estados parcial (PDOS) en el nivel de Fermi para los orbitales s y p correspondientes a los átomos de Mg, Al y O para todas las composiciones. Las Figs. 9 A-B muestran que para MgO puro ( $x = 0$ ), la densidad de estados muestra que los átomos de oxígeno del orbital 2p son los responsables de la conducción electrónica (PDOS = 47), mientras que el orbital s no contribuye (PDOS = 0).

Por el contrario, en los óxidos mixtos, la densidad de estados de los átomos de oxígeno presenta contribución de ambos orbitales (hibridación de los orbitales s y p) con una participación mayor de los orbitales p. Los óxidos mixtos también presentan contribución de ambos orbitales s y p para átomos de Mg y Al, particularmente a  $x = 0.25$  se alcanza la tasa más baja de contribución (hibridación) de todos los átomos (Al, Mg y O). Se debe mencionar que a este valor de  $x$  la participación de los orbitales s y p de Mg a la PDOS es la más baja en los óxidos mixtos, de acuerdo con las tendencias de basicidad antes mencionadas. Como resultado, destaca la promoción de Al para disminuir la participación de Mg al nivel de Fermi y la hibridación de los orbitales s y p (para átomos de Al y O) en óxidos mixtos. Para la espinela (MgAl-0.66) y la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 9 C y D) se observa lo siguiente: a) ambos compuestos presentan una participación preferente de átomos de Al y b) particularmente  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta hibridación de orbitales p y s de átomos de Al y O.



**Figura 9.** Contribuciones de los orbitales s y p (PDOS) en el nivel de Fermi para: los óxidos mixtos MgAl-x (A y B). Espinela MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C y D). Las etiquetas que describen los distintos elementos se incluyen en las gráficas.

#### 4.1.4 Análisis de composición de los óxidos mixtos.

##### 4.1.4.1. Análisis de composición por ICP y XPS.

Las composiciones de los óxidos mixtos MgAl-x se midieron por ICP y XPS, los valores correspondientes se muestran en la tabla 3. Se observó buena correspondencia entre los valores de ICP con los valores de la relación nominal Al/(Al+Mg).

Tabla 3.

*Composición atómica por ICP y XPS.*

MgAl-x	ICP		X <sup>a</sup>	XPS		X <sup>b</sup>
	x <sup>a</sup> nominal	%Al	%Mg	% Al	% Mg	XPS
0.00	0.0	26.6	0.00	-	21.1	0.0
0.20	4.6	16.5	0.22	4.4	11.1	0.28
0.25	6.3	17.9	0.26	4.8	10.9	0.30
0.33	9.4	17.6	0.35	6.3	9.3	0.42
1.00	30.8	0.0	1.00	25.6	-	1.0

<sup>a,b</sup> x = Al/(Al+Mg) composición nominal y superficial

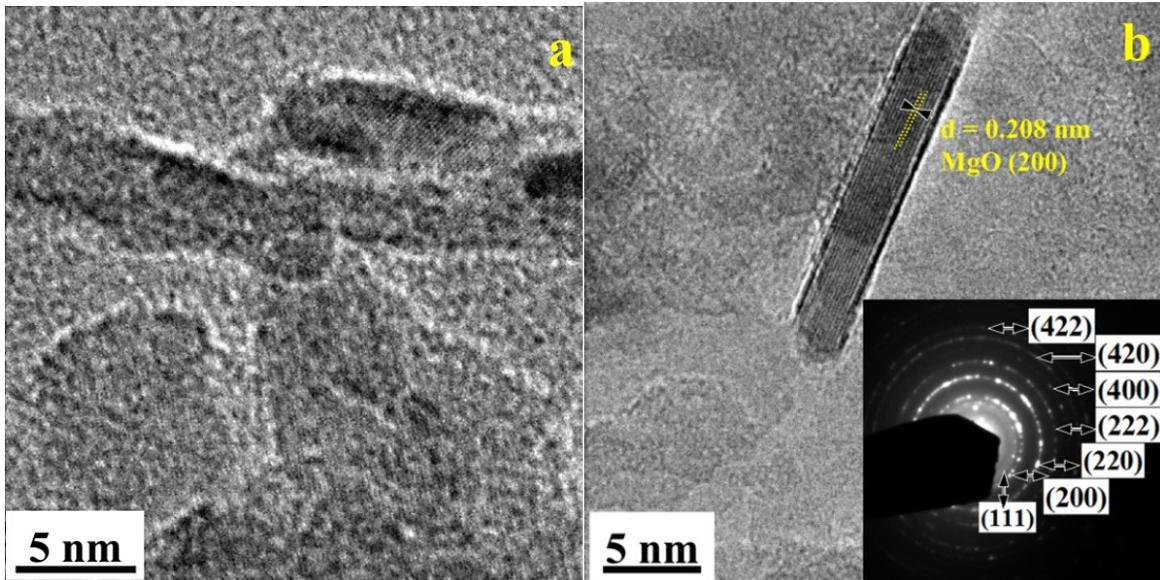
Los valores de ICP de los materiales MgAl-x mostraron buen ajuste con el contenido nominal de Al en la relación Al/(Al+Mg). Con estos valores se concluye que el método de preparación de los óxidos mixtos de Mg y Al, es adecuado para obtener óxidos mixtos con relación variable en la composición.

Los valores obtenidos por XPS para los picos Mg 2p y Al 2p presentaron la relación atómica Al/(Al+Mg) igual a 0.28, 0.30 y 0.42, correspondientes a x= 0.20, 0.25 y 0.33, respectivamente, los cuales son ligeramente superiores a los valores nominales. Este aumento en los valores determinados por XPS se asoció con un enriquecimiento superficial en Al consistente con la formación de espinelas tipo MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [96, 97]. Dentro de los óxidos mixtos los materiales MgAl-0.20 y MgAl-0.33 presentaron mayor enriquecimiento superficial que MgAl-0.25, lo cual está de acuerdo con las medidas de basicidad superficial.

#### **4.1.5. Microscopía electrónica de transmisión de los óxidos mixtos.**

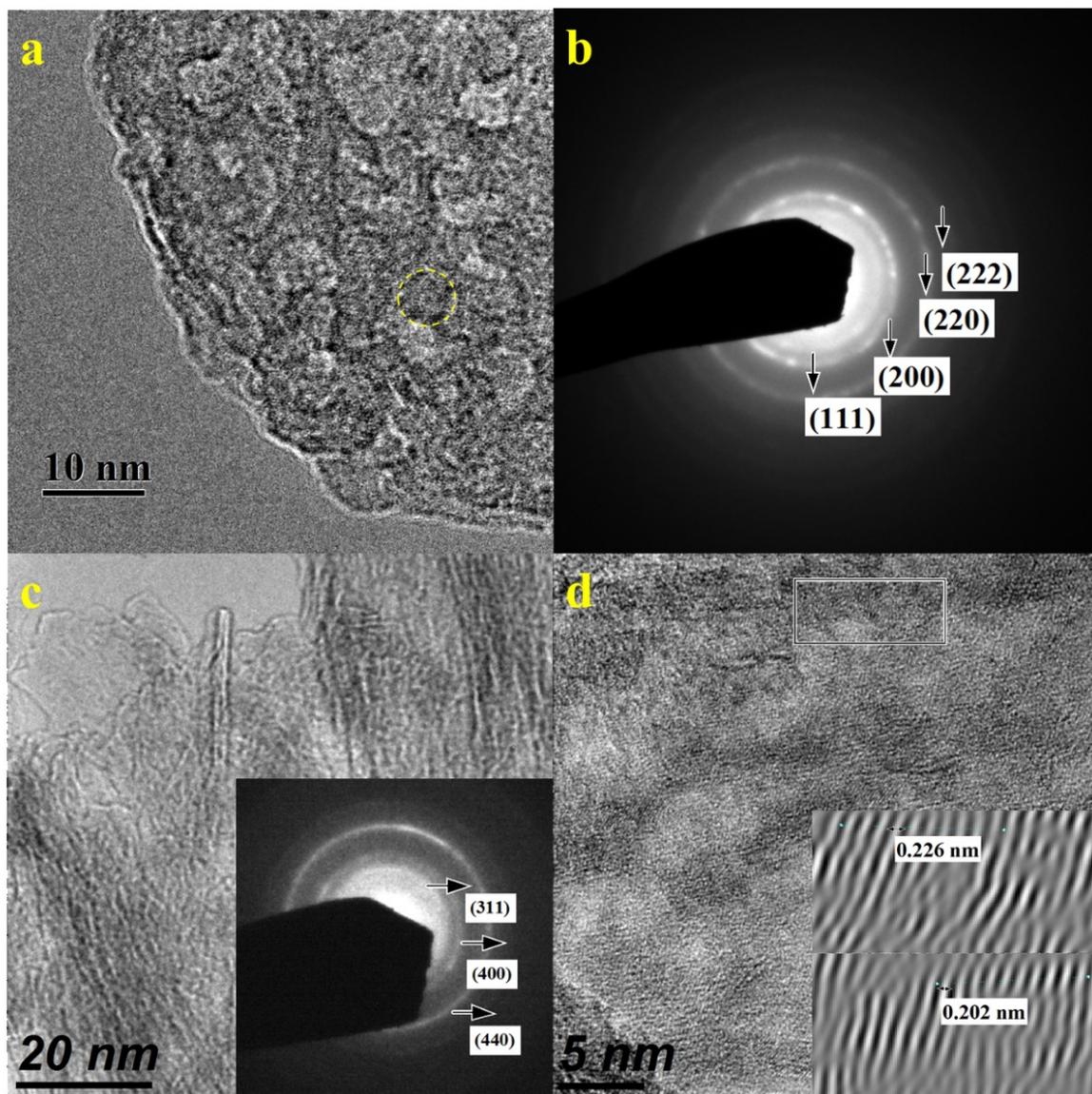
Las imágenes obtenidas por microscopía de transmisión de electrones para los óxidos mixtos y puros revelaron cambios en la morfología de las nanopartículas de los óxidos como función de la composición. La Figura 10-a tiene micrografías representativas para el material MgAl-0 que muestra MgO con forma de nanoplatos semihexagonales así como algunos nanorodillos con diámetros de 3.3 a 7.1 ±0.1 nm y longitudes de hasta 71 ±1 nm. La

micrografía en la imagen 10-b muestra las franjas nítidas de la red de MgO, con una separación interplanar de 0,208 nm correspondiente al plano (200).



**Figura 10.** Micrografías obtenidas por TEM de MgO, soporte catalítico.

El patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED por sus siglas en inglés) en la Figura 10-b confirmó la estructura cristalina de nanorodillos de MgO con difracción de los planos (111), (200), (220), (222), (400), (420) y (422), respectivamente.



**Figura 11.** Micrografías obtenidas por TEM de (a) MgAl-0.25, (b) patrón SAED de MgAl-0.25, (c), (d) micrografías de MgAl-1 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Las micrografías para los óxidos binarios MgAl-0.20, MgAl-0.25 y MgAl-0.33 fueron muy similares entre sí (Figura 11-a.). En estas muestras, se observaron nanoplatos de MgAl con mesoporosidad tipo agujero de gusano como lo propuso Harshad y col. [98]. Estas estructuras presentan típicamente una forma de plato hexagonal con poros (de 5 nm aproximadamente) asociada con la retención de la morfología del precursor de hidrotalcita [99]. El patrón SAED de los óxidos mixtos mostró solo planos de MgO periclase, (111),

(200), (220) y (222) (Figura 11-b). El óxido MgAl-1, correspondiente a la alúmina, (Figura 11-c-d.) presenta una estructura tipo hoja con pliegues [100]. El patrón de anillos SAED MgAl-1 mostró la difracción correspondiente a los planos (311), (400) y (440) de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 4.2 Caracterización de óxidos NiMo(W)/MgAl-x.

### 4.2.1 Espectroscopía UV-Vis.

Los espectros UV-Vis de los materiales calcinados a 500 °C fueron analizados en el intervalo de 200 a 900 nm. Los espectros de los materiales en estado óxido, bimetálicos y trimetálicos, se muestran en las figuras 12 y 13. Las bandas en la zona de 220 a 260 nm fueron asignadas a especies molibdato MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de coordinación tetraédrica [34], mientras que la banda con máximo de absorbancia en 320 nm fue asignada al enlace puente entre oxígeno y molibdeno Mo-O-Mo [101], donde el Mo tiene coordinación octaédrica. En particular el catalizador NiMo/MgAl-0 exhibió un ensanchamiento en la región de 220 a 420 nm (centrada a 320 nm). Esta banda ensanchada, es importante debido a que está relacionada con la aglomeración de polimolibdatos de coordinación octaédrica [102]. En el caso del precursor NiMo/MgAl-1 se exhibió una señal menos ensanchada que la anterior en forma de hombro centrada entre 300 a 320 nm, que nos sugiere que la aglomeración del molibdeno en coordinación octaédrica disminuyó. La señal correspondiente a la coordinación del Ni se observa en la zona del visible, donde aparecen dos bandas en 652 y 750 nm, como se observó en los precursores en estado óxido NiMo/MgAl-0 y NiMo/MgAl-0.33, estas bandas de absorción han sido relacionadas a especies tetraédricas y octaédricas, respectivamente [75]. Dichas bandas aparecen más anchas para el catalizador NiMo/MgAl-0, que para el NiMo/MgAl-1, sugiriendo que ambas especies están más dispersas en alúmina que en MgO.

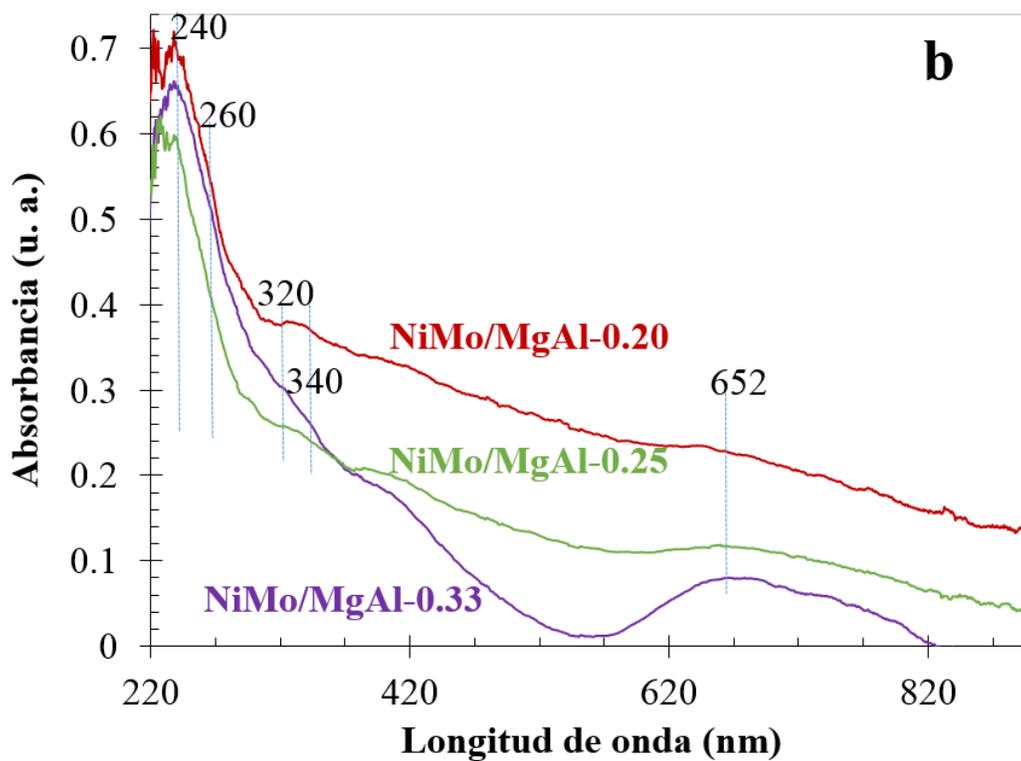
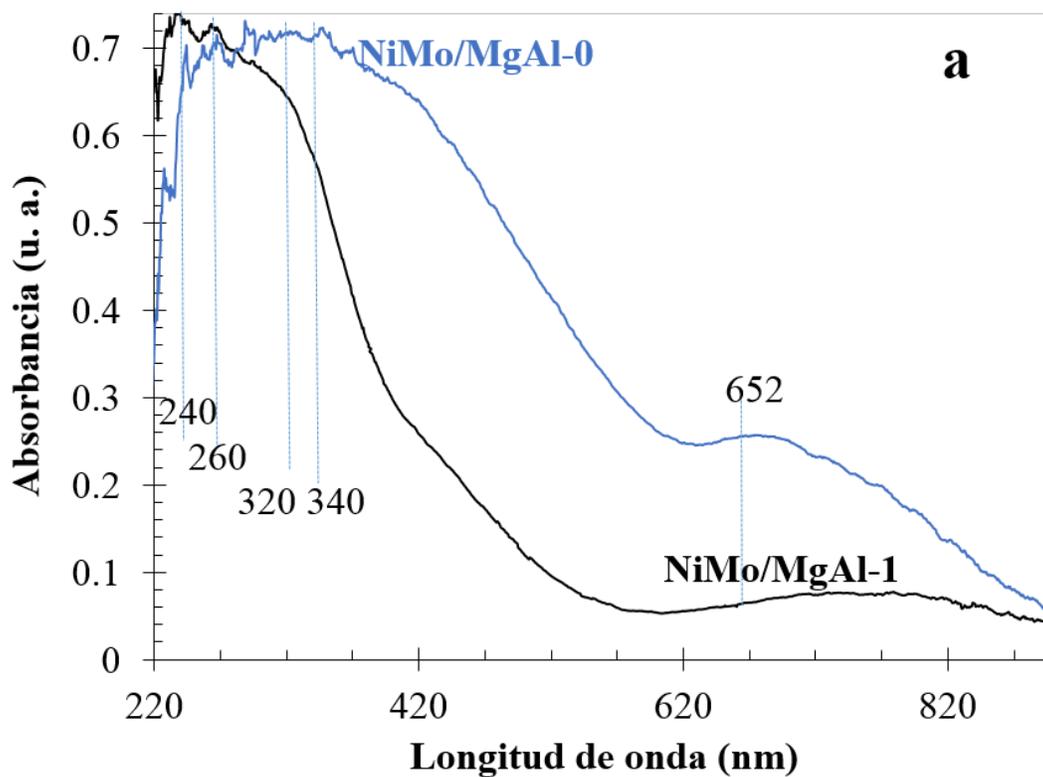
En el caso de los óxidos mixtos, los catalizadores NiMo/MgAl-0.20 y NiMo/MgAl-0.25 exhiben estas señales con menor intensidad que el NiMo/MgAl-0.33, de donde se deduce que en esos precursores disminuyó la cantidad de especies tetraédricas de Ni, alcanzando una menor aglomeración.

En cuanto a los precursores trimetálicos se refiere, debe notarse que el material NiMoW/MgAl-0 exhibió una señal amplia en la zona de 220 a 320 nm asignada a

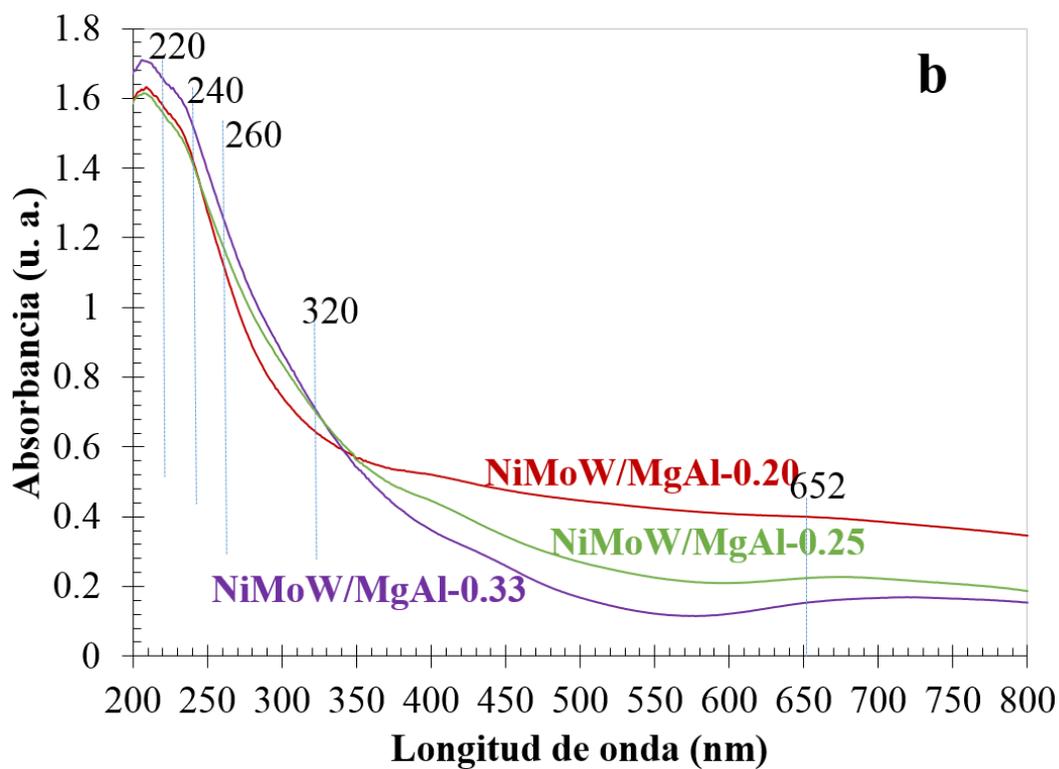
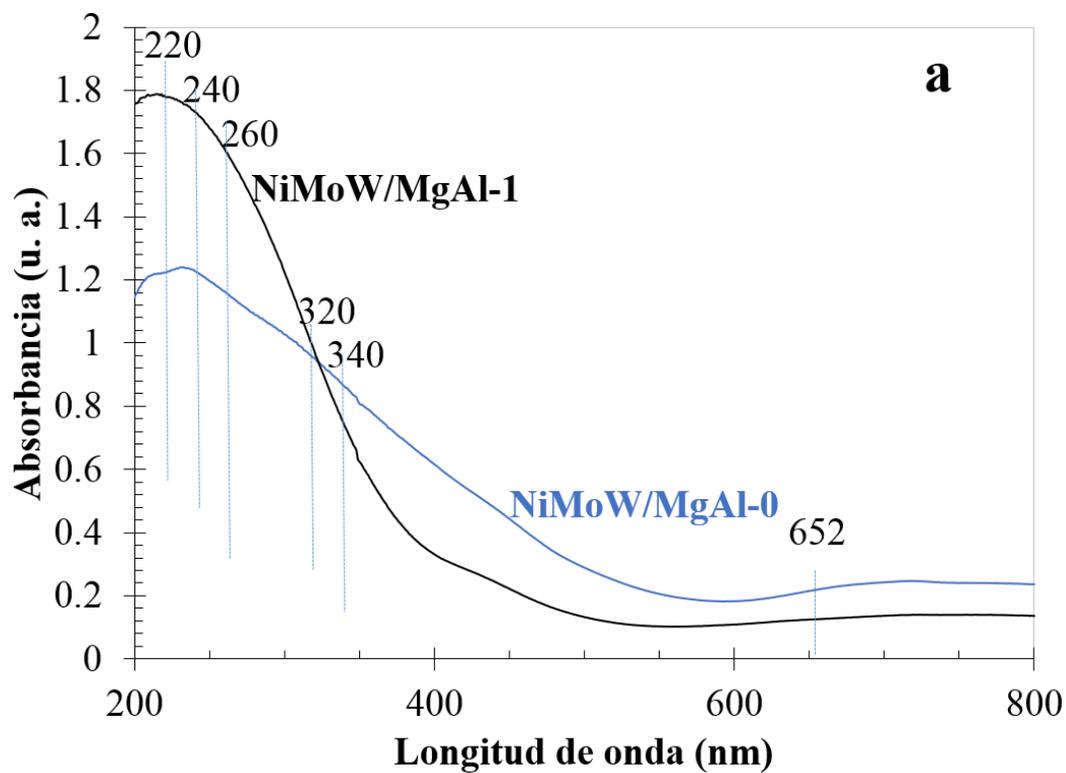
coordinaciones de molibdeno tanto octaédricas como tetraédricas. Mientras que NiMoW/MgAl-1 presentó una banda de absorción más estrecha en la misma zona, los materiales NiMoW/MgAl-0.20, NiMoW/MgAl-0.25, y NiMoW/MgAl-0.33, presentaron corrimiento hacia menor longitud de onda (en los materiales bimetálicos y trimetálicos). Dicho corrimiento al azul está de acuerdo con observaciones de T. Klimova, Ramírez y col. quienes lo asociaron al efecto del Al en MgO debido a una disminución en la cantidad de especies octaédricas  $\text{Mo}^{6+}$  (y/o  $\text{W}^{6+}$ ), favoreciendo las tetraédricas [46].

En la zona del visible se puede diferenciar la coordinación del níquel, en el espectro UV-Vis de NiMoW/MgAl-0, NiMoW/MgAl-0.25, y NiMoW/MgAl-0.33 el máximo observado en la zona de 652 a 800 nm puede ser asociado a contribución de la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y en parte a  $\text{NiMo(W)O}_4$  fase beta donde el  $\text{Mo}^{6+}$  presenta coordinación octaédrica [103].

Asimismo, a bajo contenido de Al (NiMoW/MgAl-0.20) se inhibe la formación de espinela y  $\text{NiMo(W)O}_4$  fase beta, y la interacción entre promotor y soporte ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), por tanto se deduce un efecto benéfico de la adición de Aluminio a la MgO que conlleva a una mejor dispersión del Níquel y potencializa el efecto promotor en el precursor NiMoW/MgAl-0.20.



**Figura 12.** Espectros UV-Vis de los precursores NiMo/MgAl-x en estado óxido soportados en óxidos puros (a) y óxidos mixtos (b).



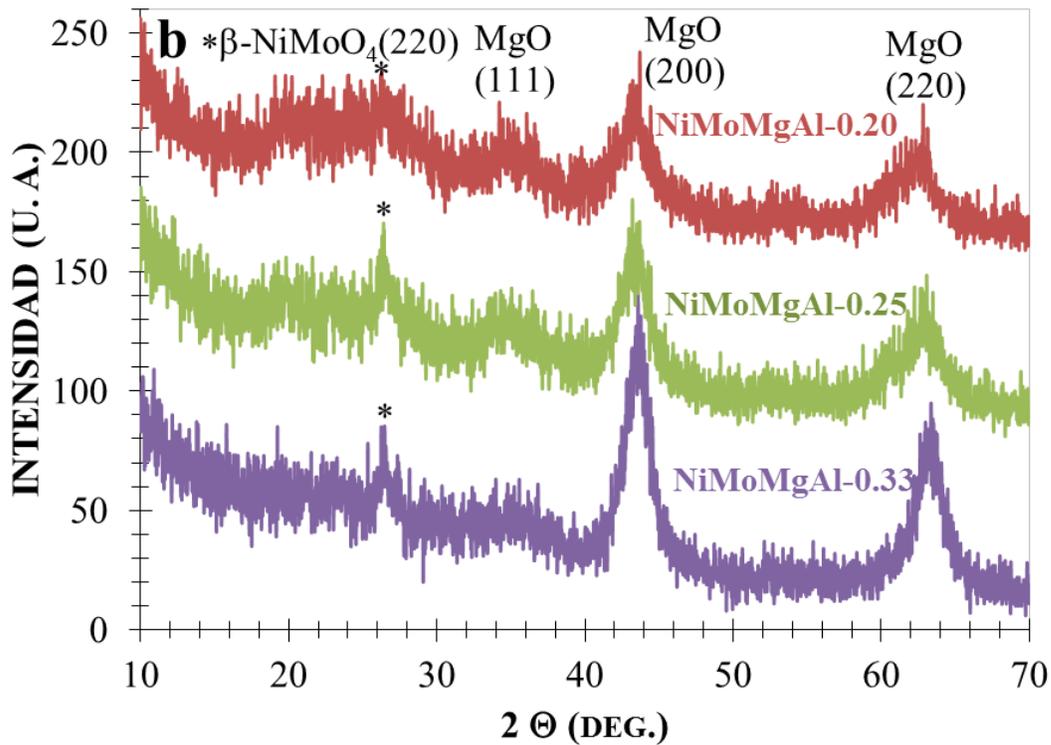
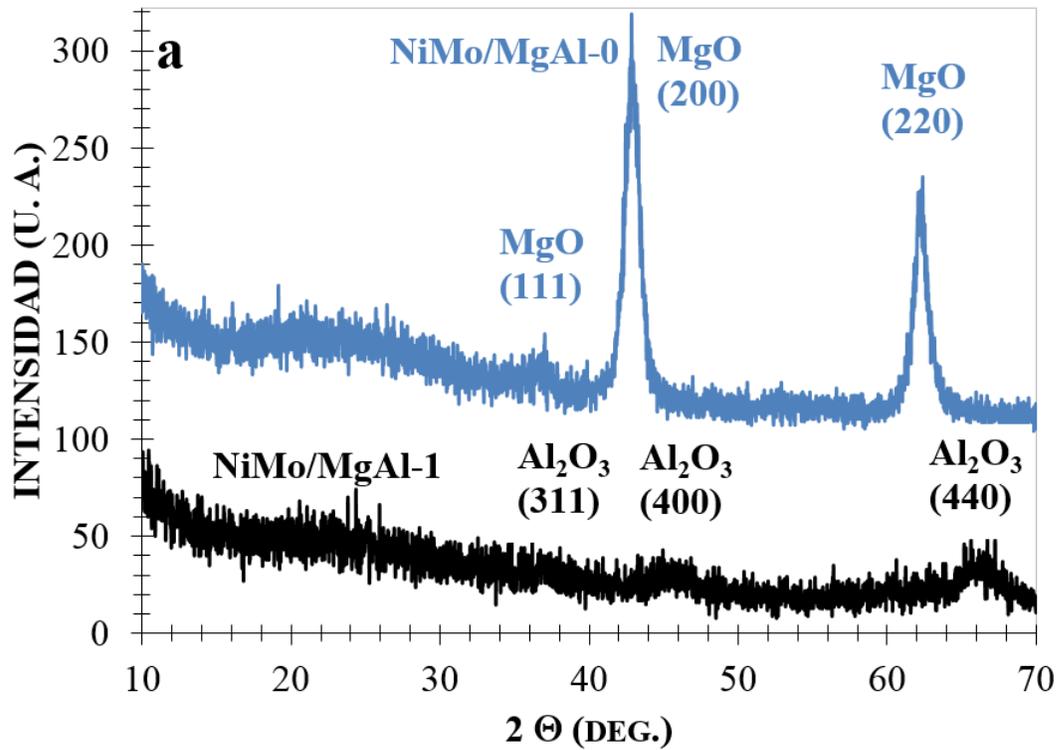
**Figura 13.** Espectros UV-Vis de los materiales trimetálicos NiMoW/MgAl-x calcinados soportados en óxidos puros (a) y mixtos (b).

#### 4.2.2 Difracción de rayos-x.

Los patrones de difracción de rayos x de los precursores en el estado óxido NiMo/MgAl- (0, 0.20, 0.25, 0.33 y 1), se presentan en la figura 14 a-b. Los materiales que contienen MgO como, NiMo/MgAl-0, NiMo/MgAl-0.20, NiMo/MgAl-0.25 y NiMo/MgAl-0.33, presentaron picos de difracción característicos del soporte MgO periclase, (JCPDS No. 45-0946) ubicados en ángulos  $2\theta = 36.5, 42.9^\circ$  y  $62.7^\circ$ .

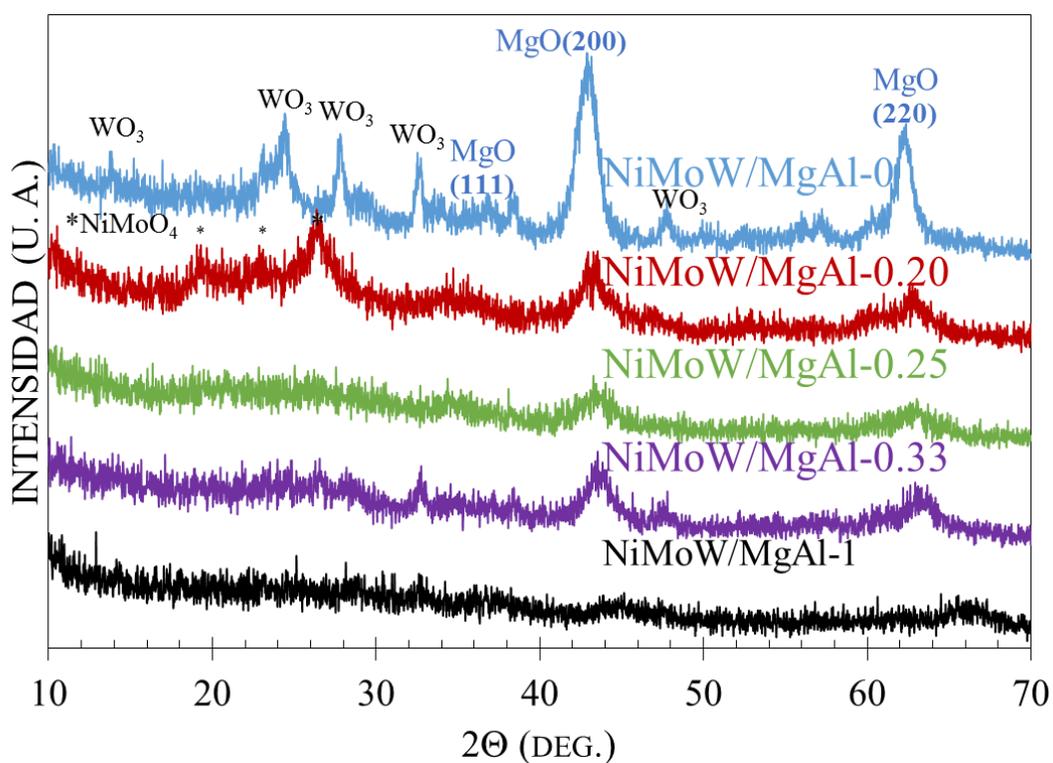
Asimismo, los catalizadores NiMo/MgAl-0, NiMo/MgAl-0.20, NiMo/MgAl-0.25 y NiMo/MgAl-0.33 presentaron la señal de difracción en  $2\theta = 26.6^\circ$ , asignada a la fase  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> (JCPDS No. 45-0142), que se atribuye a una interacción débil de Ni y Mo en estos catalizadores, por tanto, hubo níquel que se incorporó a la estructura de los molibdatos para formar óxidos mixtos bimetálicos  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> [6]. Los resultados de basicidad de los soportes MgAl-0, MgAl-0.20, MgAl-0.25 y MgAl-0.33 (que contienen al óxido básico de MgO en diferente cantidad) se correlacionan con la presencia de la fase  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub>. La introducción de Al en la red de MgO podría favorecer la reducción de la fase  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> a menores valores de basicidad del soporte.

En todos los catalizadores incluyendo la alúmina no se observaron las líneas de difracción de MoO<sub>3</sub>, NiO, ó Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo cual se sugiere que los óxidos presentan un diámetro de partícula que es muy pequeño. En el caso del precursor NiMo/MgAl-1 no hubo fases cristalinas distintas a las del soporte el cual presentó las señales poco intensas pero características de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en  $2\theta = 32^\circ, 39^\circ, 46^\circ$  y  $67^\circ$  con tarjeta cristalográfica No. JCPDS No. 47-1308.

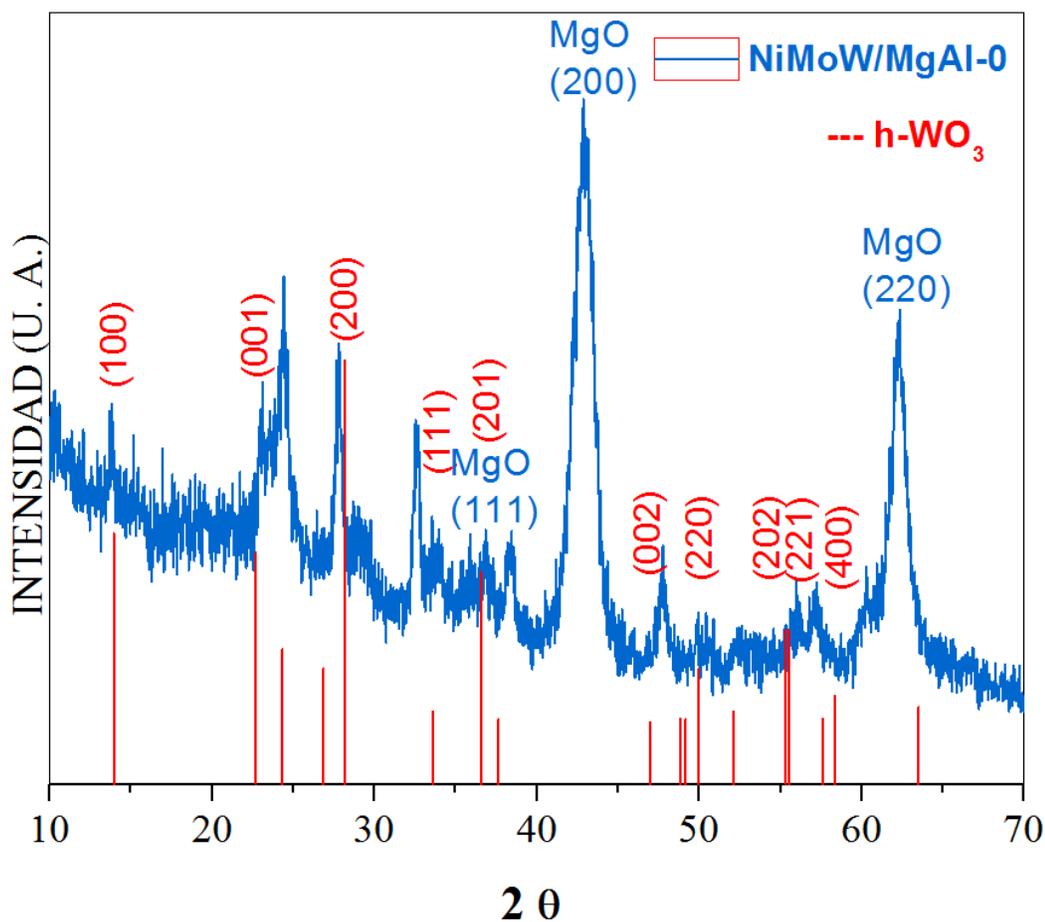


**Figura 14.** Patrones XRD de los catalizadores en estado óxido. Soportados en óxidos puros (a), soportados en óxidos mixtos (b).

Los patrones de XRD de los materiales trimetálicos en estado óxido NiMoW/MgAl-x, se muestran en la figura 15, también se grafican aquellos soportados en los óxidos puros. En el caso del catalizador trimetálico NiMoW soportado en magnesia pura (NiMoW/MgAl-0), se observaron picos correspondientes a las difracciones del soporte en  $2\theta = 36.5, 42.9$  y  $62.7^\circ$ ; además de las difracciones correspondientes a h-WoO<sub>3</sub> (No. JCPDS 00-033-1387) con líneas principales en  $24.2^\circ, 27.8^\circ, 32.6^\circ$  y  $36.6^\circ$  (ver figura 16). Estas señales de Mo son distintas de las correspondientes a MoO<sub>3</sub> o de la solución sólida Mo-W (W<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub>) (que presentan señales en  $23.12^\circ, 23.6^\circ$  y  $24.38^\circ$  y en  $23.3^\circ, 25.1^\circ$  y  $26.6^\circ$ , respectivamente). En el difractograma de NiMo/MgAl-0.20 se presentan tres zonas principales en  $2\theta = 36.5, 42.9$  y  $62.7^\circ$ , asociadas al soporte MgO, pero también se distinguen señales intensas en  $23.20^\circ$  y  $26.40^\circ$  asociadas a  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub>. El difractograma del precursor soportado en alúmina NiMoW/MgAl-1 no presentó fases distintas a las del soporte (señales poco intensas, características de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en  $2\theta = 32^\circ, 39^\circ, 46^\circ$  y  $67^\circ$ ), lo cual sugiere buena dispersión de los metales soportados con tamaño pequeño de cristal.



**Figura 15.** Patrones XRD de los catalizadores trimetálicos en estado óxido.



**Figura 16.** Patrones XRD del catalizador en estado óxido NiMoW/MgAl-0.

#### 4.2.3 Análisis de composición por ICP.

Los datos de composición por ICP de los precursores de los catalizadores en estado óxido se muestran en la tabla 4. El análisis de composición experimental de ICP para Al/(Al+Mg) mostró buena correspondencia con la relación nominal Al/(Al+Mg) = 0.20, 0.25 y 0.33. El contenido de promotor nominal Ni/(Ni+Mo) = 0.30 se ajustó a los datos determinados por ICP. Se concluye que el método de preparación de los óxidos mixtos de Mg y Al, así como el método de impregnación utilizado son correctos ya que se lograron preparar óxidos de composición Ni/(Ni+Mo) = 0.30 similar a la propuesta en la síntesis de la alúmina.

Tabla 4.

*Catalizadores en estado óxido.*

Catalizador	peso ICP		atómico ICP		Ni/(Ni+Mo)	X <sup>b</sup>
	%Ni, %Mo	%Ni, %Mo	%Ni, %Mo	%Ni, %Mo	ICP	ICP
NiMo/MgAl-x	x <sup>a</sup> nominal					
0.00	3.16	12.62	1.12	2.75	0.29	0.00
0.20	2.76	10.53	0.94	2.20	0.30	0.22
0.25	2.48	7.94	0.84	1.64	0.34	0.26
0.33	2.71	8.66	0.94	1.84	0.34	0.35
1.00	2.00	8.00	0.72	1.76	0.29	1.00

<sup>a,b</sup>x=Al/(Al+Mg) composición atómica nominal y de bulto (ICP).

#### 4.2.4 Fisisorción de N<sub>2</sub>.

La superficie específica ( $S_{BET}$ ), volumen total de poro ( $V_{BJH}$ ), la distribución de tamaño de poro ( $D_{BJH}$ ) de los catalizadores bimetalicos, en estado oxido se muestran en la tabla 5. Se observó que el área superficial específica disminuye notablemente después de la impregnación, debido a la carga metálica de los metales activos (Ni y Mo). Aumenta en función del mayor contenido de Al de forma directa, dado el cambio en la relación Al/(Al+Mg). Esto puede explicarse si consideramos el efecto del Al en la distribución de poro desde los soportes, donde se observó que altos contenidos de Al indujeron mayor macroporosidad.

Los catalizadores bimetalicos NiMo/MgAl-0.20, 0.25 y 0.33 presentaron una mayor superficie comparada con los catalizadores trimetalicos. Se deduce que la adición de W si contribuye al efecto de disminución de superficie específica. Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores se muestran en la figura 41 del apéndice. Las isotermas de los materiales resultaron del Tipo IV para los materiales sobre soportes puros y tipo II para los óxidos binarios, de acuerdo con lo reportado antes en las isotermas de los soportes.

Tabla 5.

*Propiedades texturales de los catalizadores en su forma oxido.*

Material NiMo/MgAl-x	<sup>a</sup> S (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>b</sup> P <sub>s</sub> (nm)	<sup>c</sup> P <sub>v</sub> (ml/g)
0	114	9.1	0.28
0.20	63	20	0.34
0.25	73	17	0.36
0.33	79	16	0.22
1	59	9.4	0.12

<sup>a,b,c</sup> Área BET (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), tamaño de poro BJH (nm) y volumen de poro BJH (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>).

Sin embargo, la distribución de tamaño de poro para los catalizadores soportados en óxidos mixtos (NiMo(W)/MgAl-x) mostró la presencia de ciertos poros cercanos a la microporosidad (38 Å) (ver apéndice figura 42). Se observaron cambios principalmente en la mesoporosidad y macroporosidad, a partir de las gráficas de distribución de poro (ver figura 42). Conforme se modifica la relación Al/(Al+Mg), con el aumento de aluminio, hay un corrimiento hacia mayor porosidad. A bajo contenido de aluminio el material NiMoW/MgAl-0.20 exhibe una distribución centrada en 8.4 nm, mientras que el catalizador NiMoW/MgAl-0.25 presenta una distribución de porosidad más uniforme, centrada en 33.6 nm dicha porosidad es amplia presentando mesoporosidad y macroporosidad. El catalizador NiMoW/MgAl-0.33 exhibe mayor desplazamiento hacia la macroporosidad.

### 4.3 Caracterización de los catalizadores NiMo(W)/MgAl-x.

#### 4.3.1 Fisisorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores NiMo(W)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO.

Las propiedades texturales de los catalizadores se reportan en la tabla 6. En general, se observó que las áreas superficiales de los sulfuros soportados disminuyeron considerablemente respecto de las áreas de los soportes (tabla 6). Esto se atribuye a bloqueo de poros que ocurre durante la etapa de impregnación. Por otra parte, durante la impregnación acuosa el MgO y los soportes mixtos MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pueden hidratarse y recuperar la estructura tipo brucita, lo cual también induce pérdida de área, sin embargo, después de la calcinación

y sulfuración de los materiales impregnados la estructura del soporte hacia MgO-periclase se recupera, lo cual está de acuerdo con observaciones de Klimova y col. El sulfuro NiMoW/MgAl-0 perdió área de 43 %, por el contrario, el material NiMoMgAl/0.20 recuperó la totalidad del área, pero disminuyó en el diámetro de poro. El material NiMo/MgAl-1 recuperó área superficial, al pasar del estado óxido al estado sulfuro, este incremento se asoció con la etapa de sulfuración que indujo la formación de láminas de MoS<sub>2</sub> promovidas por níquel.

Tabla 6.

*Propiedades texturales de los materiales en estado óxido y sulfuro.*

Material MgAl-x	Soporte			NiMo óxido			NiMo sulfuro		
	<sup>a</sup> S	<sup>b</sup> P <sub>s</sub>	<sup>c</sup> P <sub>v</sub>	S	P <sub>s</sub>	P <sub>v</sub>	S	P <sub>s</sub>	P <sub>v</sub>
0.00	200	17.0	1.14	114	9.1	0.28	65	4.5	0.14
0.20	133	22.3	0.84	63	20	0.34	130	7.8	0.33
0.25	127	12.8	0.51	73	17	0.36	39	24	0.25
0.33	119	17.9	0.24	79	16	0.22	23	35	0.21
1.00	262	5.4	0.46	59	9.4	0.12	74	9.9	0.21

<sup>a,b,c</sup> Área BET (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), tamaño de poro BJH (nm) y volumen de poro BJH (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>).

#### 4.3.2 Difracción de rayos-x de los catalizadores NiMo(W)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –MgO.

Los difractogramas de los sulfuros NiMoMgAl-x mostrados en la figura 17 presentan las líneas de difracción para el soporte MgO-periclase ó γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los catalizadores NiMo/MgAl-0 and NiMo/MgAl-0.33 exhibieron dos señales intensas de difracción en el intervalo de 40° a 67° correspondientes a los planos (200) y (220) de la fase MgO periclase. Asimismo, dichos catalizadores exhibieron la señal de difracción principal asignada a la fase β-NiMoO<sub>4</sub> en 2θ= 26.60°. De los catalizadores en óxidos mixtos MgAl-x solo NiMoMgAl-0.33, presentan la fase cristalina β-NiMoO<sub>4</sub>, por lo que se dedujo que los cristales se encuentran altamente dispersos en el resto de los materiales. Por otra parte el catalizador soportado en NiMo/MgAl-1 presentó difracciones características de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 2θ=32°, 39°, 46° y 67°, que corresponden a la difracción de los planos (311), (400) y (440) de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observó un incremento de

intensidad de los planos del soporte ubicados en  $2\theta = 37.60^\circ$  y  $45.86^\circ$ , esto se atribuyó a la interacción del soporte con la fase  $\text{MoS}_2$ .

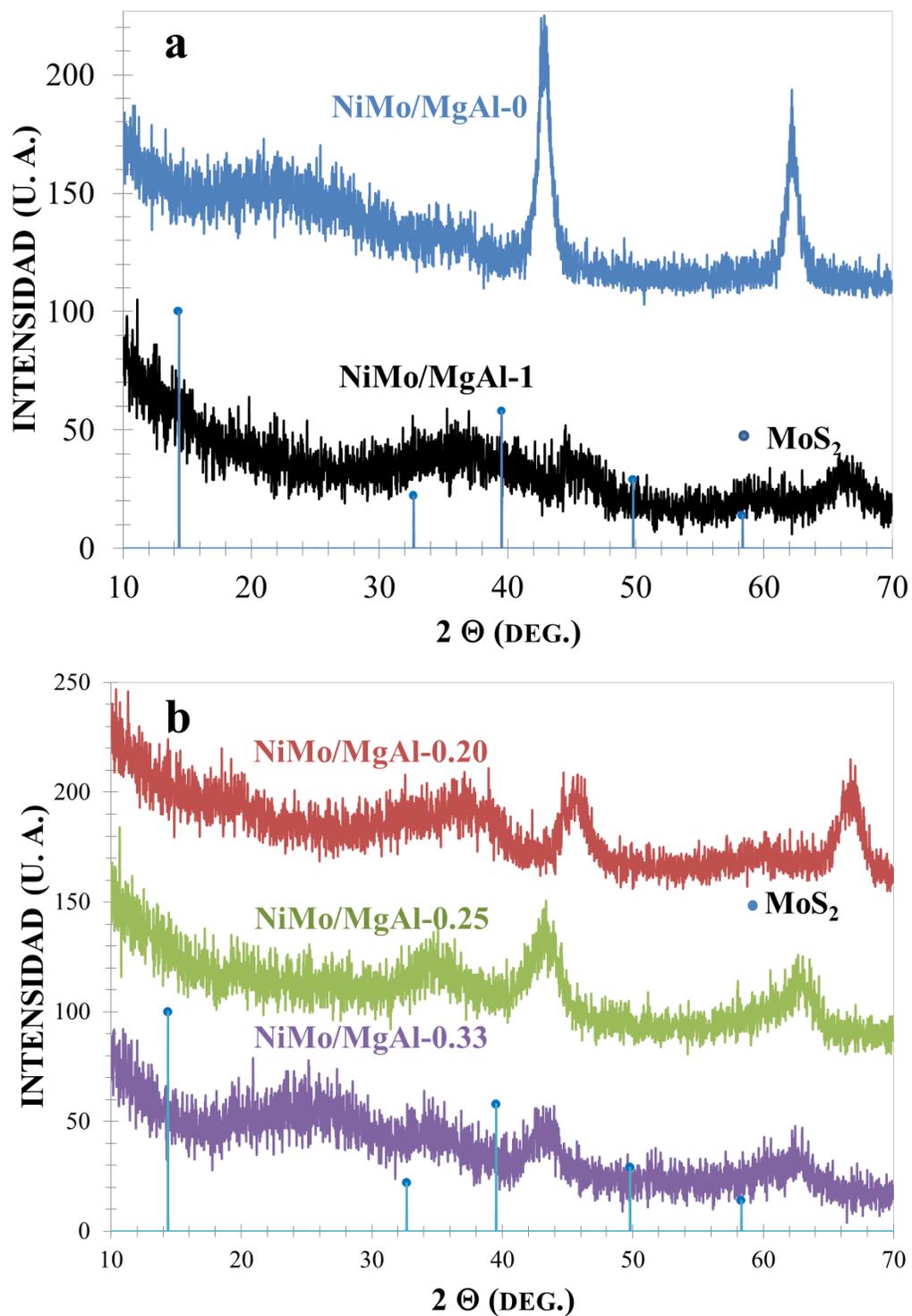


Figura 17. Patrones XRD de los sulfuros bimetalicos.

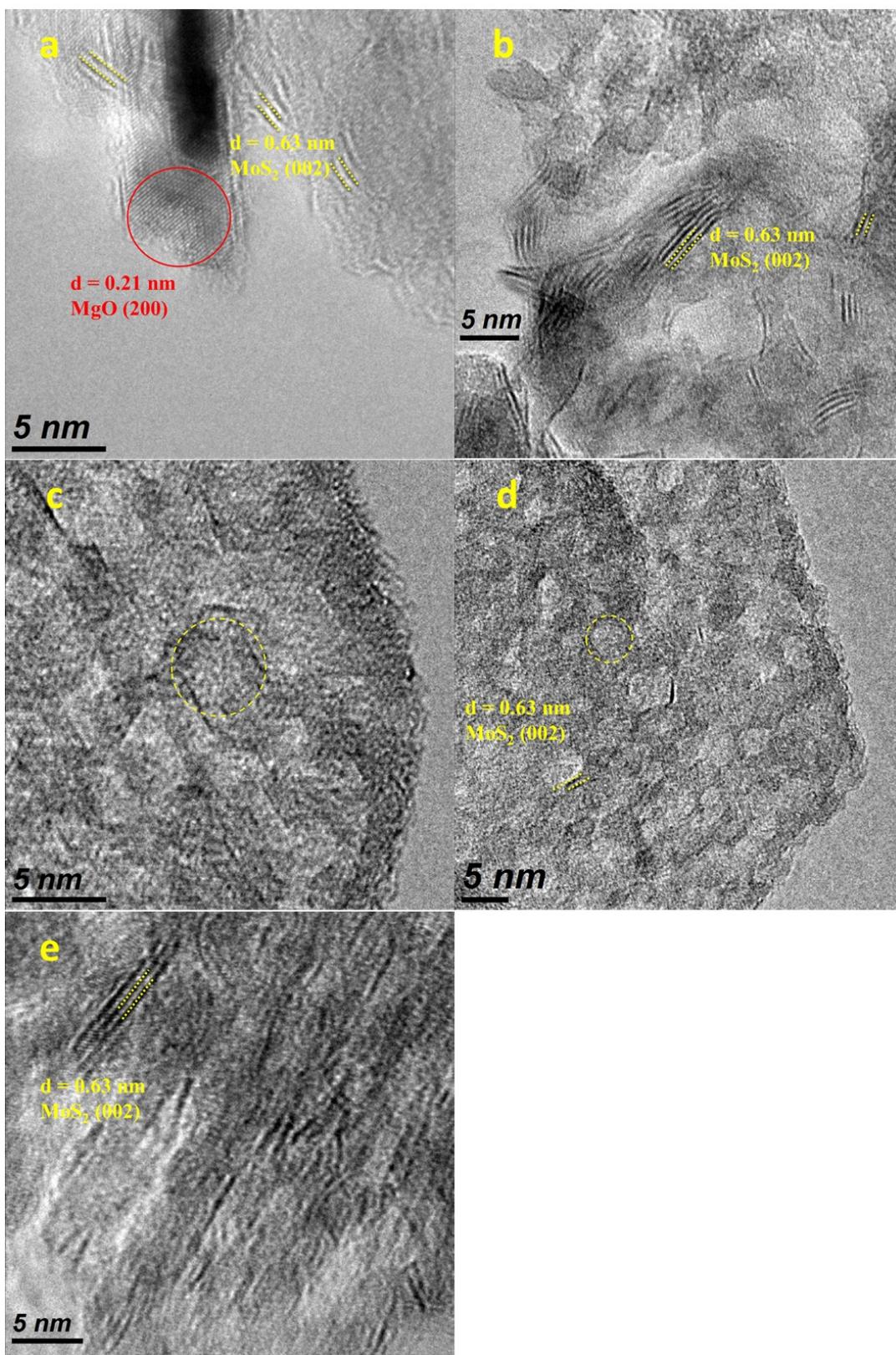
### 4.3.3 Análisis por TEM de los catalizadores.

#### 4.3.3.1 Catalizadores bimetálicos NiMo/MgAl-x

La micrografía de TEM en la figura 18-a muestra los planos basales de MoS<sub>2</sub> (que aparecen como líneas apiladas en color negro) formando nanoestructuras sobre la superficie o en los bordes de las partículas del soporte MgO. En la figura 18 a-d se incluyen micrografías representativas de los cinco catalizadores NiMo/MgAl-x. En general, las láminas están homogéneamente distribuidas sobre la superficie de los soportes. Los catalizadores presentaron las características láminas apiladas con una distancia de 0.63 nm asociada al plano (002) de MoS<sub>2</sub>.

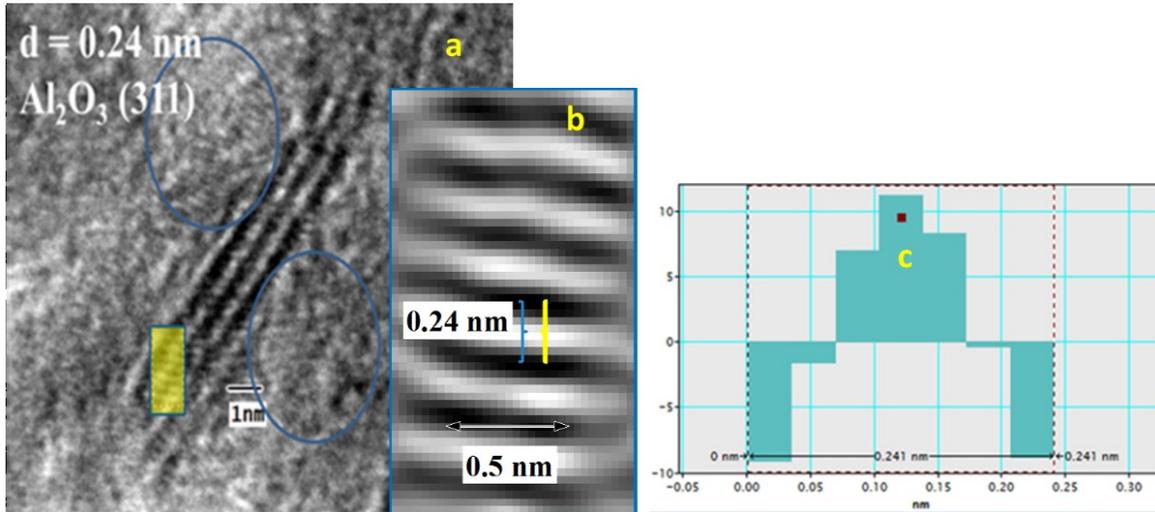
Se observa en la imagen 18-a que en el caso de un soporte como la magnesia (NiMo/MgAl-0), las láminas largas se orientan paralelamente a la superficie del soporte, asimismo en la dirección perpendicular donde las láminas son de menor longitud. Estos resultados están de acuerdo con lo encontrado por J. Cinibulk y col quienes observaron estas 2 orientaciones y longitudes de las láminas de MoS<sub>2</sub> sobre la superficie de MgO [54]. El catalizador NiMoMgAl-0.20, soportado en óxido mixto, exhibió láminas de MoS<sub>2</sub> características, que presentaron diferente longitud y apilamiento. Las láminas de MoS<sub>2</sub> aparecen como líneas negras que en algunos casos se curvan, como se observa en la figura 18-b.

En la figura 18 c-d, los catalizadores NiMo/MgAl-0.25 y NiMo/MgAl-0.33 exhibieron pequeños cristales de MoS<sub>2</sub> en las zonas porosas del soporte, en las cuales el soporte presenta la morfología tipo coliflor característica de la estructura hidrotalcita de origen [99]. En cambio, la longitud de las láminas MoS<sub>2</sub> tiende a ser mayor en zonas en donde el soporte presentó morfología tubular (ver micrografía TEM para NiMo/MgAl-0.25 en el apéndice, fig. 35). En el catalizador NiMo/MgAl-0.33 también se observaron láminas largas con curvatura sobre la superficie del soporte (ver micrografía en el apéndice, fig. 36). El hecho que la curvatura sea visible puede relacionarse con mayor longitud laminar en este catalizador, como lo ha propuesto S. Eijsbouts y col [104]. H. Shimada y col. proponen que la estructura curva en las láminas de MoS<sub>2</sub> es atribuida a desorden en las distancias Mo-Mo y podría estar relacionada a sitios activos con vacancias de azufre localizados en las partes con estructura curva [105, 106].



**Figura 18.** Micrografías de TEM de los catalizadores NiMo/MgAl-0 (a), NiMo/MgAl-0.20 (b), NiMoMgAl-25 (c), NiMoMgAl-0.33 (d) y NiMoAl-1 (e).

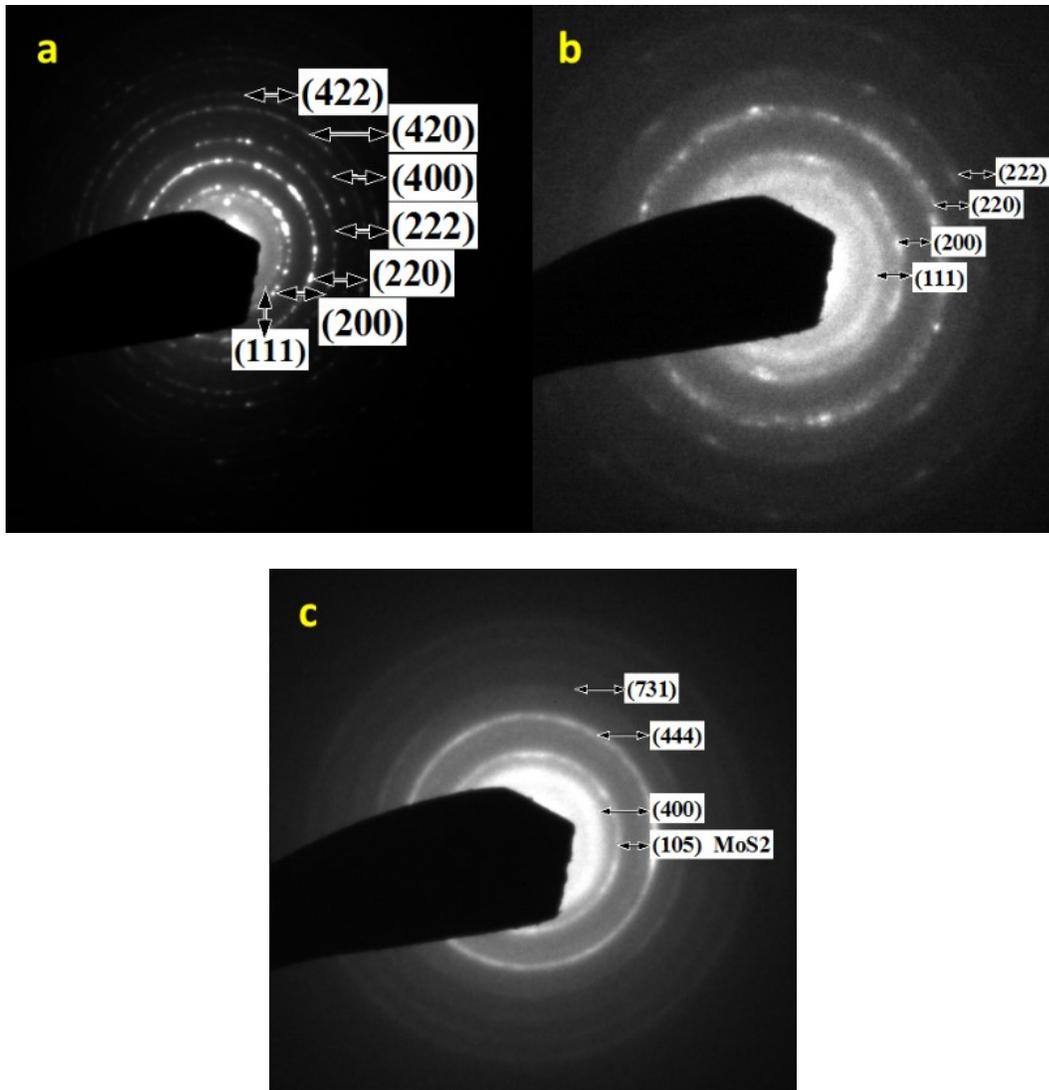
Para NiMo/MgAl-1, en la imagen de HR-TEM, figura 19-a, se observan láminas del catalizador MoS<sub>2</sub> orientados aleatoriamente sobre la superficie del soporte. En la imagen se incluye el análisis de transformada de Fourier (FFT) para destacar los planos del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, incluida la reflexión de los planos (311) de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con  $d$  (hkl) = 0.24 nm.



**Figura 19.** HRTEM imagen de NiMoMgAl-1.00 (a), filtrando la imagen FFT para resaltar los planos del soporte, del recuadro amarillo (b) y perfil de distribución (c).

De acuerdo con el patrón de anillos de los sulfuros (figura 20), los índices de difracción corresponden para la red cúbica de MgO periclusa (a), (b) y alúmina (c).

A partir de la comparación de los patrones de XRD (descritos anteriormente) de MgO y los óxidos binarios Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, se observa que en MgO (MgAl-0) se encuentran los picos más intensos y una mayor cristalinidad para los sulfuros soportados en la Magnesia pura. Los patrones SAED confirman la estructura cristalina del sulfuro de MgO soportado y muestran reflexiones correspondientes a los planos (111), (200), (220), (222), (400), (420) y (422).



**Figura 20.** Patrones de anillos SAED de los sulfuros NiMo/MgAl- $x$ :  $x=0$  (a),  $x=0.20$  (b), y  $x=1$  (c).

### **Análisis estadístico de micrografías TEM, catalizadores bimetalícos**

El análisis estadístico de las partículas de sulfuro de molibdeno se muestra en la tabla 7, la distribución del apilamiento ( $N$ ) y la longitud de los cristales ( $L$ ) se analizaron estadísticamente a partir de 300 cristales de MoS<sub>2</sub> en 8 micrografías. Comparando los parámetros de longitud del catalizador NiMo/MgAl-0 (soportado MgO) con los catalizadores en soportes binarios, NiMo/MgAl-0.20, NiMo/MgAl-0.25 y NiMo/MgAl-0.33 se observa que la longitud de lámina tiende a disminuir a medida que aumenta el contenido de Al en la

red de MgO hasta alcanzar un valor de  $x= 0.25$ . Esto indica que mejora la dispersión al disminuir la longitud laminar y el apilamiento de los cristales de MoS<sub>2</sub> soportados.

Los sulfuros NiMo/MgAl-1 (soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y NiMo/MgAl-0.25 tienen un número de apilamiento de N=2 como valor promedio. La longitud de lámina (L) tiene un valor promedio de 2.32 nm para NiMo/MgAl-1 y 2,41 nm para NiMo/MgAl-0,25. El catalizador NiMo/MgAl-1 exhibió láminas de MoS<sub>2</sub> más cortas. Este resultado puede ser asociado con una mayor decoración por Ni en las orillas y con una mayor actividad catalítica [104].

Tabla 7.

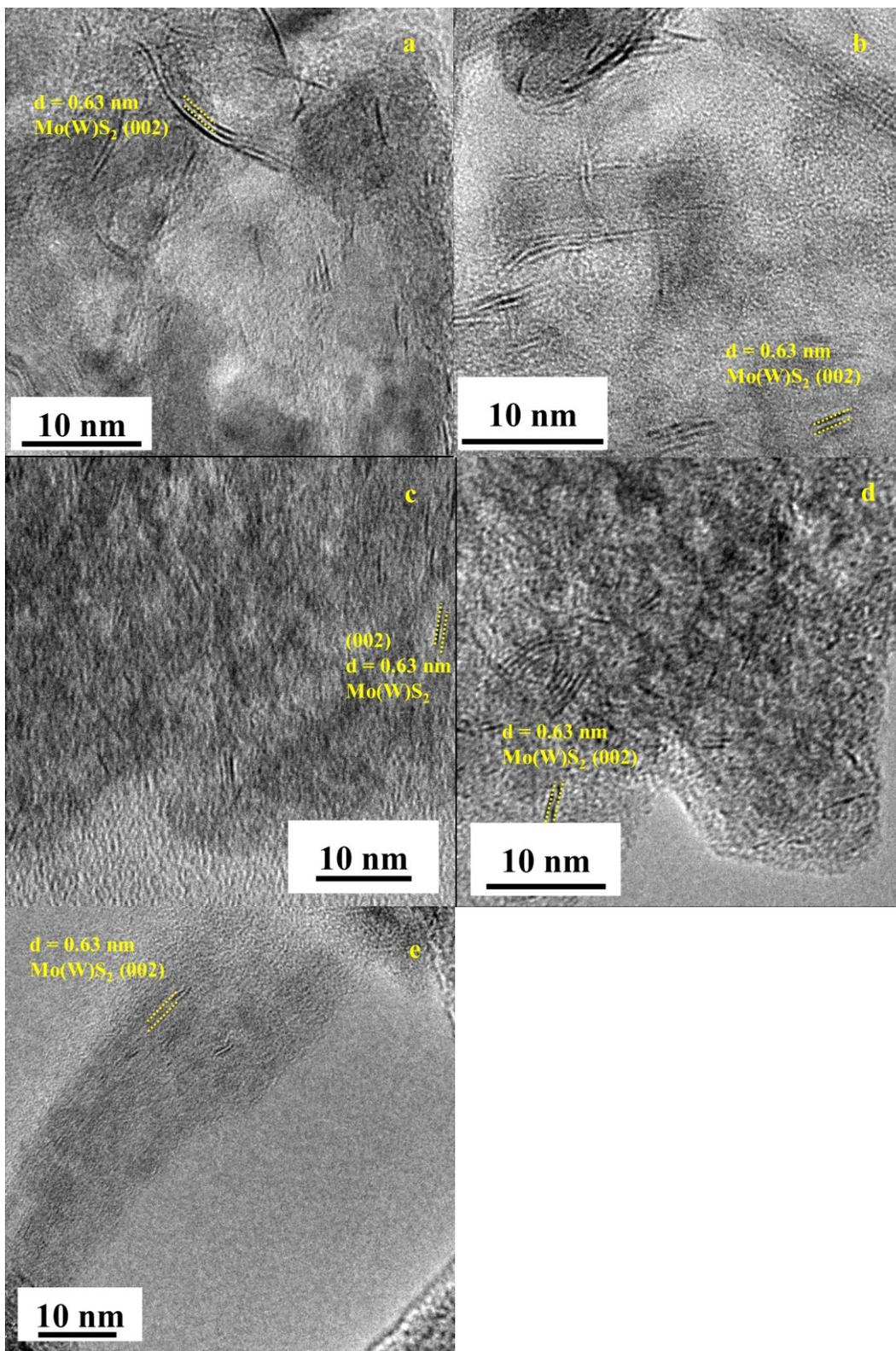
*Apilamiento y longitud de los catalizadores bimetálicos.*

Catalizador	L <sup>a</sup>	N <sup>b</sup>
	(nm)	
NiMo/MgAl-0	3.42	2.6
NiMo/MgAl-0.20	3.17	2.58
NiMo/MgAl-0.25	2.88	2.26
NiMo/MgAl-0.33	3.40	2.42
NiMo/MgAl-1	2.32	2.17
Industrial	-	-

<sup>a</sup> longitud promedio, <sup>b</sup> apilamiento promedio.

#### 4.3.3.2 Catalizadores trimetálicos NiMoW/MgAl-x

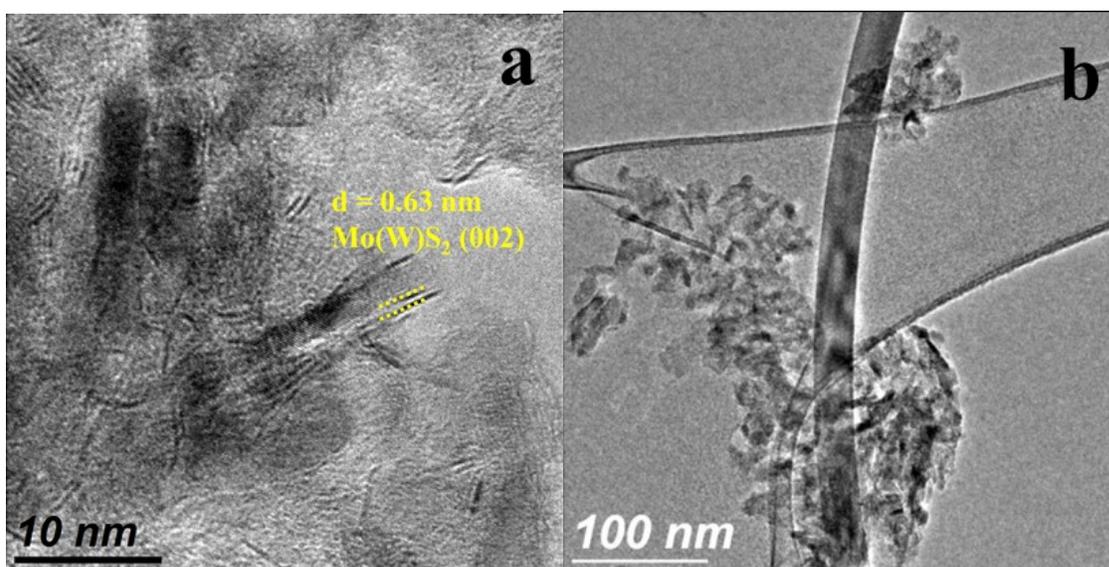
En la figura 21 se muestran micrografías de TEM de los catalizadores trimetálicos. Los catalizadores trimetálicos NiMoW/MgAl-x, exhibieron láminas apiladas, características de la fase hexagonal de Mo(W)S<sub>2</sub> con distancia interplanar de 0,63 nm correspondiente a los índices del plano (002) de Mo(W)S<sub>2</sub>.

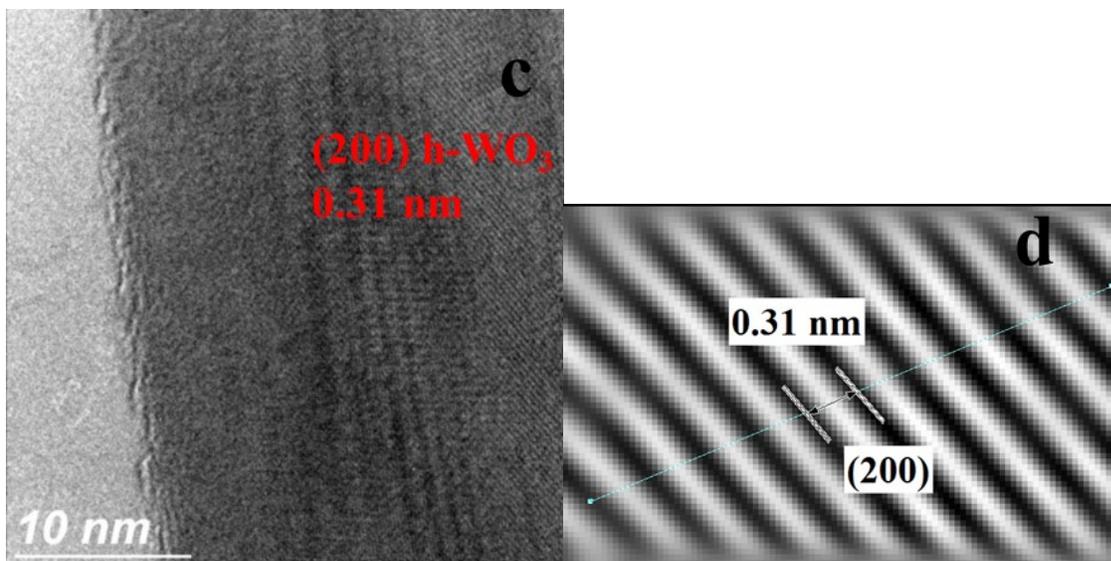


**Figura 21.** Imágenes TEM de catalizadores NiMoW/MgAl-0 (a), NiMoW/MgAl 0.20 (b), NiMoW/MgAl-0.25 (c), NiMoW/MgAl-0.33 (d) y NiMoW/MgAl-1 (e).

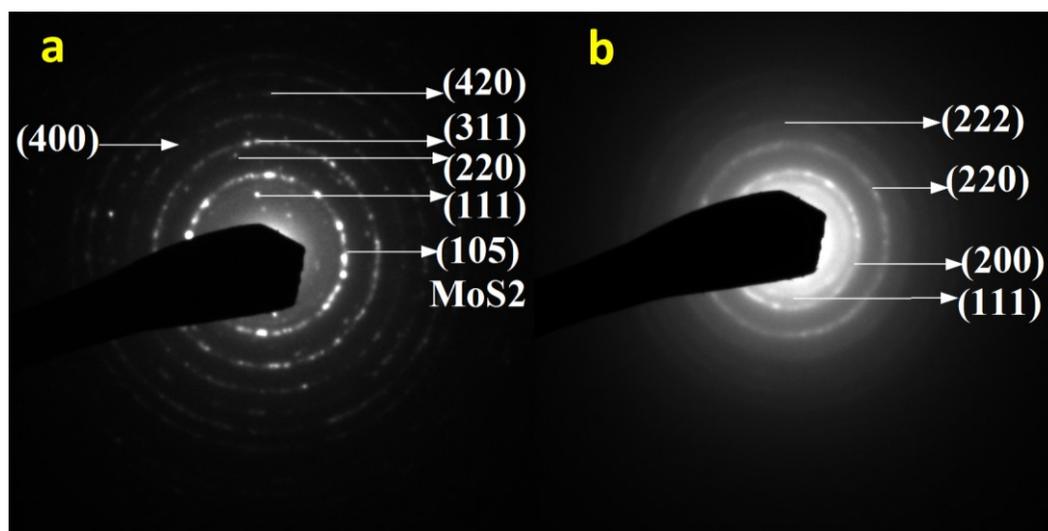
La figura 22-a muestra una imagen representativa del sulfuro NiMoW/MgAl-0, que presenta laminillas de Mo(W)S<sub>2</sub> de diferente longitud y grado de apilamiento, que aparecen marcadas en color negro y con distancia interplanar de 0.63 nm correspondiente al plano (002) de MoS<sub>2</sub> (WS<sub>2</sub>). En las micrografías del catalizador NiMoW/MgAl-0, figura 22 a-e, se encontraron estructuras en forma de varillas (3 μm x 3 nm), que exhiben planos cristalinos que corresponden a trióxido de W en fase hexagonal (h- WO<sub>3</sub>) presentando el plano principal (200) con d=0.31 nm. Al mismo tiempo se observaron láminas de Mo(W)S<sub>2</sub> las cuáles presentaron orden aleatorio sobre la superficie y decorando los nanorods de MgO (figura 22-a). La distribución de átomos W puede atribuirse a una cinética de sulfuración más lenta en comparación con Mo, por lo que es posible un efecto de sulfuración incompleto, y la formación de nanovarillas de WO<sub>3</sub> sobre la superficie de MgO.

De acuerdo con el patrón de anillos de los sulfuros NiMoW/MgAl-0 y NiMoW/MgAl-0.20 mostrados en la figura 23, los índices de difracción corresponden para la red cúbica de MgO periclusa (a), (b). Se observó que en el sulfuro soportado en magnesia pura (el catalizador NiMoW/MgAl-0) se encuentran los puntos más intensos en el patrón de anillos SAED comparados con el patrón del catalizador NiMoW/MgAl-20. Los patrones SAED confirmaron la estructura cristalina del sulfuro de MgO soportado y muestran reflexiones correspondientes a los planos del soporte MgO (111), (200), (220), (222), (400), (420) y (422).





**Figura 22.** Imágenes TEM del catalizador NiMoW/MgAl-0 (a)-(c), filtrado por transformada de Fourier (FFT) de la imagen para resaltar los planos (200) de h-WO<sub>3</sub> (d).



**Figura 23.** Patrones de anillos SAED de los catalizadores NiMoW/MgAl- $x$ : para  $x=0$  (a), y  $x=0.20$  (b).

### **Análisis estadístico de micrografías TEM, catalizadores trimetálicos**

Los parámetros de longitud (L) y apilamiento (N) de las partículas de MoS<sub>2</sub> se obtuvieron a través del análisis estadístico a partir de las micrografías TEM. En la tabla 8 se muestran los valores de L y N correspondientes. La longitud laminar y el grado de apilamiento

disminuyen a menor contenido de Al en MgO, a  $x=0.20$ , pero en el caso de NiMoW/MgAl-1 se obtuvo mayor dispersión (menor valor de L y N). La longitud laminar disminuyó en el siguiente orden MgAl-0.33 (4.39) < MgAl-0.25 (3.89) < MgAl-0.20 (3.48) < MgAl-0.0 (3.42) < MgAl-1.0 (3.02). El apilamiento disminuyó en el orden: MgAl-0.33 (2.52) < MgAl-0.25 (2.45) < MgAl-1.0 (2.26) < MgAl-0.0 (2.11) < MgAl-0.20 (2.04).

Tabla 8.

*Apilamiento y longitud de las nanopartículas de Mo(W)S<sub>2</sub> de los catalizadores trimetálicos.*

Catalizador	L <sup>a</sup>	N <sup>b</sup>
NiMoW/MgAl-0	3.42	2.11
NiMoW/MgAl-0.20	3.48	2.04
NiMoW/MgAl-0.25	3.89	2.45
NiMoW/MgAl-0.33	4.39	2.52
NiMoW/MgAl-1	3.02	2.26
Industrial	-	-

<sup>a</sup> longitud promedio (nm), <sup>b</sup> apilamiento promedio.

#### 4.3.4 Actividad en la HDS de DBT de los catalizadores bimetálicos (NiMo) y trimetálicos (NiMo(W)) soportados en óxidos mixtos MgAl-x

Se preparó una serie de catalizadores bimetálicos NiMo(W)/MgAl-x soportados en (MgAl-x) donde  $x = Al/(Al+Mg)$  con el fin de evaluar la actividad catalítica en la reacción de HDS de la molécula modelo de dibenzotiofeno (DBT). La tabla 9 muestra la velocidad inicial de los catalizadores a 320 °C y 30% de conversión.

Para los catalizadores bimetálicos la actividad catalítica sigue el siguiente orden: NiMo/MgAl-0.00 < NiMo/MgAl-0.33 < NiMo/MgAl-0.20 < NiMo/MgAl-0.25 < NiMo/MgAl-1.00, esto muestra que se obtiene mayor actividad para los sulfuros soportados en  $x=0.25$ .

Para el catalizador soportado NiMo/MgAl-0, se espera una disminución de la actividad catalítica asociada con un efecto del soporte básico para disminuir la formación de láminas de MoS<sub>2</sub> promovidas por Ni, disminuyendo la actividad de hidrogenación [46].

Para los catalizadores en los soportes mixtos NiMo/MgAl-0.20, NiMo/MgAl-0.25 y NiMo/MgAl-0.33 observamos el valor máximo de actividad para  $x=0.25$ . Este valor máximo puede ser favorecido por los sitios ácidos que favorecen una mayor interacción Mo-O-Al y forman láminas cortas de MoS<sub>2</sub> mejor promovidas por Ni que exhiben mayor selectividad hacia la ruta de hidrogenación de DBT.

En el caso de NiMo/MgAl-1 que corresponde al catalizador soportado en alúmina (el soporte de mayor acidez) se observó la mayor actividad catalítica esto puede asociarse con la formación de láminas más cortas de MoS<sub>2</sub> mejor promovidas por Ni.

De esta serie de catalizadores bimetalicos solo el soportado en alúmina presentó actividad similar al catalizador convencional NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de referencia, el cuál presentó una velocidad  $-r_{DBT} = 60$  ( $\times 10^{-8}$  mol<sub>DBT</sub> g<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) y una relación de selectividad HID/DDS hidrogenación entre desulfuración directa = 0.15 a 25% de conversión (ver Tabla 9).

Tabla 9.

*Actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos NiMo/MgAl-x.*

Catalizador	HID	DDS	<sup>a</sup> HYD/DDS	Velocidad de reacción inicial  $\times 10^{-8}$ [mol <sub>DBT</sub> (g <sub>cat</sub> s) <sup>-1</sup> ]
NiMo/MgAl-0	3.45	96.55	0.036	35.2 ± 2.4
NiMo/MgAl-0.20	14.29	85.71	0.167	36.3 ± 2.6
NiMo/MgAl-0.25	21.21	78.79	0.269	41.1 ± 2.7
NiMo/MgAl-0.33	11.42	88.58	0.129	35.3 ± 2.5
NiMo/MgAl-1	10.71	89.29	0.120	69.9 ± 5.1
<sup>b</sup> Industrial	16.67	83.33	0.200	60.0 ± 1.8

<sup>a</sup> HYD/DDS a partir de los datos de selectividad (TH-DBT+CHB) / BP, a 30% de conversión.

<sup>b</sup> catalizador convencional NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En los catalizadores trimetalicos correspondientes, la actividad sigue el siguiente orden (tabla 10): NiMoW/MgAl-0.33 < NiMoW/MgAl-0.25 < NiMoW/MgAl-0 < NiMoW/MgAl-0.20 < NiMoW/MgAl-1. Por lo tanto, se concluye que la presencia de tungsteno en los sulfuros trimetalicos sigue una tendencia diferente a los bimetalicos.

Tabla 10.

*Actividad catalítica de los catalizadores trimetálicos NiMoW/MgAl-x.*

Catalizador	HID	DDS	<sup>a</sup> HYD/DDS	Velocidad de reacción inicial
				$\times 10^{-8} [\text{mol}_{\text{DBT}} (\text{g}_{\text{cat}}\text{S})^{-1}]$
NiMoW/MgAl-0	11.1	88.9	0.12	51.1 $\pm$ 4.9
NiMoW/MgAl-0.20	12.1	87.9	0.14	62.2 $\pm$ 4.7
NiMoW/MgAl-0.25	14.8	85.2	0.17	33.2 $\pm$ 2.1
NiMoW/MgAl-0.33	13.8	86.2	0.16	36.3 $\pm$ 2.6
NiMoW/MgAl-1	7.1	92.9	0.08	92.2 $\pm$ 6.8
<sup>b</sup> Industrial	16.7	83.3	0.20	60.0 $\pm$ 1.8

<sup>a</sup> HYD/DDS a partir de los datos de selectividad (TH-DBT+CHB)/BP, a 30% de conversión.

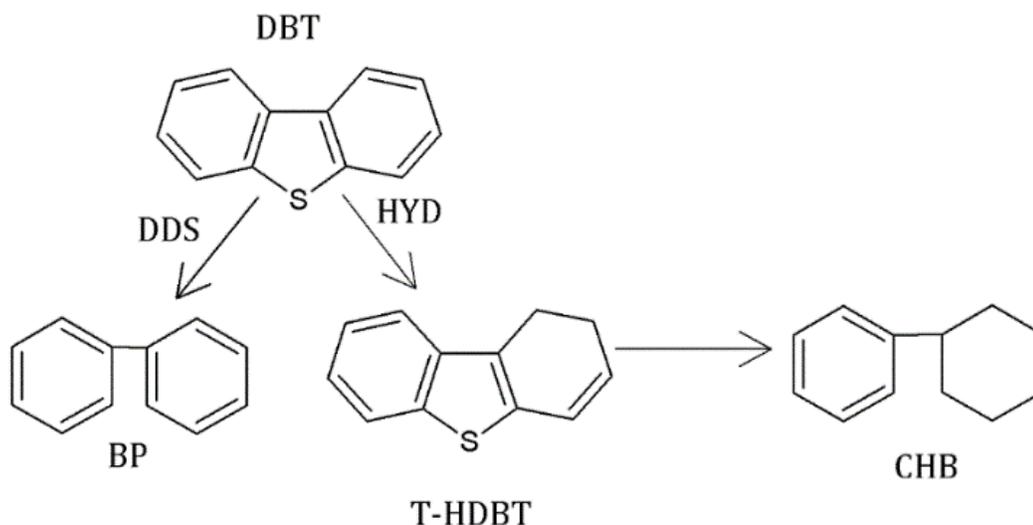
<sup>b</sup> catalizador convencional NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Comparando las velocidades de reacción entre bimetálicos y trimetálicos para un mismo soporte, se observa que en general los trimetálicos presentan mayor velocidad de reacción que los bimetálicos, por lo que la introducción de W incrementa sus propiedades catalíticas (excepto los catalizadores soportados en óxidos soportados con relación  $x = 0.25$  y  $0.33$ ).

El aumento de la actividad por la presencia de W fue relacionado con la introducción de W en la red de MoS<sub>2</sub>, de acuerdo con resultados propuestos por Thomazeau y col. quienes refieren que estructuras mixtas Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>S<sub>2</sub> son más activas que estructuras MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> aisladas [11, 29].

En cuanto a la selectividad se refiere, se ha descrito que la ruta de HDS de DBT ocurre por 2 rutas: (i) la hidrogenación (HYD) del anillo aromático, seguida del rompimiento del enlace C-S, (ii) la desulfuración directa (DDS) también llamada hidrogenólisis referida al rompimiento del enlace C-S [107].

El esquema 3 muestra las rutas de reacción de la HDS de DBT. La ruta DDS conduce a bifenilo (BF) y H<sub>2</sub>S como productos finales, mientras que la ruta HYD resulta en la formación de los intermediarios tetra y hexahidrodibenzotiofeno (THDBT y HHDBT) seguida por la desulfuración que conduce a ciclohexilbenceno (CHB).



Esquema 3. Rutas de reacción para la reacción de HDS de DBT.

Los resultados en selectividad, exhibieron la presencia de bifenilo y ciclohexilbenceno, este resultado indicó que la HDS de DBT es a través de las 2 rutas de reacción DDS y HYD, aunque el cociente HYD/DDS de las tablas 9 y 10 muestra claramente que la selectividad hacia la ruta DDS es mayor que HYD en todos los catalizadores.

La selectividad de los catalizadores NiMo/MgAl-x en la HDS de DBT indica que estos catalizadores conducen la reacción preferentemente por ruta de desulfuración directa. Algunos autores han propuesto que la ruta de desulfuración directa es característica de catalizadores Ni-Mo en estado sulfuro [108], ya que el efecto del Ni es promover esta ruta de reacción [109]. Esto incluye a los catalizadores Ni-Mo soportados en óxidos mixtos MgAl-x derivados de calcinación de hidrotalcita [75].

Los datos de selectividad para el catalizador NiMo/MgAl-0 muestran que a 30% de conversión, el catalizador soportado en magnesia presentó muy buena selectividad hacia la ruta DDS (96.55 %). En cambio, los catalizadores soportados en óxidos mixtos mostraron un efecto asociado a la acidez del soporte a  $x=0.25$ , presentando mayor selectividad hacia la ruta de hidrogenación (HYD).

En la tabla 9 se muestra la selectividad de los catalizadores bimetálicos NiMo/MgAl-x, que indica que la mayor selectividad hacia HYD se obtiene a  $x=0.25$ . El orden de selectividad hacia la hidrogenación para toda la serie fue, MgAl-0.0 (3.45) < MgAl 1.0 (10.71) < MgAl-0.33 (11.42) ~ MgAl-0.20 (14.29) < MgAl-0.25 (21.21).

En general, los resultados de selectividad para bimetálicos conducen a mayor DDS y están de acuerdo con lo reportado por Zhao y Col. y Guevara-Lara y Col., quienes trabajaron con soportes mixtos MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derivados de calcinación de hidrotalcita [48, 75]. Estos autores observaron que a bajo contenido de Al se puede promover la ruta de HYD, como se observó principalmente para el catalizador NiMo/MgAl-0.25. En la tabla 10 se muestra la selectividad de los catalizadores trimetálicos, se observó un comportamiento similar a los bimetálicos, en general la ruta de DDS fue predominante en todos los casos, siendo el NiMoW/MgAl-0 el catalizador más selectivo hacia DDS, comparado con los catalizadores en soportes mixtos. Dentro de la serie de los catalizadores en óxidos mixtos, la selectividad hacia HYD nuevamente es mayor para  $x=0.25$  disminuyendo en  $x=0.20$  y  $x=0.33$ .

En general para toda la serie de trimetálicos la selectividad hacia HYD sigue el orden: NiMoW/MgAl-1 (7.14) < NiMoW/MgAl-0 (11.12) ~ < NiMoW/MgAl-0.20 (12.12) < NiMoW/MgAl-0.33 (13.79) < NiMoW/MgAl-0.25 (14.82).

**Capítulo 5.**  
**DISCUSIÓN**

## 5. Discusión

### 5.1 Catalizadores bimetálicos NiMo/MgAl-x

#### 5.1.1 Soportes y precursores

Los óxidos que han sido obtenidos a partir de calcinación de estructuras hidrotalcita Mg-Al, convencionalmente son denominados óxidos mixtos (y denotados como MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En las hidrotalcitas y sus óxidos de calcinación ocurre la sustitución isomórfica de Mg por Al, lo que hace posible generar óxidos con propiedades ácidas y básicas. En el presente trabajo se observó que la sustitución de Mg<sup>2+</sup> por Al<sup>3+</sup> en la estructura de MgO indujo cambios en las propiedades texturales, estructurales y básicas.

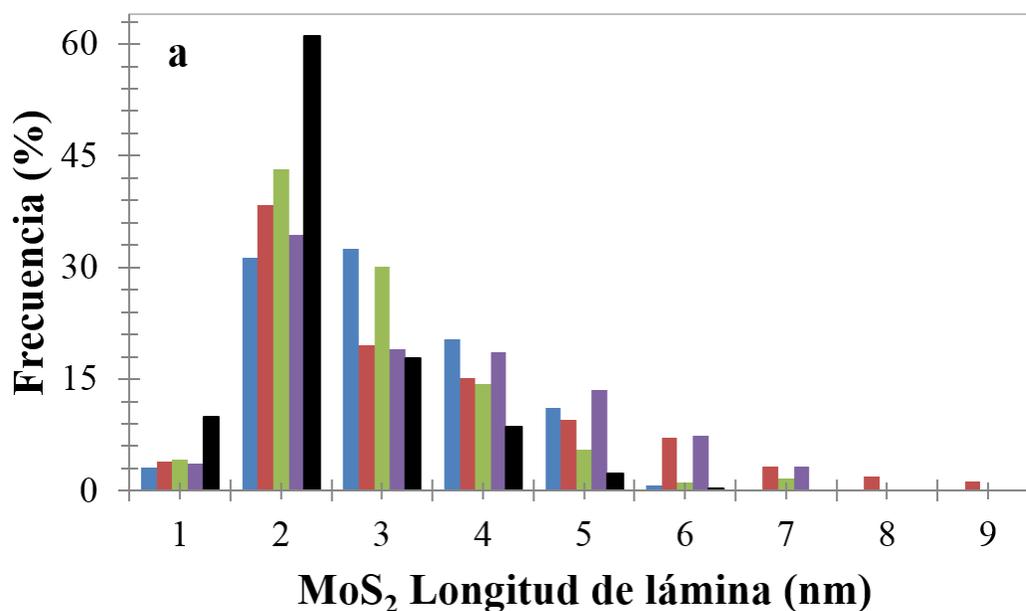
Del análisis por microscopía electrónica de transmisión de los óxidos MgAl-x, se observó que en el óxido puro MgAl-0 (MgO libre de Al) se obtuvieron preferencialmente estructuras unidimensionales de pequeños clúster tipo nanorod. En cambio, la sustitución isomórfica de Mg por Al en el intervalo de composiciones estudiadas ( $x=0.20, 0.25$  y  $0.33$ ) exhibió la forma hexagonal característica de la estructura usada como plantilla (estructura laminar de hidrotalcita). La pérdida de estructura unidimensional para formar estructuras en forma de plato hexagonal en los óxidos mixtos MgAl-x se atribuyó a las diferencias en radios iónicos (Mg<sup>2+</sup>=0.65 Å, Al<sup>3+</sup> = 0.50 Å). Por el método experimental de medición de basicidad (propuesto por Tanabe) se encontró que la basicidad de MgO disminuye con la introducción de Al en MgO, siendo menor en  $x=0.25$ . Dicho valor de  $x$  es un resultado consistente con los datos experimentales de XPS. Los datos de XPS indicaron enriquecimiento con Al en la superficie de los óxidos mixtos MgAl-x, el cual contribuyó a la disminución de la basicidad en la superficie. Estudios teóricos para la asignación de cargas atómicas Mülliken a los átomos de oxígeno indicaron que la disminución de la basicidad es máxima en  $x=0.25$ , también indicaron que la sustitución de Mg por Al promueve la participación de Al en el nivel de Fermi a la vez que disminuye la participación de Mg. El efecto de sustitución se correlacionó con la hibridación de orbitales s y p (para los átomos de Al y O) de tal manera que se promueve la mayor participación del Al en este valor de  $x=0.25$ .

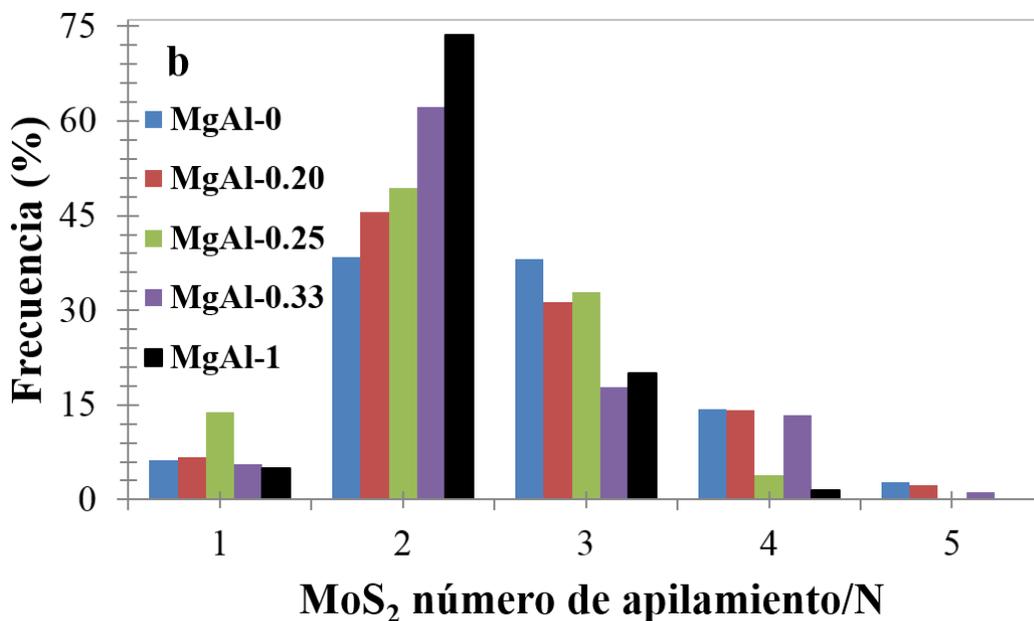
De los resultados de UV-Vis se determinó que el Al ayudó a disminuir la formación de NiMoO<sub>4</sub> sobre óxidos mixtos, principalmente para los catalizadores NiMo/MgAl-0.20 y NiMo/MgAl-0.25.

En los patrones de XRD de los precursores sobre soportes mixtos (NiMo/MgAl-0.20, NiMo/MgAl-0.25 y NiMo/MgAl-0.33 en estado oxidado) fue indexada la fase espinela NiMoO<sub>4</sub>. Sin embargo dicha fase no se observó más en los difractogramas de los catalizadores en estado sulfuro. En el catalizador soportado en alúmina (NiMo/MgAl-1) esta fase tampoco fue observada, lo que indicó que la acidez del soporte ayudó a evitar su formación. Por lo tanto, el contenido de Al en los materiales NiMo sobre óxidos binarios pudo favorecer la redispersión y reducción de NiMoO<sub>4</sub>, principalmente en  $x=0.20$  y  $0.25$ .

### 5.1.2 Longitud y apilamiento

En los catalizadores bimetalicos, los parámetros de longitud y apilamiento de los cristales de MoS<sub>2</sub> (Figuras 24a y 24b) disminuyeron para los soportes de mayor acidez, siguiendo la tendencia inversa de la basicidad determinada a través del método de cargas Mülliken. De acuerdo con el siguiente orden de longitud laminar promedio: NiMo/MgAl-0 > NiMo/MgAl-0.33 > NiMo/MgAl-0.20 > NiMo/MgAl-0.25 > NiMo/MgAl-1.





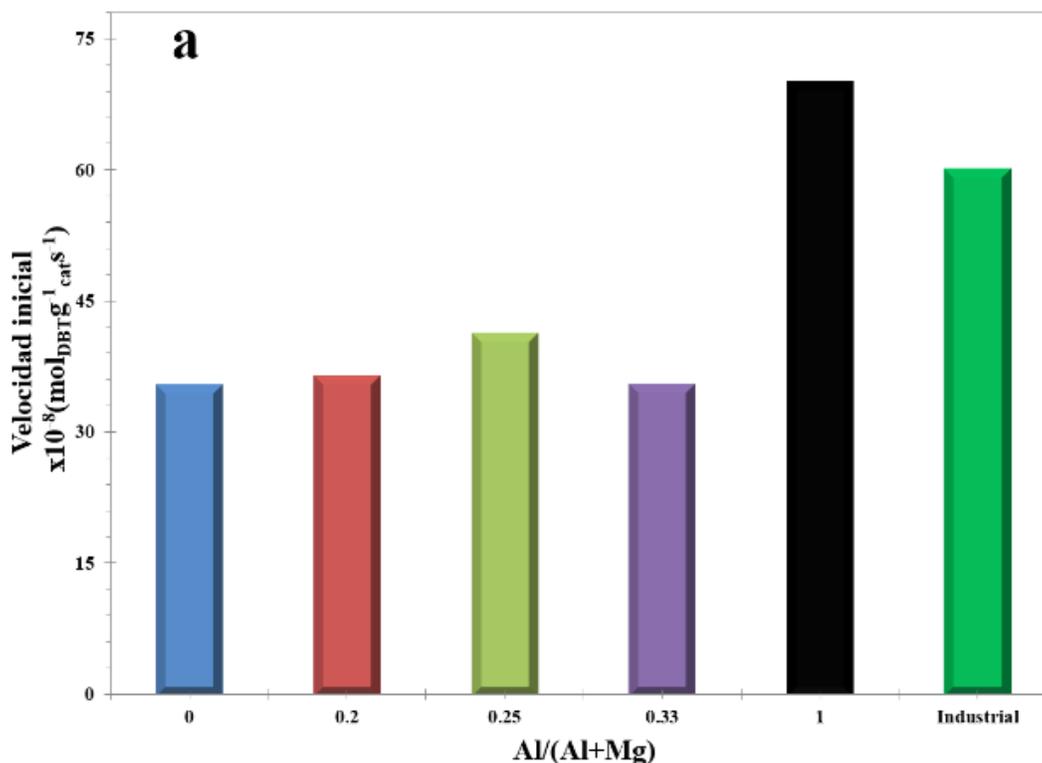
**Figura 24.** Parámetros de dispersión a partir de Micrografías TEM: Longitud (a) y apilamiento (b) Catalizadores NiMo/MgAl-x.

### 5.1.3 Actividad de catalizadores bimetálicos NiMo/MgAl-x

Los resultados de actividad catalítica (Fig. 25) pueden relacionarse con la dispersión de los cristales de MoS<sub>2</sub> en base a la longitud y apilamiento, a menor apilamiento y menor longitud se incrementa la dispersión de la fase sulfuro, lo cual sugiere, que puede haber un mejor efecto sinérgico del metal promotor.

En general, los resultados de actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT para los catalizadores bimetálicos presentaron el siguiente orden NiMo/MgAl-0 < NiMo/MgAl-0.33 < NiMo/MgAl-0.20 < NiMo/MgAl-0.25 < NiMo/MgAl-1, indicando que la actividad catalítica se ve influenciada por la longitud laminar.

La acidez del soporte puede inducir una deficiencia electrónica en la fase sulfuro, por ello se posible esperar una correlación directa entre la deficiencia electrónica y la actividad catalítica de los catalizadores [110].



**Figura 25.** Actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos NiMo/MgAl-x.

#### 5.1.4 Selectividad de catalizadores bimetalicos NiMo/MgAl-x.

En cuanto a los resultados de selectividad para los catalizadores bimetalicos mostrados en la figura 26, en general se observó mayor selectividad hacia la ruta DDS en todos los catalizadores.

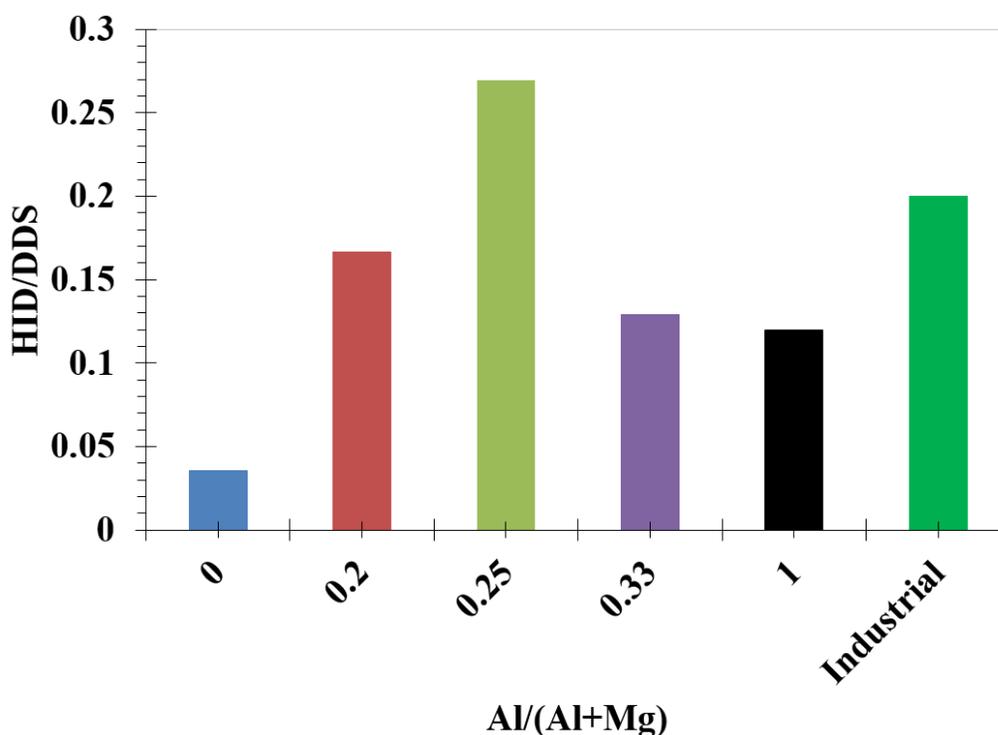
El catalizador soportado en alúmina NiMo/MgAl-1 presentó una hidrogenación más alta que el catalizador en MgO (NiMo/MgAl-0), en el cual se observó la mayor selectividad hacia la DDS de DBT de toda la serie. Esto puede relacionarse con el modelo arista-borde de Daage y Chianelli que propone que la hidrogenación se lleva a cabo en las aristas mientras que la desulfuración directa ocurre en los bordes [111]. En el caso de NiMo/MgAl-0 solo habría adsorción de DBT en los bordes de MoS<sub>2</sub> relacionados con aniones sulfuro necesarios para la remoción directa de S, de acuerdo con el modelo arista-borde. El catalizador de NiMo/MgAl-0 no mostró tampoco rendimiento a tetrahydro-dibenzotiofeno comprobando que este catalizador produce muy baja hidrogenación.

En el caso de los catalizadores NiMo/MgAl-0.20, NiMo/MgAl-0.25, NiMo/MgAl-0.33 y NiMo/MgAl-1 que ya presentan hidrogenación se propone que la adsorción ocurre en ambos sitios, en las aristas y en los bordes, siendo la adsorción en las aristas la que conduce a la ruta de hidrogenación como propone el modelo citado.

Otra explicación alternativa es que la selectividad se puede correlacionar con la dispersión de MoS<sub>2</sub>; como las láminas son más largas en NiMo/MgAl-0, no hay suficiente decoración de los bordes con Ni para promover la ruta de hidrogenación.

Para los sulfuros soportados en óxidos mixtos, a  $x=0.25$ , se observó un mejor efecto sinérgico del Ni sobre el MoS<sub>2</sub>. La mayor hidrogenación en estos catalizadores soportados en óxidos binarios, sería debida a la contribución del Ni decorando los bordes de las láminas de MoS<sub>2</sub> con lo cual se logra disminuir la longitud laminar.

Se concluye que todos los sulfuros bimetálicos soportados en óxidos mixtos, NiMo/MgAl- $x$ , presentaron mayor hidrogenación que NiMo/MgAl-1, esto debido a una acidez asociada al efecto del Al, cuya contribución fue máxima en  $x=0.25$ , asimismo al efecto promotor del Ni que contribuyó a disminuir el tamaño de partícula de MoS<sub>2</sub>.



**Figura 26.** Selectividad catalítica de los catalizadores bimetálicos NiMo/MgAl- $x$ .

Guevara-Lara y col. reportaron mayor selectividad hacia HYD de DBT en catalizadores NiMo/(MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y observaron que el efecto promotor de Ni se puede potenciar en función del contenido de Al en MgO (5 % de Al) y de las condiciones de secado y calcinación del precursor en estado óxido [75].

Nuestros resultados de selectividad están de acuerdo con lo reportado por Zhao y Col. y Guevara-Lara, a bajo contenido de Al se puede promover mayor HYD, como en el caso del catalizador NiMo/MgAl-0.25, sin embargo, este catalizador presenta menor actividad catalítica (1.7 veces) que el catalizador soportado en alúmina NiMo/MgAl-1.

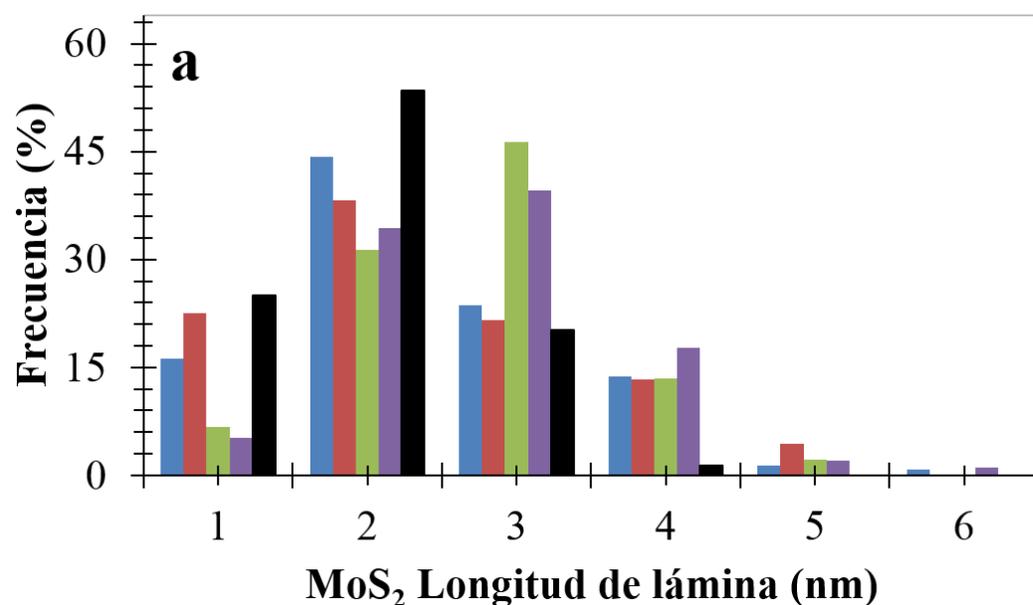
## **5.2 Catalizadores trimetálicos NiMoW/MgAl-x.**

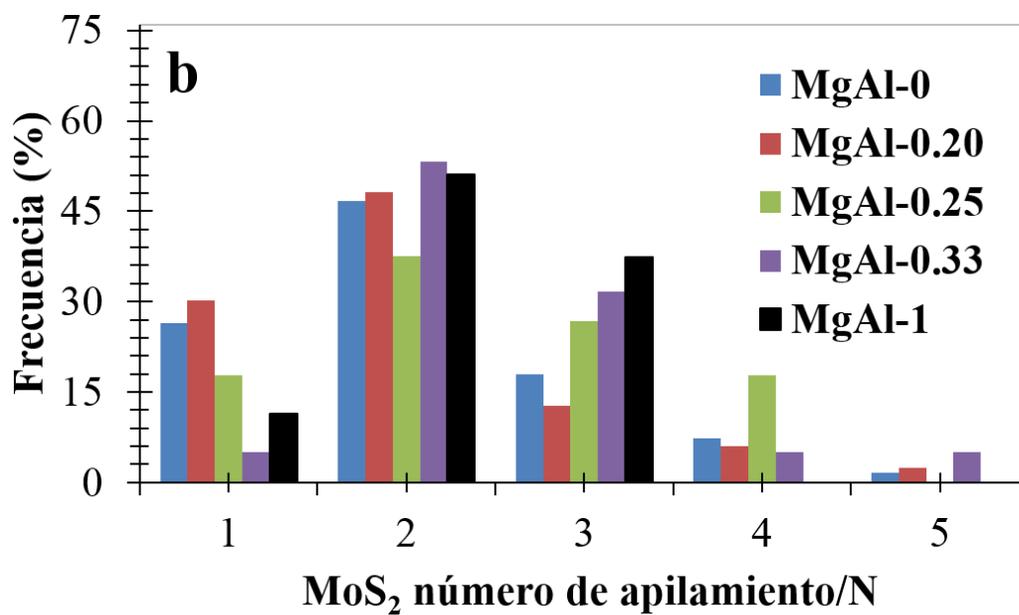
### **5.2.1 Soportes y precursores.**

Los resultados de UV-Vis de los catalizadores trimetálicos en estado óxido indicaron la formación de espinelas de NiMoO<sub>4</sub> y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dependiendo del contenido de Al. En XRD el catalizador (NiMoW/MgAl-0.33) presentó ambas fases, mientras que el catalizador NiMoW/MgAl-0.20 solo presentó la formación de la fase NiMoO<sub>4</sub>. La formación de espinelas sobre la superficie de los soportes puede afectar la velocidad de reacción dado que la interacción del promotor con el soporte o con los molibdatos conlleva a la formación de fases generalmente estables, difíciles de reducir bajo atmosfera de H<sub>2</sub>S durante la etapa de activación, y por tanto debería limitar la formación de sitios activos Ni-Mo(W)-S. De acuerdo con los datos de XRD del catalizador NiMoW/MgAl-0 en estado óxido se observó la fase h-WO<sub>3</sub>, mientras que por microscopía TEM del catalizador NiMoW/MgAl-0 en estado sulfuro se observó que se forman nanovarillas de óxido de tungsteno hexagonal h-WO<sub>3</sub>. Se sabe que la sulfuración de W es de mayor dificultad pues requiere más tiempo y diferente velocidad de contacto en el flujo de gas de activación [29], sin embargo por microscopía TEM del catalizador NiMoW/MgAl-0 también se observaron nanovarillas que presentan las fases sulfuradas características de Mo(W)S<sub>2</sub>.

### 5.2.2 Longitud y apilamiento.

De los resultados de microscopía TEM mostrados en la figura 27, se observaron menores valores promedio de grado de apilamiento (N) y de longitud laminar (L) a menores contenido de Al en la red de MgO, de acuerdo con el siguiente orden,  $x = 0.20$  (N=2.04, L=3.48) <  $x = 0.25$  (N=2.45, L=3.89) <  $x = 0.33$  (N=2.52, L=4.39). En el catalizador NiMoW/MgAl-1 se obtuvo la menor longitud laminar (L=3.02 nm), la cual fue asociada a una mejor decoración por Ni de los bordes de las láminas de MoS<sub>2</sub>. Estos resultados están de acuerdo con trabajos teóricos y experimentales que explican la obtención de láminas cortas, soportadas en alúmina, con mayor efecto sinérgico debido a una mayor decoración (con el metal promotor) en los bordes de MoS<sub>2</sub> [112, 113].





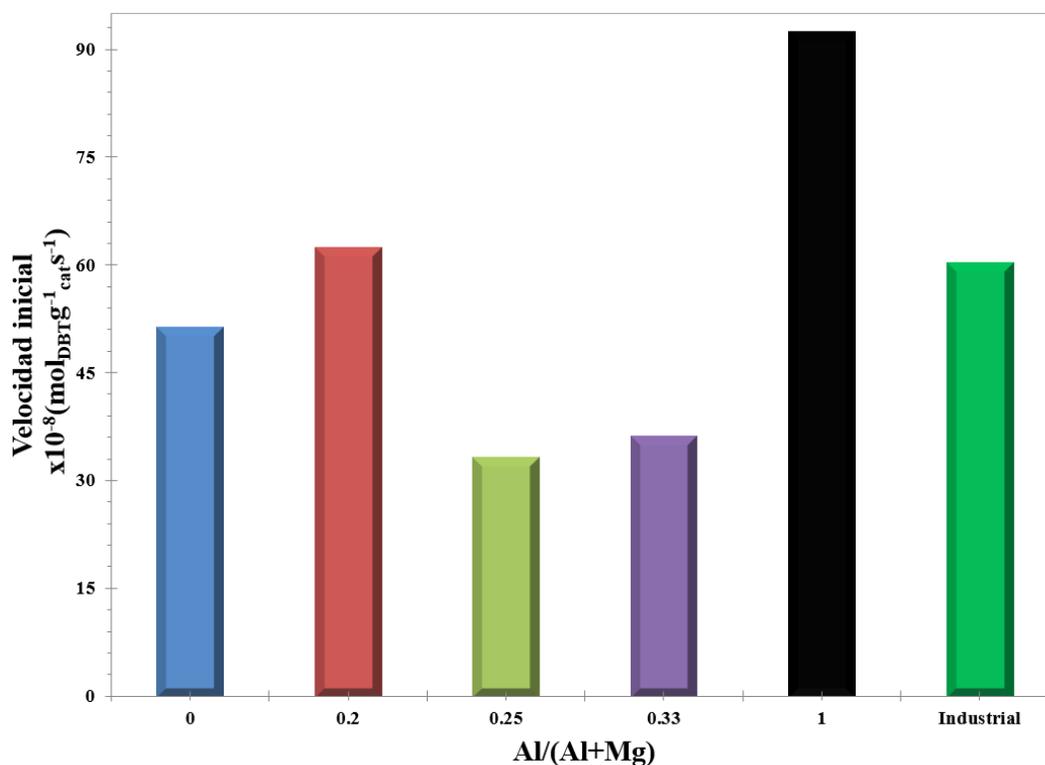
**Figura 27.** Parámetros de dispersión a partir de Micrografías TEM: Longitud (a) y apilamiento (b) Catalizadores NiMoW/MgAl-x.

### 5.2.3 Actividad de catalizadores trimetálicos NiMoW/MgAl-x.

La velocidad de reacción de los sulfuros trimetálicos mostrada en la figura 28 presentó un comportamiento similar al de los sulfuros bimetálicos, siendo más activo el sulfuro soportado en alúmina, pero la actividad de los materiales soportados en MgO y en los óxidos mixtos presentó algunas diferencias significativas.

Para explicar la mayor actividad del catalizador NiMoW/MgAl-1, cabe mencionar que la alúmina sintetizada presentó características texturales favorables como son distribución de poros estrecha, adecuada para permitir el contacto y reacción de DBT con los sulfuros soportados en las paredes de los poros, alta área superficial la cual presentó menor disminución después de la carga metálica durante la etapa impregnación y posterior activación por sulfuración.

La razón de la mayor actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT mostrada por los catalizadores NiMoW/MgAl-0 (46%), NiMoW/MgAl-0.20 (72.2%) y NiMoW/MgAl-1 (31.4%) podría estar asociada con una mayor promoción del Ni cuando hay W y Mo.



**Figura 28.** Actividad catalítica de los catalizadores trimetálicos NiMoW/MgAl-x.

Para el sulfuro sobre magnesia, NiMoW/MgAl-0, se observa una actividad mayor (46 %) respecto a la actividad del catalizador NiMo/MgAl-0. Puede explicarse este incremento a la adición de W que conduce a la formación de fases mixtas  $\text{Mo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{S}_2$  de mayor actividad catalítica que fases aisladas  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  [26, 29].

Un enfoque relacionado a este hecho es explicado por Thomazeau y col. [11], quienes atribuyeron a las láminas mixtas de  $\text{Mo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{S}_2$  mayor actividad que láminas  $\text{MoS}_2$  ó  $\text{WS}_2$ . Así como por resultados de Lennart van Haandel y col. [29], donde se distingue la ubicación de W; (a) W que decora el borde de sulfuros trimetálicos NiMoW formando una coraza y (b) átomos de W que también podrían exhibir una distribución aleatoria. De estas dos posibles estructuras en sulfuros trimetálicos de NiMoW, la hidrosulfuración más activa fue relacionada a la estructura núcleo-coraza, para la cual W definiría la superficie externa de soluciones sólidas mixtas  $\text{Mo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{S}_2$ .

El efecto del W en la actividad en los catalizadores trimetálicos se vio favorecido solo en uno de los soportes mixtos, en particular a  $x=0.20$  (a más bajo contenido de Al). La actividad del catalizador NiMoW/MgAl-0.20 respecto del catalizador NiMo/MgAl-0.20 incrementó

con la introducción de W en la red del MoS<sub>2</sub> (representa un incremento en la actividad de 76.7 %). Este incremento puede asociarse a la acidez aportada por átomos de aluminio al soporte. El efecto de la acidez superficial contribuyó activamente a la formación de sulfuros trimetálicos y especies de sulfuros tipo Ni-Mo-W-S activos. Se puede correlacionar este resultado con el enriquecimiento superficial de Al, a partir de los datos de XPS, que exhibió este soporte.

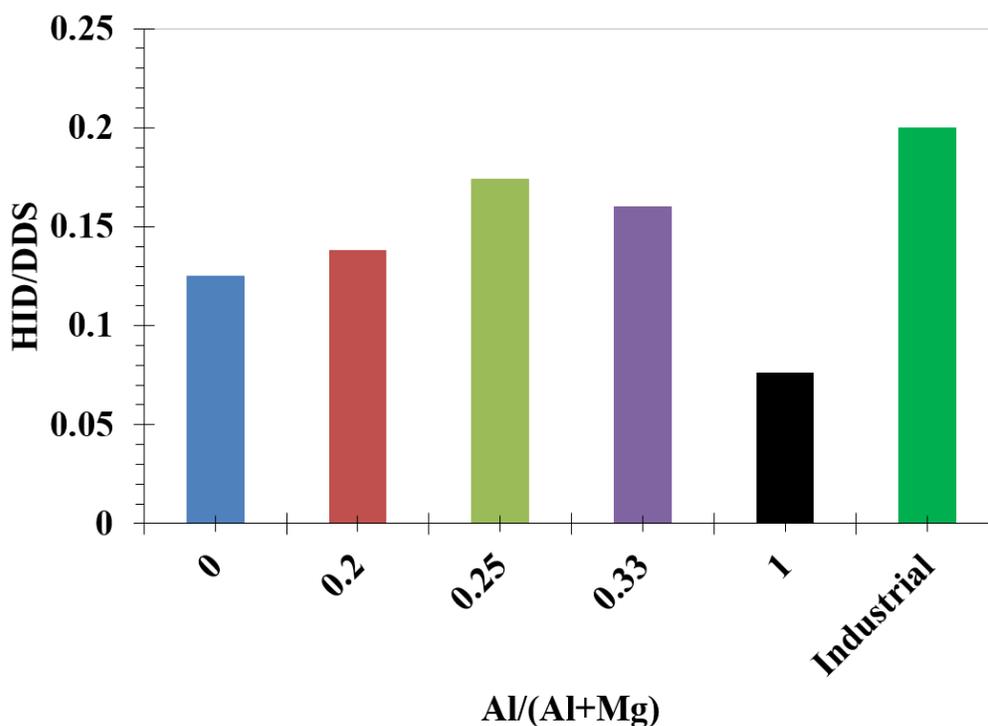
En el caso de los catalizadores trimetálicos (NiMoW/MgAl con  $x = 0.25$  y  $0.33$  la velocidad de reacción no se incrementó con respecto a los bimetálicos. Esto puede deberse a que el W presenta una cinética de sulfuración más lenta comparada con la de Mo [29]. Por otra parte Huirache y col. reportaron que la fase h-WO<sub>3</sub> es sensible a las condiciones de sulfuración, pues la temperatura afecta la morfología y tamaño de cristal de la fase de WS<sub>2</sub> [114]. En base a lo anterior es posible tener un posible efecto de promoción incompleta del W en algunos de los catalizadores trimetálicos.

#### **5.2.4 Selectividad de catalizadores trimetálicos NiMoW/MgAl-x.**

Los resultados de selectividad para los catalizadores trimetálicos se presentan en la figura 29. Todos los catalizadores, son menos selectivos a la HYD que el catalizador de referencia NiMo/alúmina. Por otro lado, todos los catalizadores trimetálicos soportados en MgO o en óxidos mixtos MgAl-x presentan mayor hidrogenación que el catalizador soportado en la alúmina (NiMoW/MgAl-1).

Se hace destacar que el catalizador trimetálico soportado en alúmina (NiMoW/MgAl-1) presentó la menor selectividad hacia la ruta HYD (7 %), aunque tuvo un aumento muy notorio en la actividad catalítica por la introducción de W. El efecto sinérgico de incremento de la actividad de este catalizador NiMoW/MgAl-1, comparado con los catalizadores que contienen MgO es causado por la formación de sitios activos mixtos para desulfuración directa tipo NiMoW.

Comparando los catalizadores sobre óxidos mixtos ( $x=0, 0.25$  y  $0.33$ ) se observa la misma tendencia de los bimetálicos, donde HYD es ligeramente mayor para  $x=0.25$ . Esto sugiere que el mismo fenómeno de la influencia del aluminio en la promoción de las laminillas de Mo(W)S<sub>2</sub> por el Ni se lleva a cabo para ambos casos, bimetálicos y trimetálicos.



**Figura 29.** Selectividad catalítica de los catalizadores trimetálicos NiMoW/MgAl-x.

Para el catalizador soportado en MgO (NiMoW/MgAl-0) la selectividad hacia DDS (89 %) fue menor que la del bimetálico análogo (96.5%), incrementando la ruta HYD. El soporte básico pudo haber favorecido la formación de láminas mixtas más cortas,  $\text{Mo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{S}_2$  promovidas por Ni, produciendo el incremento hacia HYD.

**Capítulo 6.**  
**CONCLUSIONES**

## 6 Conclusiones.

- [1]. Por calcinación de hidrotalcitas con metales Mg y Al (hidróxidos dobles laminares) se obtuvieron óxidos mixtos que exhiben la fase cristalina de MgO-periclasa, de acuerdo con datos de XRD. La relación  $Al/(Al+Mg)$  indujo cambios en sus propiedades texturales pasando de mesoporosidad a macroporosidad, con el aumento de aluminio. En base a las micrografías TEM, los productos de calcinación de las hidrotalcitas presentaron microestructura hexagonal de la estructura hidrotalcita de origen. El óxido de magnesio puro presentó forma de pequeños cristales en forma de nanorods o platos semi-hexagonales principalmente, mientras que los óxidos binarios presentan tanto forma de plato hexagonal como forma tubular.
- [2]. La basicidad del soporte puro de MgO (MgAl-0) disminuye con la introducción de Al en la red de MgO observándose un máximo en la basicidad para  $x=0.25$   $Al/(Al+Mg)$ . Esta tendencia en basicidad experimental determinada por el método de titulación con ácido benzoico se correlacionó con los datos teóricos (cargas atómicas de Mülliken).
- [3]. La adición de ácido cítrico favoreció la interacción de Ni y Mo(W) durante la preparación de las soluciones de impregnación, esta interacción condujo a una mejora en la dispersión metálica, principalmente en soportes ácidos. Sin embargo, se observó disminución drástica de la superficie original del soporte en los catalizadores en estado óxido y sulfuro. Los resultados de XRD, mostraron alta dispersión de las partículas de sulfuros metálicos  $MoS_2$  o  $Mo(W)S_2$ , así como de la fase activa de los sulfuros preferentemente en soportes más ácidos que MgO.
- [4]. La influencia del soporte MgAl-x sobre la actividad catalítica (HDS de DBT) se correlaciona como una función del contenido de Al en MgO. Los catalizadores bimetalicos más activos son aquellos en los soportes más ácidos (MgAl-1.00 y MgAl-0.25).
- [5]. Los catalizadores trimetalicos presentan un efecto favorable con la adición de W, estos catalizadores muestran mejor actividad que los bimetalicos. Los catalizadores trimetalicos mostraron incremento en la actividad a bajo contenido de Al. El efecto promotor del Ni en la actividad incrementa con la introducción de W (76%), como muestra el uso del soporte mixto MgAl-0.20, así como con la distribución de poro

uniforme del soporte, ya que en  $x=0.20$  se observó mayor intensidad en la curva de distribución de porosidad, presentando tanto mesoporos como macroporos.

- [6]. El comportamiento general, en la selectividad de los catalizadores bimetálicos, tiende a ser hacia la ruta DDS, en comparación con el catalizador industrial. Se observó mayor HYD en los soportes mixtos, fue mayor para  $x=0.25$  disminuyendo en  $x=0.20$  y  $x=0.33$ , esto fue asociado a un efecto promotor del Ni para promover la actividad catalítica a través de incrementar los sitios arista de  $\text{MoS}_2$  promovidos por Ni y disminuir la longitud laminar de  $\text{MoS}_2$  incrementando la selectividad hacia HYD.
- [7]. Se observó que la adición de W condujo a formar óxidos de W con morfología tipo nanovarillas indexadas con fases de cristales de  $h\text{-WO}_3$ , estos cristales de  $h\text{-WO}_3$  solo fueron observados en el catalizador NiMoW/MgAl-0, esto confirma una menor dispersión metálica asociada al soporte MgO con mayor basicidad. Sin embargo, para el catalizador NiMoW/MgAl-0 incrementó la actividad catalítica, posiblemente debido a la formación de fases mixtas Ni-Mo-W-S. Para el catalizador NiMoW/MgAl-0 también incrementó la selectividad a HYD, con la adición de W, esto puede asociarse con la formación de fases mixtas Mo-W-S.
- [8]. Las imágenes de TEM de los sulfuros bimetálicos y trimetálicos mostraron la forma característica de láminas apiladas, orientadas al azar, pero de distintas longitudes, las láminas de  $\text{MoS}_2$  de menor longitud presentaron mayor actividad catalítica.
- [9]. Se observó la siguiente tendencia en actividad de los sulfuros trimetálicos:  $\text{NiMoW/MgAl-0.25} \leq \text{NiMoW/MgAl-0.33} < \text{NiMoW/MgAl-0} < \text{NiMoW/MgAl-0.20} < \text{NiMoW/MgAl-1}$ .
- [10]. El aumento en actividad catalítica de NiMoW/MgAl-1 puede atribuirse, de acuerdo con los resultados de UV-Vis y XRD, a que se produce una mejor dispersión de la fase activa en NiMoW/MgAl-1 en comparación con NiMoW/MgAl-0.

**Capítulo 7.**  
**APÉNDICE**

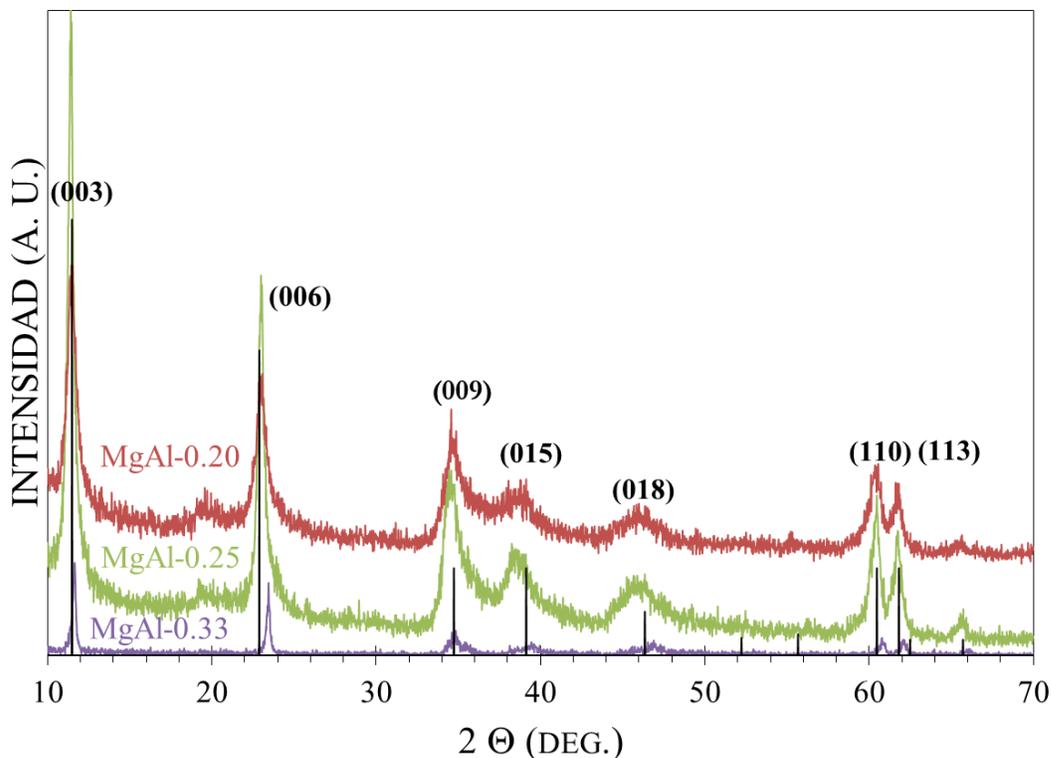
## 7. Apéndice.

### 7.1 Caracterización de precursores de soportes (hidrotalcitas MgAl-x).

Las tres hidrotalcitas precursoras no calcinadas con contenido de aluminio dado por la relación molar Al/(Al+Mg) se caracterizaron por análisis de XRD y termogravimétrico.

#### 7.1.1 Difracción de rayos-x de estructuras hidrotalcita.

Los patrones de difracción de rayos-X confirmaron la naturaleza estructural esperada para los materiales con fase cristalina de tipo hidrotalcita Aluminio-Magnesio (Fig. 30). El difractograma presentó valores  $2\theta$  (en  $11.5^\circ$ ,  $22.9^\circ$ ,  $34.7^\circ$ ,  $39.1^\circ$ ,  $46.3^\circ$ ,  $49.2^\circ$ ,  $52.2^\circ$ ,  $55.7^\circ$ ,  $60.4^\circ$  y  $61.8^\circ$ ) característicos de índices de Miller (003), (006), (009), (015), (018), (110) y (113) de la ficha JCPDS-14-0191. La señal (003) en  $2\theta = 11.5^\circ$  es la reflexión basal y está relacionada con cristalinidad así como el apilamiento en la dirección c (c es perpendicular al plano basal) esta señal es más intensa en MgAl-0.25 que en MgAl-0.20, mientras que en MgAl-0.33 es muy pobre en intensidad, de lo que se deduce mejor cristalinidad en el material hidrotalcita MgAl-0.25.



**Figura 30.** Patrones de difracción de rayos-x de las hidrotalcitas Mg-Al.

Por lo tanto el incremento en la relación Al/(Al+Mg) causa cambios en la estructura cristalina de los materiales hidrotalcita esto también se observó en la variación del espacio interlaminar. El cálculo de los parámetros de la celda unidad se puede realizar indexando los picos de un sistema cristalino hexagonal, de donde los parámetros *a*, *c* y *d* pueden calcularse a partir de valores numéricos de difracción [115, 116]. En la estructura hexagonal de la hidrotalcita *a* es el parámetro relacionado con la distancia catión-catión dentro de la lámina de brucita ( $a = 2d_{110}$ ) y *c* el parámetro que está relacionado al espesor de la lámina brucita y la distancia entre las láminas ( $c = 3 d_{003}$ ). El tamaño de cristal en la dirección *c* se puede estimar de acuerdo con la ecuación de Scherrer. El tamaño de cristal promedio se determinó de los picos de difracción más intensos (003). En cada uno de los tres materiales MgAl-0.20, MgAl-0.25 y MgAl-0.33 se usó el pico principal con posición centrada en 11,5°, 11,4° y 11,6° con FWHM de 1,02, 0,58 y 0,29. El tamaño de cristal promedio estimado por la fórmula de Scherrer para cada hidrotalcita fue de 8.2 nm, 14.3 nm y 28.9 nm para los materiales MgAl-0.20, MgAl-0.25 y MgAl-0.33, respectivamente. Se observa que el tamaño de cristal en las hidrotalcitas sintetizadas fue de 9 a 30 nm, aumentando a mayor contenido de aluminio.

#### 7.1.1.1 Cálculo de tamaño de cristal.

Para estimar el tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Scherrer.

$$\text{Tamaño de cristal } T_c = K \lambda / (B \cos \theta)$$

Donde cada factor representado en la ecuación de Scherrer se describe a continuación:

$T_c$  - Tamaño de cristal.

$K$  - Constante de Scherrer.  $K$  es un factor de forma.  $K=0.93$  para cristales con forma esférica [117].

$\lambda$  - Longitud de onda de radiación empleada de la medición por XRD,  $\lambda_{Cu K\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$ .

$B$  - FWHM ancho de pico a media altura (de sus siglas en inglés Full Width at Half Maximum).

El ancho del pico de XRD ( $B_{\text{observado}}$ ) está compuesto por tres contribuciones:

$$B_{\text{observado}} = B_{T_c} + B_{\text{instrumental}} + B_{\text{estrés}}$$

Contribuciones que son debidas a tamaño de cristal, instrumental y efecto de estrés de la red cristalina (determinado por método Williamson-Hall).

Para determinar el valor de FWHM se empleó el software Jade 6.5, empleando el método de pintar picos sobre cada uno de los picos más intensos. Una vez determinado el valor de ancho de pico a altura media, para cada pico de XRD, dicho valor de FWHM se utilizó en la ecuación de Scherrer para determinar el valor promedio de tamaño de cristal.

El tamaño de cristal se calculó a partir de los tres picos de difracción más intensos, los resultados para las hidrotalcitas y sus óxidos de calcinación se incluyen en la tabla 11.

Tabla 11.

*Tamaño de cristal de las hidrotalcitas y sus óxidos de calcinación MgAl-x.*

MgAl-x	2 $\theta$ (°)	FWHM (°)	<sup>a</sup> T <sub>c</sub> (nm)	<sup>b</sup> T <sub>c</sub> (nm)	<sup>c</sup> T <sub>c</sub> (nm)
<b>Hidrotalcitas</b>					
0.20	11.44	0.72	11.62	10.45	8.20
0.25	11.44	0.47	17.72	14.05	14.30
0.33	11.58	0.24	34.63	30.19	28.90
<b>Óxidos</b>					
0.00	42.69	1.40	6.37	6.00	6.10
0.20	43.10	1.96	4.25	3.90	3.97
0.25	43.31	2.09	4.49	4.50	4.12
0.33	43.40	1.99	4.55	4.70	4.20

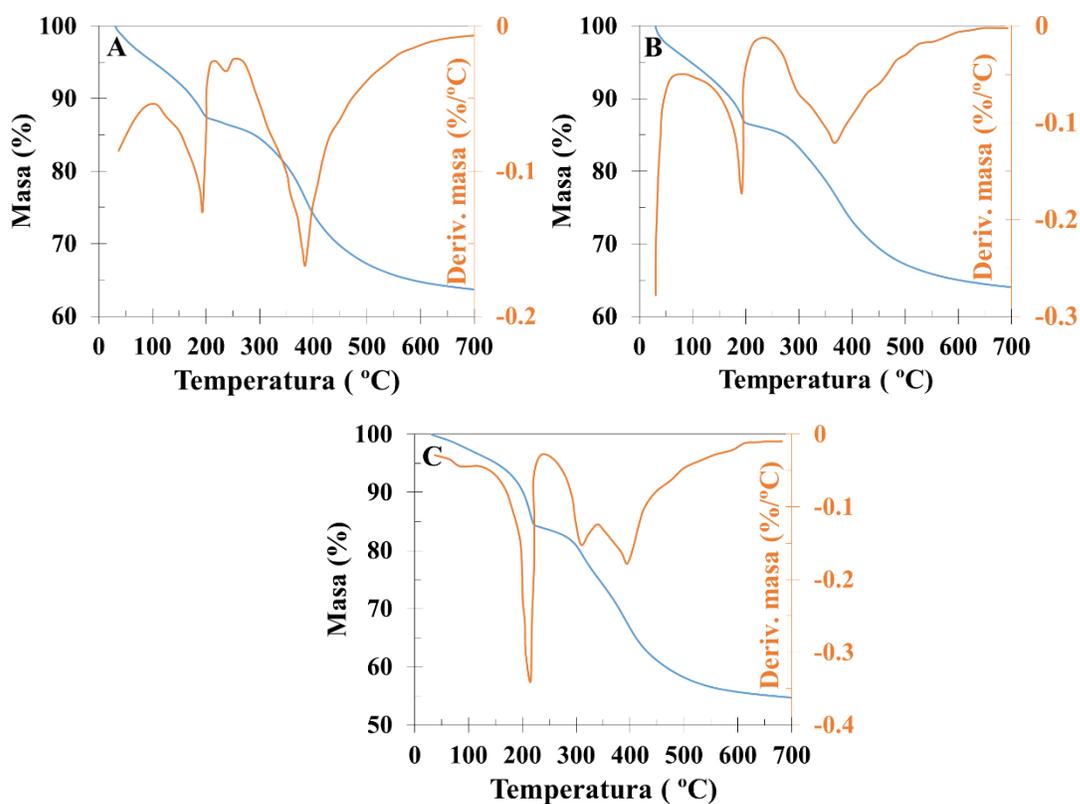
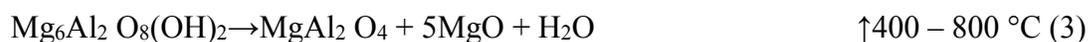
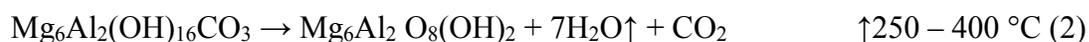
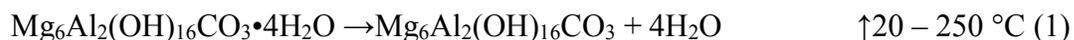
<sup>a</sup> Tamaño de cristal por pico principal de difracción usando el programa Jade. <sup>b</sup> Tamaño promedio de cristal determinado usando el programa Jade para determinar el valor FWHM (El valor promedio de T<sub>c</sub> se calculó de los tres picos de XRD de mayor intensidad). <sup>c</sup> Tamaño de cristal usando el programa Origin por ajuste gaussiano para determinar el valor FWHM a partir del pico de XRD principal.

### 7.1.2 Caracterización de hidrotalcitas por análisis termogravimétrico.

Las curvas de termogravimetría se muestran en la figura 31, estas curvas siguen el patrón de descomposición térmica típico de hidrotalcitas [118]. En la primera etapa hasta 220 °C, el agua, ocluida entre las láminas de hidróxidos, se libera. Posteriormente hay pérdida de masa como deshidroxilación y eliminación de iones carbonato interlaminares, debido a los aniones hidroxilo y carbonato reaccionan para producir agua y CO<sub>2</sub>. En la primera etapa de descomposición las hidrotalcitas MgAl-0.20 y MgAl-0.25 muestran menor cantidad pérdida de masa (~14%) que MgAl-0.33 (~18%). Para las hidrotalcitas MgAl-0.20 y MgAl-0.25 la

pérdida de peso total fue ~36 % mientras que para MgAl-0.33 la pérdida de peso total fue mayor (~45 %).

Las reacciones de descomposición térmica de las hidrotalcitas MgAl-20, MgAl-25 y MgAl-33 se pueden representar de la siguiente manera:



**Figura 31.** Análisis de TGA de las hidrotalcitas: (a) MgAl-0.20, (b) MgAl-0.25 y (c) MgAl-0.33.

La razón del análisis de TGA fue el encontrar las condiciones de temperatura bajo las cuales el material derivado de hidrotalcita se vuelve óptimo y estable para ser empleado como soporte catalítico de sulfuros de metales de transición.

Los resultados de descomposición térmica indican que el contenido de Al en MgAl-0.33 derivó en mayor pérdida de masa en este material lo cual ocasiona mayor cantidad de defectos en la porosidad debido a la expulsión de aniones interlaminares y CO<sub>2</sub>. De acuerdo con las reacciones de descomposición térmica de las hidrotalcitas el MgO modificado con Al, el óxido mixto MgAl-0.33, presenta mayor cantidad de defectos estructurales asociados a mayor pérdida de masa que MgAl-0.20, MgAl-0.25. Tales cambios en la porosidad están de acuerdo con las observaciones experimentales dadas por las curvas de distribución de tamaño de poro discutidas anteriormente. En estas curvas se observó mayor porosidad (macroporosidad) en el óxido MgAl-0.33 respecto de MgAl-0.20 y MgAl-0.25.

### 7.1.3. Composición atómica de los óxidos MgAl-x por EDX.

Tabla 12.

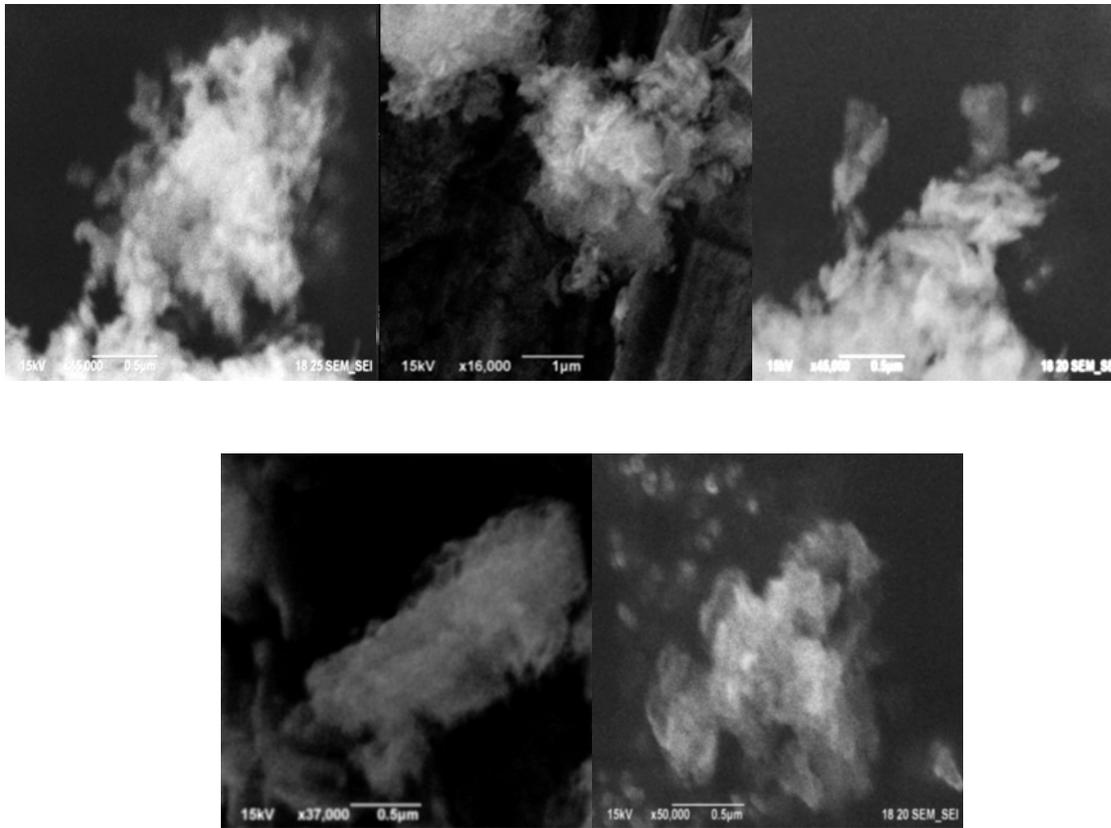
*Composición atómica por EDX de los soportes.*

Soporte	Al/(Al+Mg)		ICP %		EDX %		Al/(Al+Mg)	
	Nominal	Al	Mg	Al	Mg	ICP	EDX	
MgAl-x								
1.00	1.00	28.78	0.00	30.51	0.00	1.00	1.00	
0.33	0.33	8.75	17.17	9.08	19.58	0.34	0.32	
0.25	0.25	6.14	18.21	5.30	21.40	0.25	0.20	
0.20	0.20	4.23	16.31	4.96	21.14	0.21	0.19	
0.00	0.00	0.00	31.94	0.00	36.20	0.00	0.00	

### 7.1.4. Microscopía electrónica de barrido de los óxidos MgAl-x.

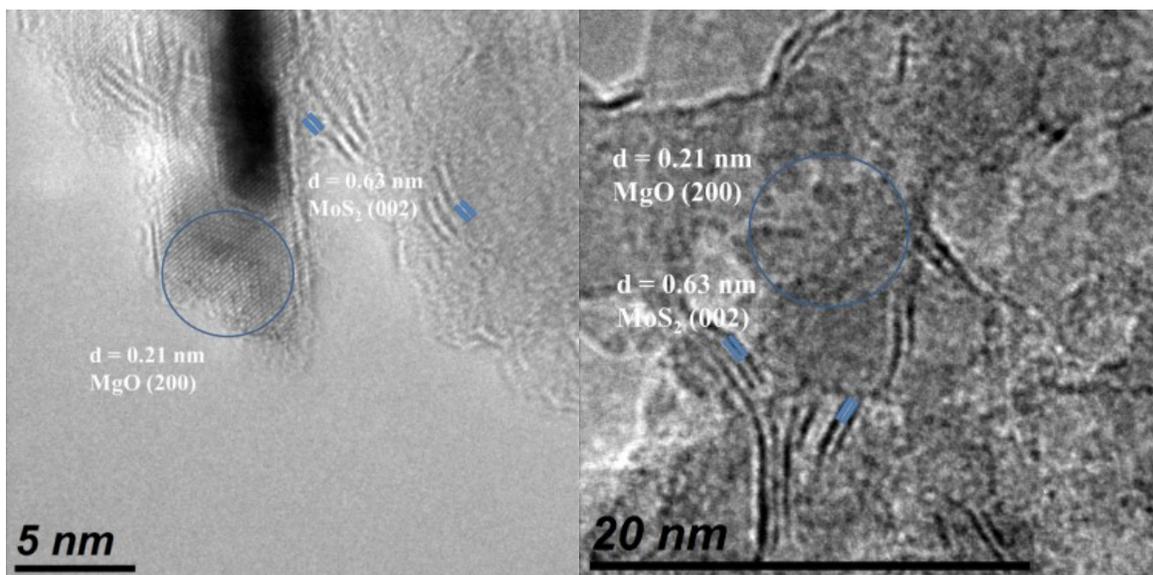
La figura 32 en la parte superior presenta micrografías típicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los óxidos MgAl-x. La figura 32 en la parte superior muestra micrografías de los óxidos mixtos (derivados por calcinación de las hidrotalcitas), se retiene la morfología laminar de las hidrotalcitas. En general las micrografías de SEM muestran morfología similar para los 3 óxidos mixtos MgAl-0.20, 0.25 y 0.33, estos presentaron arreglos laminares hexagonales como fue confirmado por TEM. En la parte inferior se muestran los óxidos puros MgAl-0 (MgO) y MgAl-1 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); el material MgAl-0 presentó

arreglos similares a los óxidos mixtos, pero más compactos, mientras que MgAl-1 presento morfología tipo hoja.

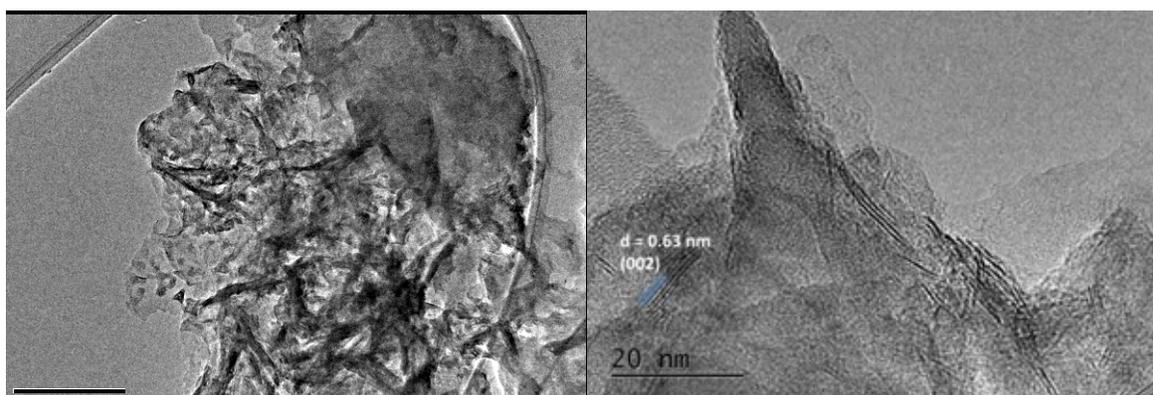


**Figura 32.** Micrografías obtenidas por SEM de los soportes catalíticos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . En la parte superior ordenados de izquierda a derecha se muestran óxidos mixtos MgAl-0.20, MgAl-0.25 y MgAl-0.33. En la parte inferior se muestran los óxidos puros MgAl-0 (MgO) y MgAl-1 ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

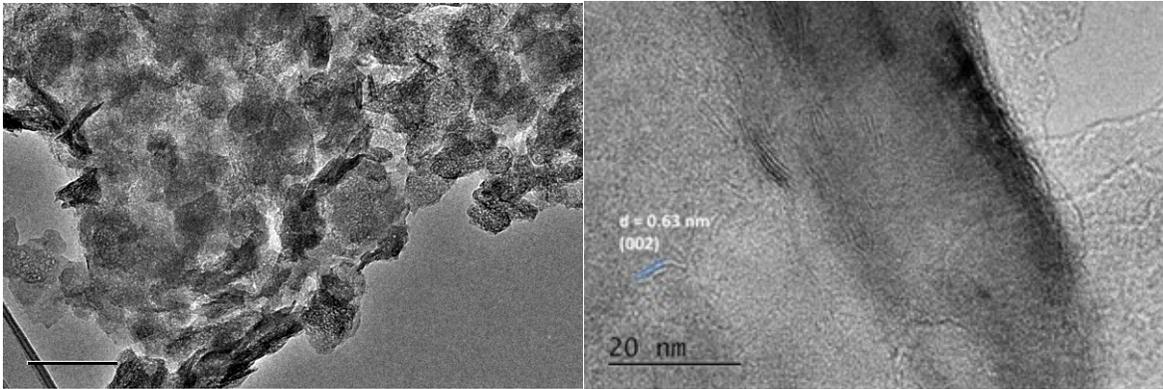
## 7.2 Imágenes de microscopía de los catalizadores.



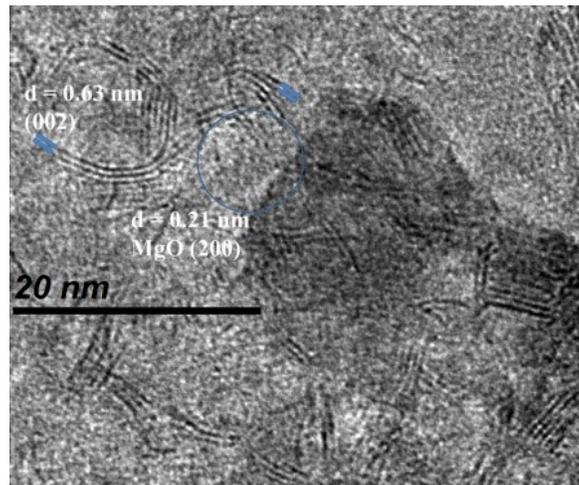
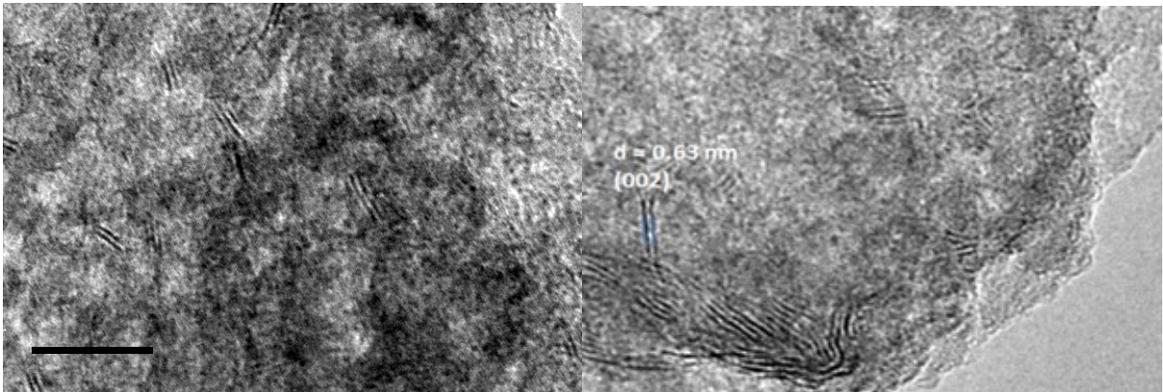
**Figura 33.** Micrografías TEM del catalizador NiMo/MgAl-0.



**Figura 34.** Micrografías TEM del Catalizador NiMo/MgAl-0.20.



**Figura 35.** Micrografías TEM del catalizador NiMo/MgAl-0.25.



**Figura 36.** Micrografías TEM del catalizador NiMo/MgAl-0.33.

### 7.3. Composición nominal y experimental (ICP) de los catalizadores.

Los catalizadores en estado óxido se prepararon de acuerdo a porcentaje de MoO<sub>3</sub> similar. El valor nominal de los catalizadores en estado óxido se presenta en las tablas 13 y 14.

Tabla 13.

*Composición nominal de los catalizadores en estado óxido.*

Composición nominal	MgAl-1.00 % peso	MgAl-0.33 % peso	MgAl-0.25 % peso	MgAl-0.20 % peso	MgAl-0.00 % peso
Ni	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28
NiO	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76
Mo	8.55	8.55	8.55	8.55	8.55
MoO <sub>3</sub>	12.22	12.22	12.22	12.22	12.22

Tabla 14.

*Composición experimental de los catalizadores en estado óxido.*

Catalizador	Nominal Ni/(Ni+Mo)	Experimental ICP At. %		ICP At. % Al/(Al+Mg)	ICP At. % Ni/(Ni+Mo)
		Al	Mg		
NiMoMgAl-0	0.3	0.00	26.64	0.00	0.29
NiMoMgAl-0.20	0.3	4.59	16.48	0.22	0.3
NiMoMgAl-0.25	0.3	6.30	17.97	0.26	0.31
NiMoMgAl-0.33	0.3	9.41	17.59	0.35	0.31
NiMoMgAl-1	0.3	30.88	0.00	1.00	0.29

### 7.4 Caracterización del complejo metal-quelante.

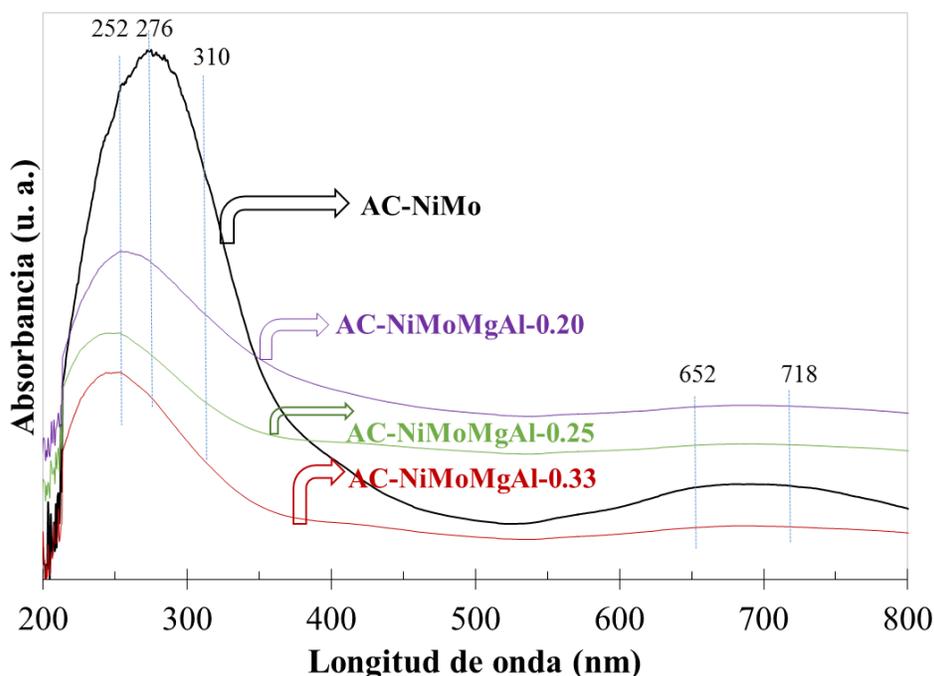
La carga metálica se adicionó por co-impregnación con empleo del ácido cítrico como agente quelante de los metales Ni y Mo. Luego, los materiales impregnados fueron secados a 80 °C por 12 h para ser caracterizados a través de espectroscopía UV- Vis y espectroscopía Raman.

El ácido cítrico se utilizó durante la preparación de los catalizadores NiMo(W)/MgAl-x, con el objetivo de preparar estructuras tetraméricas de Mo, de acuerdo con el método reportado por A. Pashigreva y col. [46]. De acuerdo con lo reportado por diferentes grupos de trabajo, el empleo de ácido cítrico forma precursores útiles para facilitar la interacción del

promotor con el Mo y favorecer la dispersión de la fase activa [66, 119]. Asimismo el ácido cítrico reduce la interacción Mo-O-soporte [58, 120, 121].

#### 7.4.1 Espectroscopía UV-Vis.

Las señales UV-Vis del complejo AC-NiMo y los precursores catalíticos impregnados en los diferentes soportes (secados a 80°C), se muestran en la figura 37. Dichos espectros de UV-VIS indican que las señales de Mo octaédrico las cuáles se encuentran en el intervalo entre 260-360 nm y son asociadas a la transferencia de carga del quelante-metal ( $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ ) [122]. Mientras que las especies molibdato tetraédricas absorben en  $\sim 250$ -280 nm, la posición exacta está relacionada con la coordinación y agregación del  $Mo^{6+}$ , por lo que la señal en  $\sim 276$  nm del complejo AC-NiMo puede ser asociada a contribuciones tanto de especies octaédricas como de especies molibdato con configuración tetraédrica. En el caso de los materiales frescos AcNiMogAl-x, dada la interacción con el soporte se observa un desplazamiento a la izquierda, atribuido a incremento de las especies tetraédricas de Mo las cuales absorben entre 230 y 330 nm [123, 124].

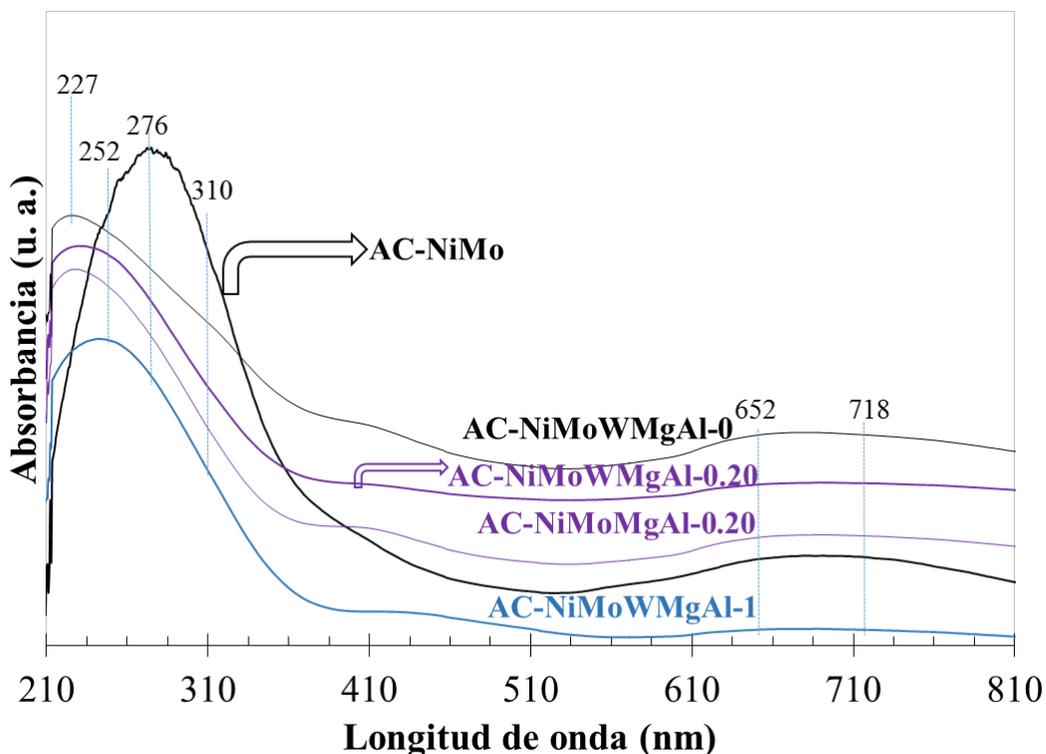


**Figura 37.** Espectros UV-Vis del complejo AC-NiMo y los materiales impregnados (secados a 80°C).

Es posible observar que en los espectros de UV-Vis de los materiales impregnados AC-NiMoMgAl (Figura 37) no muestran bandas intensas correspondientes a níquel. Sólo en el caso del complejo AC-NiMo se observó la señal asociada a Ni hexahidratado  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  con señales características en 652 nm y 718 nm [125].

Los espectros UV-Vis de los precursores frescos obtenidos por impregnación del complejo metal-quelante NiMoW y ácido cítrico; denotado como AC-NiMoW sobre óxidos mixtos MgO y alúmina, se muestran en la figura 38. Para comparación se muestra el material bimetalico AC-NiMo. Los precursores trimetálicos presentan una señal principal en el UV-visible, aproximadamente en 236 nm, esta señal cayó dentro del intervalo de 200-400 nm y es asociada a transferencia de carga del quelante al metal ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ ) y ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ ), por la promoción electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción.

En el caso de especies de W de coordinación octaédrica se reportan bandas en 275 a 370 nm y de W tetraédrico de 200 a 275 nm [126]. La posición exacta depende de la coordinación y agregación de especies de Mo (W), en este sentido los materiales trimetálicos NiMoWMgAl-1 y NiMoWMgAl-0.20 presentan ligero corrimiento hacia menor longitud y por tanto menor cantidad de especies tetraédricas de Mo(W). El complejo AC-NiMoW con el soporte MgAl-1 exhibió un desplazamiento de ~30nm (desde 276 nm a 245 nm), respecto de la banda que presentó el complejo AC-NiMo. El espectro del complejo AC-NiMoWMgAl-0 en un soporte básico se recorrió hasta exhibir la banda desplazada a menor longitud (227 nm), comparada con las absorciones de todos los materiales. Por tanto se infirió que el efecto del Al es importante para inducir mayor formación de especies  $\text{W}^{6+}$  con coordinación octaédrica en los materiales NiMoWMgAl-1 y NiMoWMgAl-0.20.



**Figura 38:** Espectros UV-Vis, de los precursores impregnados (trimetálicos, secados a 80 °C).

A diferencia de lo observado para los otros materiales, los espectros de UV-Vis de las muestras secas NiMoWMgAl-1 y NiMoWMgAl-0.20 (Figura 38) no mostraron bandas intensas correspondientes al complejo de níquel,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , en 652 nm y 718 nm. Ello puede asociarse a una fuerza de interacción más intensas (iónicas) entre el complejo de Ni con el Al superficial de los soportes con mayor acidez.

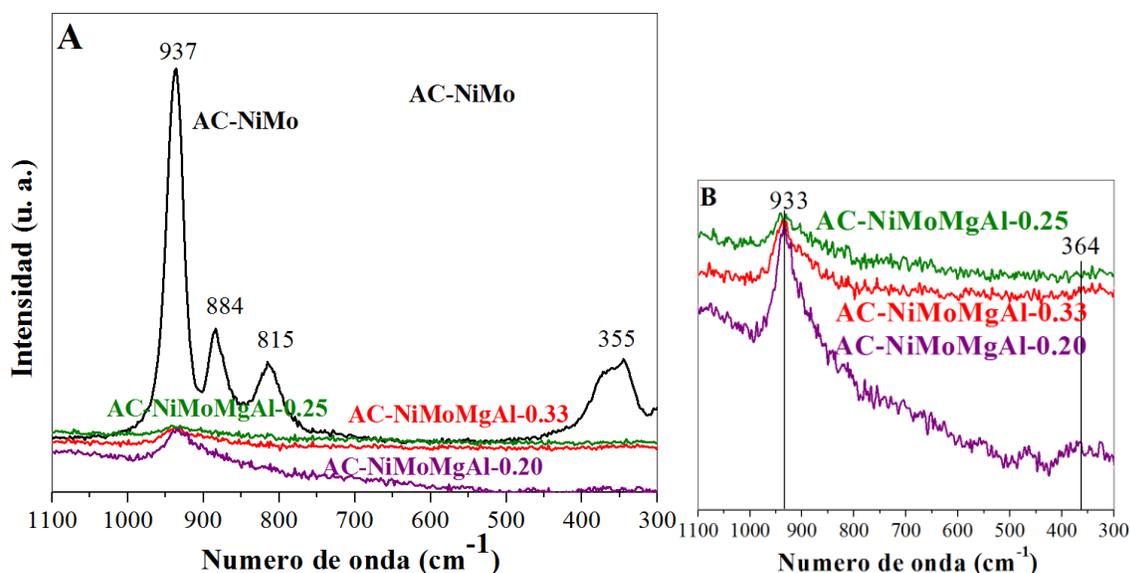
#### 7.4.2 Espectroscopía Raman.

Los espectros Raman del sólido obtenido por secado de la solución AC-NiMo (espectro de color negro) y de los diferentes materiales MgAl-x secados a 80 °C, se muestran en la figura 39-a. El material AC-NiMo presentó 4 bandas Raman (937, 884, 815 y 355  $\text{cm}^{-1}$ ). Los materiales impregnados y frescos AC-NiMoMgAl exhibieron sólo una vibración Raman del enlace Mo=O a mayor número de onda (933  $\text{cm}^{-1}$ ) y una vibración menor Mo-O-Mo en 364  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 39-b).

Se observó que los resultados obtenidos del complejo AC-NiMo presentan vibraciones similares a las reportadas en la bibliografía para complejos de Mo-AC. Las vibraciones están de acuerdo a los reportados por Klimov O. V. y col, 2010, donde explica que la estabilidad del complejo tetrámero de molibdeno AC-Mo está en función del pH óptimo (1.5-3.5) pues a pH mayor este se descompone a especies mono ó di-nucleares.

En la tabla 15 se incluyen los datos de las vibraciones de los enlaces de compuestos de Mo que incluyen uso de ácido cítrico (Mo-AC). Generalmente los espectros Raman de los complejos AC-Mo (de especies de Mo tetranucleares, dinucleares o mononucleares) son muy similares pues presentan en común la vibración del enlace Mo-O [127]. El compuesto tetrámero  $[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]^{4-}$  presenta la banda más intensa en  $940\text{ cm}^{-1}$ , y 2 bandas de intensidad media en 910, y 880, así como una señal de intensidad pequeña en  $850\text{ cm}^{-1}$  [127].

Dada la obtención del espectro característico del complejo  $[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]^{4-}$  de acuerdo con lo reportado por otros autores [65, 66] es posible atribuir las bandas del complejo AC-NiMo en la figura 39-a ( $937, 884, 815$  y  $355\text{ cm}^{-1}$ ) como propuesta de la formación del complejo tetrámero Mo-AC,  $[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]^{4-}$ .



**Figura 39.** Espectros Raman de los precursores impregnados (bimetálicos trimetálicos, secados a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

El complejo tetrámero  $(\text{Mo-AC})^{4-}$ ,  $[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]^{4-}$ , puede presentar hasta 5 bandas Raman en la zona entre  $1000$  y  $780\text{ cm}^{-1}$  [64] y otras bandas adicionales a menor número de

onda debidas a vibraciones de estiramiento de Mo-O del MoO<sub>2</sub>. La posición y asignación de cada banda para complejos Mo-AC y CoMo-AC [119], [64, 127, 128] se describe en la tabla 15.

Tabla 15.

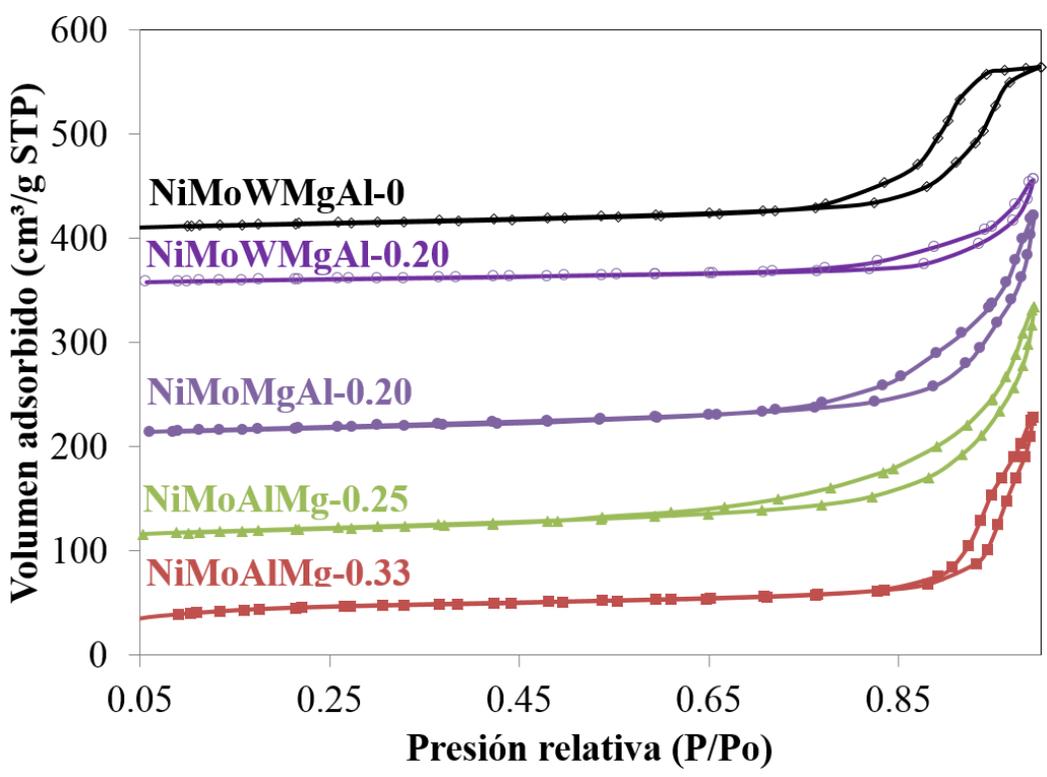
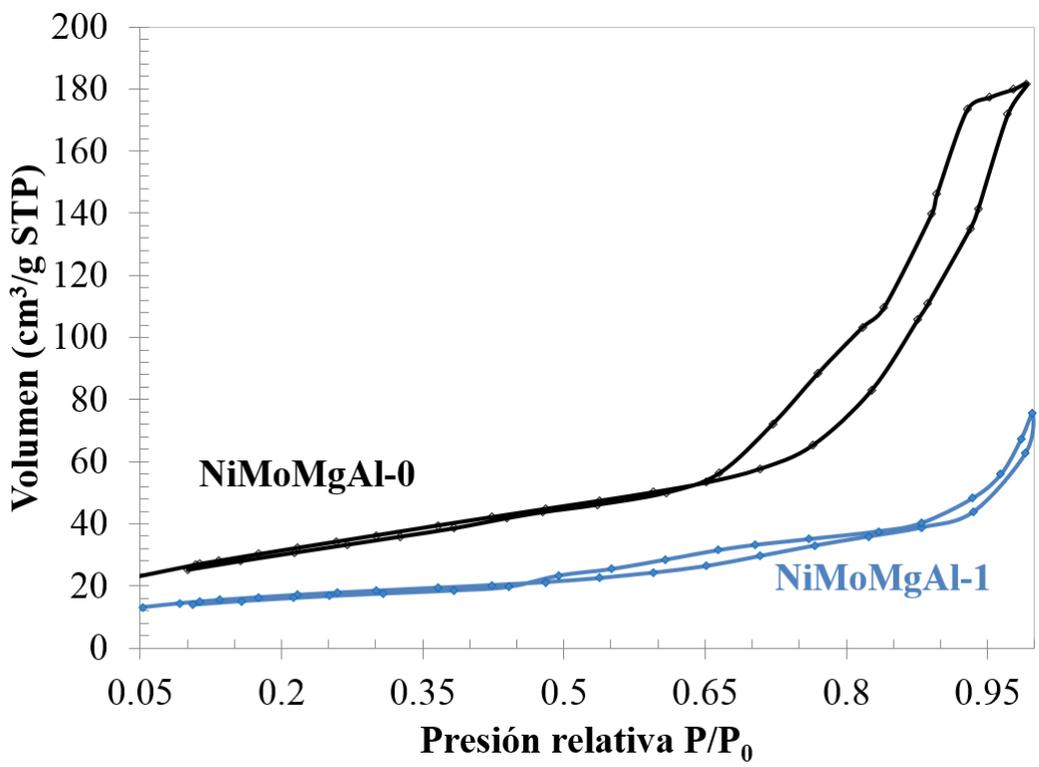
*Asignación de bandas Raman.*

Vibración	<sup>[a, b]</sup> Mo-AC (sólido)	<sup>c</sup> CoMo-AC (sólido)
Mo=O	990, 922, 904, 896, 847	943, 896, 861
Mo-O-Mo	389, 376, 343	390, 374, 344
O-Mo-O	249, 214	250, 211

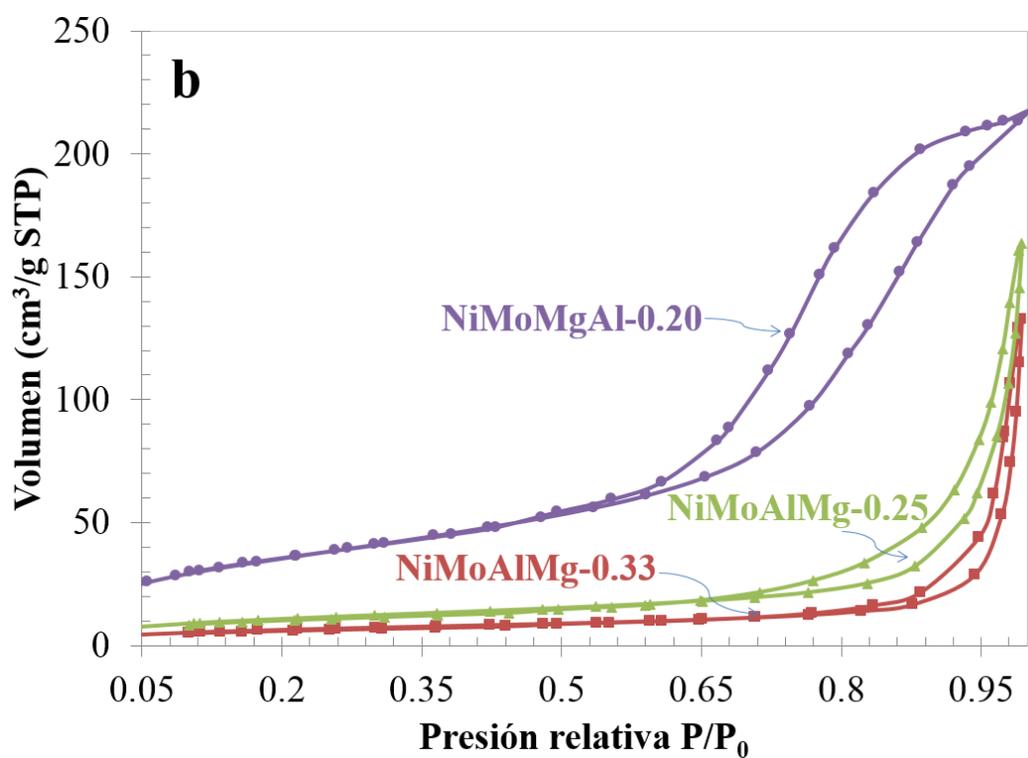
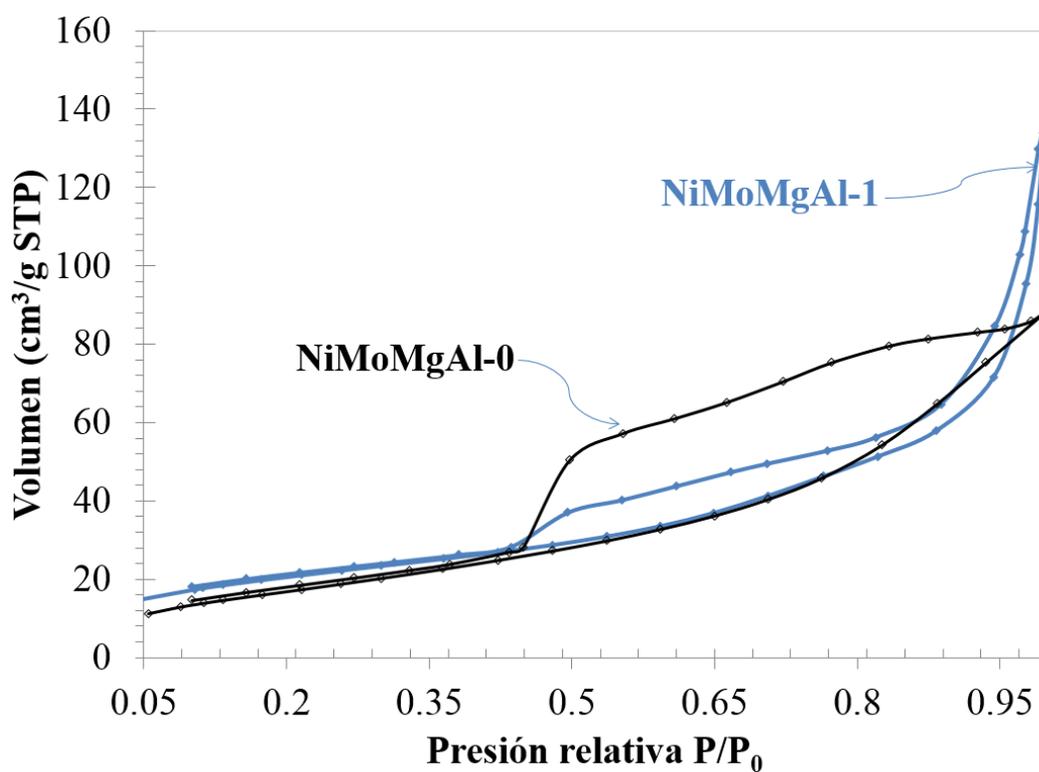
Vibraciones de enlaces del complejo Mo-AC reportadas por algunos autores (<sup>a</sup>J.A. Bergwerff, y col. 2004, <sup>b</sup>A. Samotus, y col. 1990, 1991, <sup>c</sup>Klimov y col. 2010) [64, 119, 127, 128].

### **7.5 Isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poro de los catalizadores en estado óxido y sulfuro.**

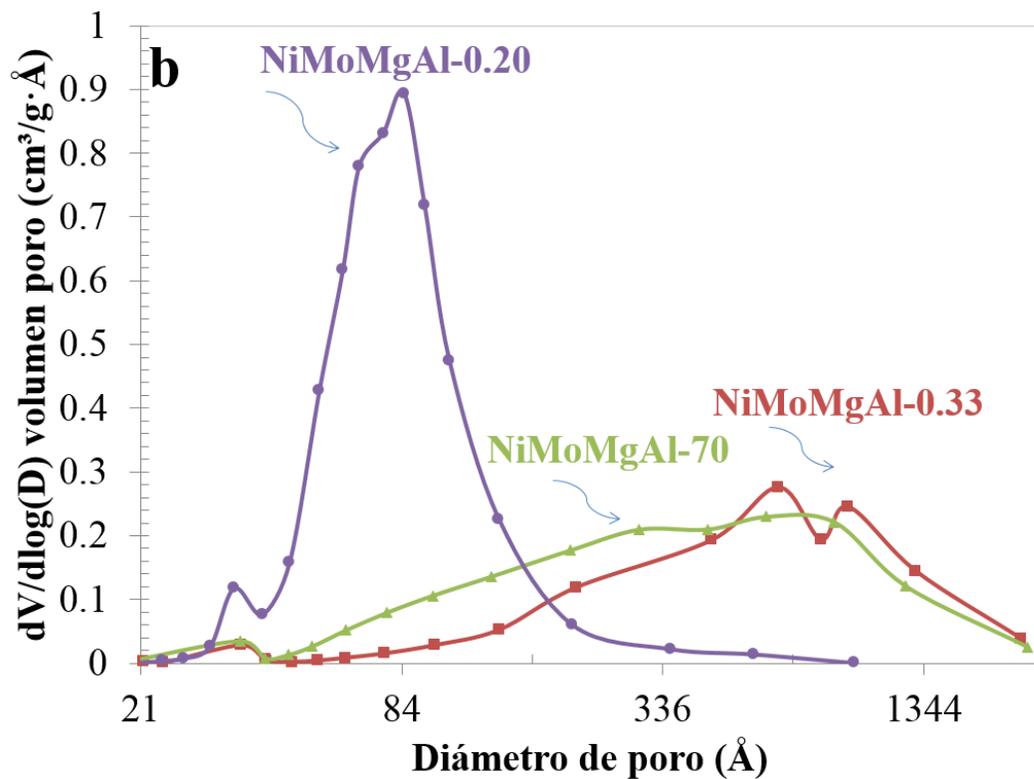
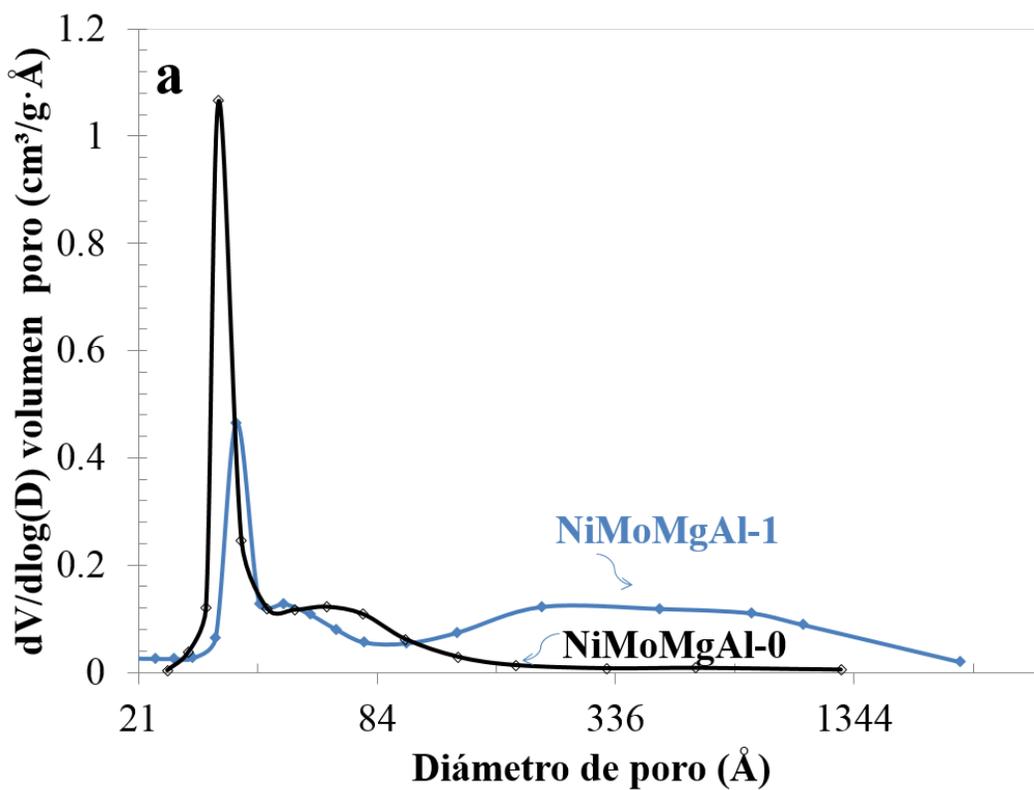
El tipo de isotermas mostradas en las figuras 40 y 41 de los catalizadores en estado óxido y sulfuro conservaron el tipo de isotermas de sus soportes (tipo IV para los materiales sobre soportes puros y tipo II para los óxidos binarios). Las distribuciones de tamaño de poro son mostradas en la figura 42, con mesoporos cercanos a 170 Å. Mientras que los materiales soportados en óxidos binarios presentaron isotermas tipo II con macroporos incluso mayores a 1000 Å y distribución sesgada hacia mayor macroporosidad a mayor contenido de Al, en  $x=0.33$ .



**Figura 40.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los catalizadores NiMo(W)/MgAl-x en estado oxido.



**Figura 41.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para los catalizadores NiMo/MgAl-x en estado sulfuro.



**Figura 42.** Distribución de tamaño de poro, de los catalizadores NiMo/MgAl-x en estado sulfuro.

## 7.6 Medición de basicidad con indicadores Hammett.

Las medidas de basicidad se realizan típicamente a través de titulación con indicadores coloreados, los cuales tienen un intervalo amplio de valores de  $pK_a$  ( $pK_a = pK_{BH}$ ).

Los indicadores ácido-base cambian de color de acuerdo con la fuerza de los sitios superficiales del catalizador. La fuerza de los sitios en la superficie del catalizador es expresada como una función de basicidad  $H_-$ , (Función  $H_-$ ). Fue propuesta por M.A. Paul y F. A. Long en 1957.

La reacción entre un indicador BH con un sólido catalítico con sitios básicos  $B$  se expresa de la siguiente manera:



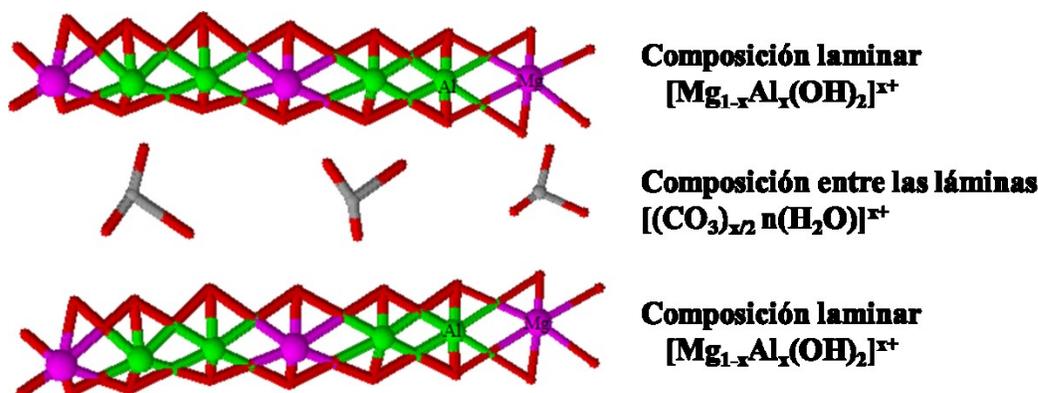
Donde la función  $H_-$  queda definida por la ecuación

$$H_- = pK_a (=pK_{BH}) + \log [B^-]/[BH]$$

La basicidad se expresa en unidades de mmoles/g calculados a partir de la cantidad de ácido benzoico de concentración 0.1 N que son necesarios para llevar a cabo la titulación. K. Tanabe [67] describe que el color amarillo del indicador reacciona con el sólido catalizador para mostrar un cambio de amarillo al verde característico del azul de bromotimol como indicador ácido-base.

## 7.7 Estructura de la hidrotalcita Mg-Al.

La hidrotalcita,  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$ , pertenece a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas, o bien cuando son sintéticos, se les llama hidróxidos dobles laminares [61]. La estructura de la hidrotalcita es similar a la de la brucita,  $Mg(OH)_2$ , en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus orillas, forman láminas bidimensionales. La relación  $Al/(Al+Mg)$  varía entre 0.20 y 0.33 [60]. Cuando algunos cationes  $Mg^{2+}$  se reemplazan por  $Al^{3+}$ , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua. El anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros en medio acuoso u orgánico (Figura 43).



**Figura 43.** Estructura hidrotalcita, la presencia de los cationes  $\text{Al}^{3+}$  genera exceso de carga (+) que se estabiliza con aniones intercambiables interlaminares.

Las hidrotalcitas o materiales similares se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio. La variedad de materiales tipo hidrotalcita que se pueden preparar es una familia enorme y la fórmula general que los representa es:  $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{n/x} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , en donde  $\text{M}(\text{II}) = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{etc.}$ ,  $\text{M}(\text{III}) = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{etc.}$ ,  $\text{A} = (\text{CO}_3)^{2-}, (\text{NO}_3)^-, (\text{SO}_4)^{2-}$ , iso y heteropolianiones, carboxilatos, etc.

Los productos de la calcinación de las hidrotalcitas tienen la capacidad de reconstruir la estructura inicial laminar cuando se ponen en contacto con disoluciones acuosas que contengan al anión inicial u otro diferente. Está documentado que la reconstrucción también puede llevarse a cabo en fase gaseosa al exponer una hidrotalcita con el medio ambiente; por ejemplo, hidrotalcitas Mg-Al y Mg-Ga calcinadas a  $800^\circ\text{C}$ , reaccionan con vapor de agua y  $\text{CO}_2$  del ambiente sin necesidad de proporcionar energía.

H. Schaper y col. reportaron óxidos derivados de hidrotalcitas calcinadas arriba de  $600^\circ\text{C}$  con propiedades catalíticas básicas[129], en los que la fuerza de los sitios básicos es 150 veces mayor que en el caso de MgO puro (calcinado a  $600^\circ\text{C}$ ). Adicionalmente, no solo los valores de área específica en las hidrotalcitas calcinadas son 3 o 4 veces mayores, sino que la resistencia a la sinterización en condiciones de 50% vapor de agua /50%  $\text{N}_2$  fue de 3 a 4 veces mayor que en el caso de MgO.

## 7.8 Uso de óxidos mixtos (derivados de hidrotalcitas) como soportes catalíticos y su selectividad.

Es ampliamente conocido que la selectividad hacia la DDS de DBT es favorable para catalizadores CoMo, mientras que la ruta de HYD se favorece en el caso de catalizadores NiMo, mayor selectividad hacia DDS es explicada por parámetros cinéticos favorables para DDS como disminución en energía de activación y mayor constante de velocidad [130]. La ruta DDS ocurre con menor consumo de H<sub>2</sub>, lo que la hace la más económica en plantas de hidrotratamiento que operan a baja presión [131]. Sin embargo, la hidrogenación es importante para la hidrodesulfuración de moléculas refractarias tipo alquil-dibenzotiofenos, las cuales restringen el contenido de azufre para alcanzar la obtención de combustibles de ultrabajo contenido de azufre [2].

El empleo de soportes básicos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (con  $x=Al/(Al+Mg)=0.25$ ) para obtener catalizadores aplicados a la desulfuración de gasolina FCC, se reportó por Zhao y col quienes encontraron que los catalizadores CoMo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron alta selectividad y actividad hacia HID en la desulfuración de gasolina FCC y buen octanaje, pero poco menor HID que los soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [95]. Mohan S. Rana y col. encontraron que el efecto de la incorporación de MgO a la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7% de MgO), por preparación y calcinación de hidrotalcitas, favoreció la DDS en la HDS de petróleo Maya, en catalizadores NiMo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [130].

En el trabajo de Trejo y col. se reportó el uso de catalizadores CoMo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el incremento en la DDS y la disminución de la ruta de hidrogenación se atribuyó al efecto del soporte básico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (con MgO en peso de 1%, 10% y 50 %) [47].

En un trabajo distinto, Wu y col. reportaron que a contenido de Al de  $x=0.20$  del precursor hidrotalcita, los catalizadores CoMo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron mayor actividad que aquellos en soportes puros CoMo/MgO y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS de DBT, respectivamente [45, 59].

R. Álvarez y col. reportaron una mayor actividad en la HDS de tiofeno para catalizadores con contenido de Al en el soporte de  $x=0.25$ , en catalizadores CoMo/ZnOAl [56].

## 7.9 Cálculos teóricos

Los cálculos teóricos fueron llevados a cabo por el Dr. Joel Antúnez-García, del departamento de Nanocatálisis del CNyN-UNAM, empleando métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Para ello fueron optimizadas las estructuras obtenidas por sustitución isomórfica de Mg por Al (estructuras  $\text{Al}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$ ). Para la obtención de las cargas de Mülliken y la densidad de estados parcial en cada estructura se utilizó el funcional de gradiente corregido de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) así como funciones base de tipo Gaussiano 6-31 G (d, p), implementando el paquete computacional DMol<sup>3</sup>.

Las cargas de Mülliken son cargas basadas en la densidad electrónica local (densidad de carga atómica). Su utilidad en catálisis está asociada a la acidez-basicidad de sitios catalíticos en zeolitas [71]. Los valores de cargas Mülliken, determinados por cálculos DFT, han ayudado a elucidar mecanismos de reacción [73]. Por otro lado la densidad de estados parcial (PDOS) da información sobre la contribución de cada orbital atómico a la conducción electrónica en el nivel de Fermi [132].

### Método DFT

La ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos es una función de las posiciones de cada electrón y de los núcleos. El cuadrado de la función da información sobre la densidad electrónica y la probabilidad de encontrar la posición para cada electrón. La ecuación considera las interacciones de electrones y núcleos así como sus energías cinéticas, es necesario resolver la ecuación para poder conocer la energía de todo el sistema. Sin embargo, la ecuación se vuelve difícil de resolver al tener sistemas que poseen muchos electrones  $N$  y muchos núcleos. La dificultad de la ecuación es que para poder resolverla deben resolverse los efectos de repulsión entre todos los  $N$  electrones considerando su comportamiento cuántico. Dicho comportamiento toma en cuenta que las interacciones entre los electrones generan un potencial de intercambio asociado al principio de exclusión de Pauli y un potencial de correlación electrónica que indica el grado de correlación entre distintos electrones debido a sus interacciones.

En la teoría del funcional de la densidad (DFT) se parte del teorema de Hohenberg-Kohn [133] que propone que la energía total de un sistema electrónico se puede definir en función

de la probabilidad de densidad electrónica. La ventaja del tratamiento del método DFT es que con él se pasa de tener la ecuación de Schrödinger de difícil solución para un sistema de  $3N$  dimensiones asociadas a  $N$  cuerpos y  $N$  electrones a tener un sistema que únicamente relaciona la densidad electrónica en una función que solo depende de las tres coordenadas espaciales. En la aproximación de DFT la densidad electrónica del estado fundamental en el punto  $r$  se puede escribir como una combinación lineal de orbitales de un solo electrón (orbitales Kohn-Sham). En la metodología DFT se incluyen tanto el potencial de intercambio como el potencial de correlación electrónica [134]. Sin embargo, uno de los problemas de la aproximación DFT está en el funcional de correlación e intercambio a emplear, ya que no se conoce una función exacta. Generalmente el funcional a emplear depende del paquete computacional empleado.

Las cargas de Mülliken es uno de los métodos más antiguos y conocidos de asignar carga a los átomos [70], sin embargo continúa usándose para predecir reactividad química y mecanismos de reacción [73, 135]. Las cargas de Mülliken han sido empleadas para calcular parámetros de reactividad atómica tales como los índices de Fukui [135]. La identificación del potencial químico electrónico  $\mu$  con el negativo de la electronegatividad de Mulliken,  $\chi$ , que es una medida de la resistencia a la pérdida de densidad electrónica, ofrece una forma de calcular los valores de la electronegatividad de átomos y moléculas [136]. El potencial químico es una propiedad que se asocia con la capacidad de una molécula para intercambiar densidad electrónica. De acuerdo con Mülliken cuando dos átomos A-B se aproximan hay un flujo electrónico desde el átomo de menor electronegatividad hacia el átomo de mayor electronegatividad (por ejemplo de A hacia B,  $\mu_A < \mu_B$ ).

Mülliken consideró que la partición de las cargas atómicas es total generándose compuestos iónicos y pudiendo ocurrir por igual flujo electrónico de A hacia B y viceversa, siendo la electronegatividad de Mülliken el promedio entre el potencial de ionización y la afinidad electrónica ( $\chi = AE/2 + PI/2$ ), dicha partición de cargas está de acuerdo tanto con el principio de igualdad de electronegatividad que supone que no hay distinción entre A y B, así como con el principio de intuición de Dalton bajo el cual 2 átomos se combinan químicamente generando un sistema molecular, en el que los átomos conservan su identidad.

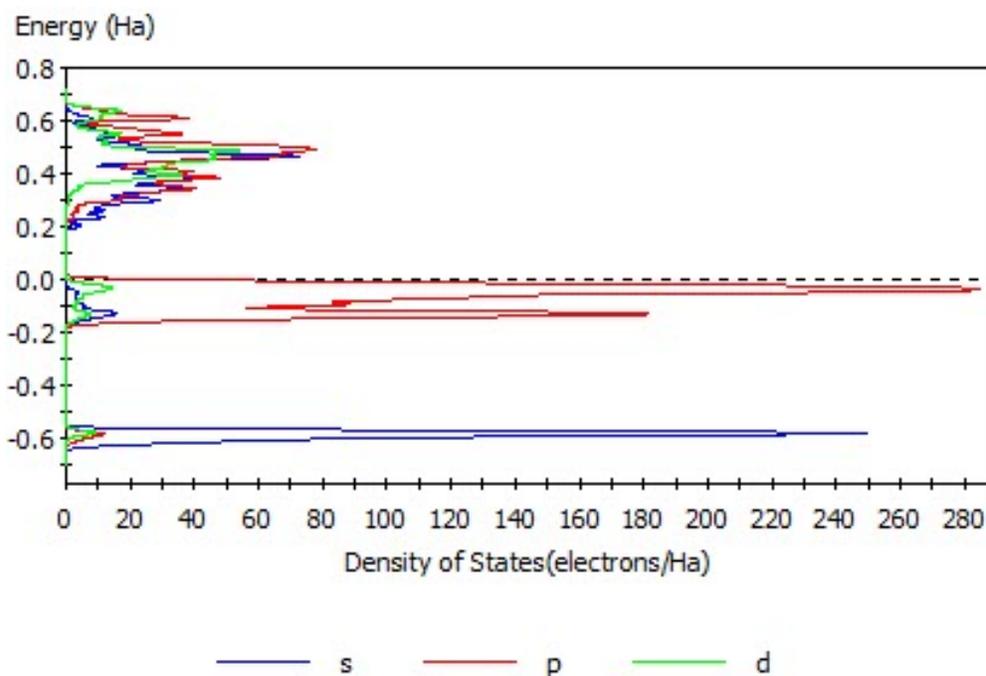
Bajo esta consideración si A es el átomo menos electronegativo la carga total de Mülliken en el átomo A se expresa de la siguiente manera:

$$q_A = Z_A + \sum_{\mu=1}^k - \sum_{\mu=1}^k \sum_{v=1; v \neq \mu}^k P_{\mu v} S_{\mu v} \quad \text{con } \mu \text{ situado en el átomo A}$$

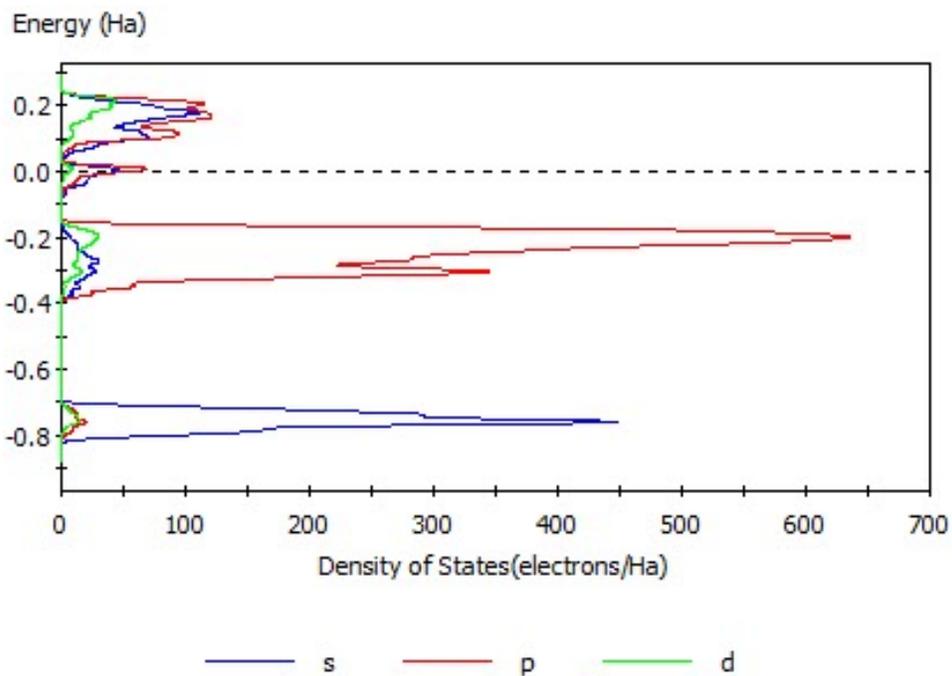
Donde  $Z_A$  es la carga del núcleo atómico A, P es la matriz de densidad de carga electrónica y S el traslape asociado al número de electrones del enlace A-B.

### Densidad de estados parcial

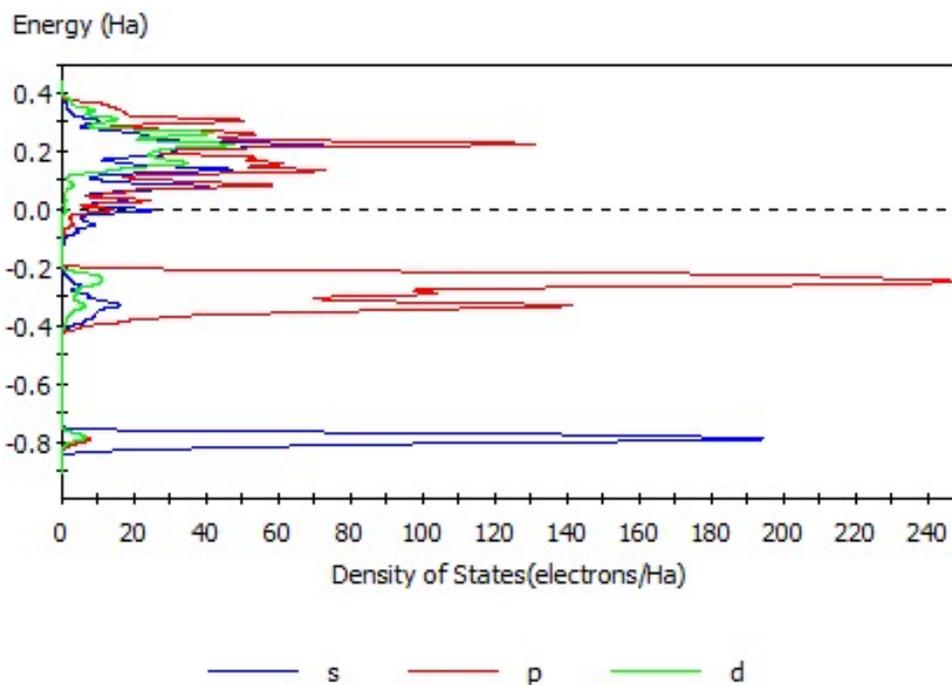
En las figuras 44 a 47 se muestran imágenes de la densidad de estados parcial del compuesto MgO variando la concentración de Al en  $x=0$ , 0.20, 0.25 y 0.33. En estas figuras la contribución de los orbitales s, p y d de todos los átomos (O, Mg y Al), están mezcladas, por lo tanto en estas imágenes no podemos distinguir a que átomo pertenecen los orbitales s, p y d. En el caso de MgAl-0 mostrado en la figura 44, se observa que los orbitales s, p, y d no pasan del nivel de Fermi de manera continua por lo que se trata de un material aislante que presenta un Gap de 0.188 Ha (5.1 eV). La introducción de Al con  $x=0.20$ , 0.25 y 0.33 ocasiona que en el nivel de Fermi se observen contribuciones electrónicas asociadas a los orbitales s, p y d, de tal manera que la introducción de Al en la red de MgO origina un comportamiento metálico en  $x=0.20$ , 0.25 y 0.33. La densidad de estados parcial en el nivel de Fermi para las contribuciones s y p de los átomos de O, Mg y Al se describe en la sección 4.1.3.2.



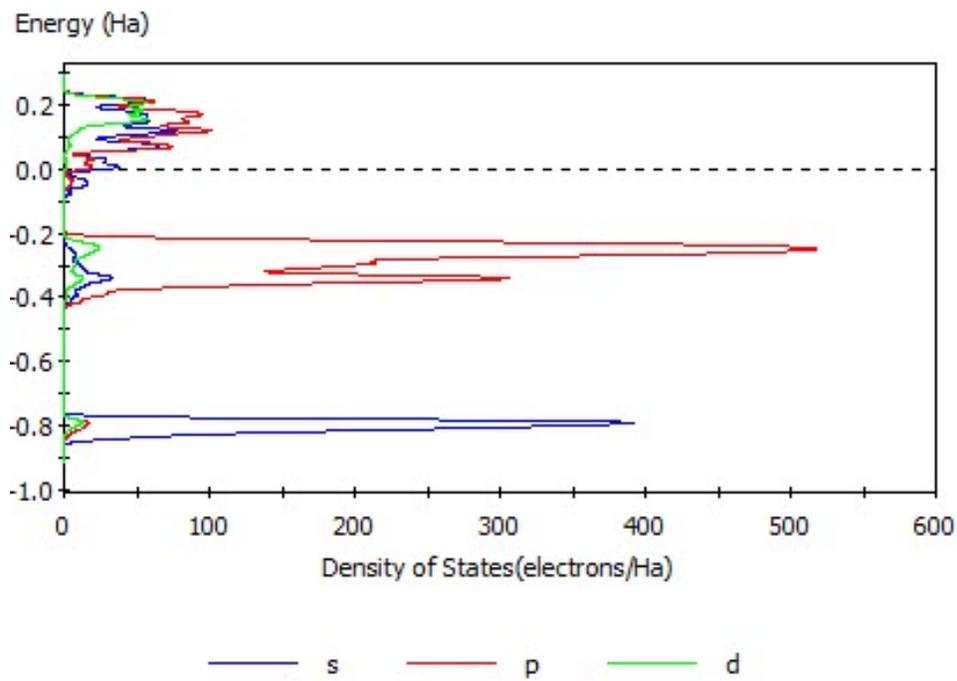
**Figura 44.** Densidad de estados parcial para  $x=0$  (MgAl-0, periclase).



**Figura 45.** Densidad de estados parcial para  $x=0.20$  (MgAl-0.20).



**Figura 46.** Densidad de estados parcial para  $x=0.25$  (MgAl-0.25).



**Figura 47.** Densidad de estados parcial para  $x=0.33$  (MgAl-0.33).

**Capítulo 8.**  
**REFERENCIAS**

## 8. Referencias

- [1] T.K.T. Ninh, D. Laurenti, E. Leclerc, M. Vrinat, Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method, *Applied Catalysis A: General*, 487 (2014) 210-218.
- [2] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production, *Catalysis Today*, 153 (2010) 1-68.
- [3] F. Severino, J. Laine, A. López-Agudo, Compensation Effect and Dual Promotion Effect in Activated Carbon-Supported CoNiMo Hydrodesulfurization Catalysts, *Journal of Catalysis*, 189 (2000) 244-246.
- [4] T. Homma, M. Echard, J. Leglise, Investigation of CoNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Relationship between H<sub>2</sub>S adsorption and HDS activity, *Catalysis Today*, 106 (2005) 238-242.
- [5] W. Qian, Y. Hachiya, D. Wang, K. Hirabayashi, A. Ishihara, T. Kabe, H. Okazaki, M. Adachi, Elucidation of promotion effect of nickel on Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in hydrodesulfurization using a <sup>35</sup>S radioisotope tracer method, *Applied Catalysis A: General*, 227 (2002) 19-28.
- [6] S.L. González-Cortés, T.-C. Xiao, T.-W. Lin, M.L.H. Green, Influence of double promotion on HDS catalysts prepared by urea-matrix combustion synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 302 (2006) 264-273.
- [7] J. Laine, J.L. Brito, F. Severino, Structure and activity of NiCo□Mo/SiO<sub>2</sub> hydrodesulfurization catalysts, *Journal of Catalysis*, 131 (1991) 385-393.
- [8] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.) *Catalysis: Science and Technology*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996, pp. 1-269.
- [9] G. Torres-Otáñez, Díaz-de León, J., Zepeda, T., Pawelec, B., Fierro, J., Fuentes, S, PREPARATION AND EVALUATION OF NiCoMo HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS SUPPORTED OVER A BINARY ZEOLITE(BETA)-KIT-6 SILICEOUS MATERIAL, *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 17 (2018) 215-228.
- [10] O.V. Klimov, K.A. Nadeina, P.P. Dik, G.I. Koryakina, V.Y. Pereyma, M.O. Kazakov, S.V. Budukva, E.Y. Gerasimov, I.P. Prosvirin, D.I. Kochubey, A.S. Noskov, CoNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for deep hydrotreatment of vacuum gasoil, *Catalysis Today*, 271 (2016) 56-63.
- [11] C. Thomazeau, C. Geantet, M. Lacroix, M. Danot, V. Harlé, P. Raybaud, Predictive approach for the design of improved HDT catalysts:  $\gamma$ -Alumina supported (Ni, Co) promoted Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>S<sub>2</sub> active phases, *Applied Catalysis A: General*, 322 (2007) 92-97.
- [12] S.M. S.L. Soled, R. Krikak, H. Vroman, T.H. Ho y K.L. Riley, US Pat. 6 299 760 B1, (2001).
- [13] S. Eijsbouts, *Hydrotreating Catalysts, Synthesis of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2009, pp. 301-328.
- [14] S. Eijsbouts, S.W. Mayo, K. Fujita, Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application, *Applied Catalysis A: General*, 322 (2007) 58-66.
- [15] L. Wang, Y. Zhang, Y. Zhang, Z. Jiang, C. Li, Ultra-Deep Hydrodesulfurization of Diesel Fuels on Trimetallic NiMoW Sulfide Catalysts, *Chemistry – A European Journal*, 15 (2009) 12571-12575.
- [16] S.L. Amaya, G. Alonso-Núñez, T.A. Zepeda, S. Fuentes, A. Echavarría, Effect of the divalent metal and the activation temperature of NiMoW and CoMoW on the

- dibenzothiophene hydrodesulfurization reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 148 (2014) 221-230.
- [17] S.L. Amaya, G. Alonso-Núñez, J. Cruz-Reyes, S. Fuentes, A. Echavarría, Influence of the sulfidation temperature in a NiMoW catalyst derived from layered structure  $(\text{NH}_4)\text{Ni}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MoO}_4)_2$ , *Fuel*, 139 (2015) 575-583.
- [18] Y.E. Licea, R. Grau-Crespo, L.A. Palacio, A.C. Faro, Unsupported trimetallic Ni(Co)-Mo-W sulphide catalysts prepared from mixed oxides: Characterisation and catalytic tests for simultaneous tetralin HDA and dibenzothiophene HDS reactions, *Catalysis Today*, 292 (2017) 84-96.
- [19] S. Arias, Y.E. Licea, D. Soares, J.G. Eon, L.A. Palacio, A.C. Faro, Mixed NiMo, NiW and NiMoW sulfides obtained from layered double hydroxides as catalysts in simultaneous HDA and HDS reactions, *Catalysis Today*, 296 (2017) 187-196.
- [20] Y. Chen, L. Wang, Y. Zhang, T. Liu, X. Liu, Z. Jiang, C. Li, A new multi-metallic bulk catalyst with high hydrodesulfurization activity of 4,6-DMDBT prepared using layered hydroxide salts as structural templates, *Applied Catalysis A: General*, 474 (2014) 69-77.
- [21] Y. Chen, L. Wang, X. Liu, T. Liu, B. Huang, P. Li, Z. Jiang, C. Li, Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on multi-metallic bulk catalyst NiAlZnMoW: Effect of Zn, *Applied Catalysis A: General*, 504 (2015) 319-327.
- [22] L. Wang, Y. Zhang, Y. Zhang, P. Liu, H. Han, M. Yang, Z. Jiang, C. Li, Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on a multi-metallic sulfide catalyst with layered structure, *Applied Catalysis A: General*, 394 (2011) 18-24.
- [23] J. Bocarando, R. Huirache-Acuña, W. Bensch, Z.D. Huang, V. Petranovskii, S. Fuentes, G. Alonso-Núñez, Unsupported Ni-Mo-W sulphide HDS catalysts with the varying nickel concentration, *Applied Catalysis A: General*, 363 (2009) 45-51.
- [24] J. Hein, O.Y. Gutiérrez, E. Schachtl, P. Xu, N.D. Browning, A. Jentys, J.A. Lercher, Distribution of Metal Cations in Ni-Mo-W Sulfide Catalysts, *ChemCatChem*, 7 (2015) 3692-3704.
- [25] J. Hein, O.Y. Gutiérrez, S. Albersberger, J. Han, A. Jentys, J.A. Lercher, Towards Understanding Structure-Activity Relationships of Ni-Mo-W Sulfide Hydrotreating Catalysts, *ChemCatChem*, 9 (2017) 629-641.
- [26] A. Olivas, D.H. Galván, G. Alonso, S. Fuentes, Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS, *Applied Catalysis A: General*, 352 (2009) 10-16.
- [27] S. Albersberger, J. Hein, M.W. Schreiber, S. Guerra, J. Han, O.Y. Gutiérrez, J.A. Lercher, Simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization on unsupported Ni-Mo-W sulfides, *Catalysis Today*, 297 (2017) 344-355.
- [28] M.S. Nikulshina, A.V. Mozhaev, P.P. Minaev, M. Fournier, C. Lancelot, P. Blanchard, E. Payen, C. Lamonier, P.A. Nikulshin, Trimetallic NiMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalyst based on H<sub>4</sub>SiMo<sub>3</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub> mixed heteropoly acid, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 90 (2017) 1122-1129.
- [29] L. van Haandel, M. Bremmer, P.J. Kooyman, J.A.R. van Veen, T. Weber, E.J.M. Hensen, Structure-Activity Correlations in Hydrodesulfurization Reactions over Ni-Promoted Mo<sub>x</sub>W<sub>(1-x)</sub>S<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 7276-7287.
- [30] S.L. González-Cortés, S. Rugmini, T. Xiao, M.L.H. Green, S.M. Rodolfo-Baechler, F.E. Imbert, Deep hydrotreating of different feedstocks over a highly active Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported NiMoW sulfide catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 475 (2014) 270-281.

- [31] D. Solís, A.L. Agudo, J. Ramírez, T. Klimova, Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite–alumina composites, *Catalysis Today*, 116 (2006) 469-477.
- [32] D. Valencia, T. Klimova, Effect of the support composition on the characteristics of NiMo and CoMo/(Zr)SBA-15 catalysts and their performance in deep hydrodesulfurization, *Catalysis Today*, 166 (2011) 91-101.
- [33] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, P. Yao, Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts: II. Sulfided Ni–Mo Catalysts, *Journal of Catalysis*, 210 (2002) 319-327.
- [34] B. Pawelec, T. Halachev, A. Olivas, T.A. Zepeda, Impact of preparation method and support modification on the activity of mesoporous hydrotreating CoMo catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 348 (2008) 30-41.
- [35] C. Suresh, L.P. Cabrera, J.A. Aliaga, J.N.D. de León, T.A. Zepeda, S. Fuentes, G. Berhault, G. Alonso-Núñez, Formation of Co-Promoted MoS<sub>2</sub> Fullerene-Like Nanostructures on SBA-15 as Effective Hydrodesulfurization Catalyst, *Catalysis Letters*, 147 (2017) 46-57.
- [36] C. Suresh, L. Pérez-Cabrera, J.N. Díaz de León, T.A. Zepeda, G. Alonso-Núñez, S.F. Moyado, Highly active CoMo/Al (10) KIT-6 catalysts for HDS of DBT: Role of structure and aluminum heteroatom in the support matrix, *Catalysis Today*, 296 (2017) 214-218.
- [37] U.T. Turaga, C. Song, MCM-41-supported Co-Mo catalysts for deep hydrodesulfurization of light cycle oil, *Catalysis Today*, 86 (2003) 129-140.
- [38] M. Zdražil, MgO-supported Mo, CoMo and NiMo sulfide hydrotreating catalysts, *Catalysis Today*, 86 (2003) 151-171.
- [39] L. Kaluža, D. Gulková, Z. Vít, M. Zdražil, High-activity MgO-supported CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared by non-aqueous impregnation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 162 (2015) 430-436.
- [40] L. Zhang, W. Fu, M. Xiang, W. Wang, M. He, T. Tang, MgO Nanosheet Assemblies Supported CoMo Catalyst with High Activity in Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene, *Industrial & Engineering Chemistry Results*, 54 (2015) 5580-5588.
- [41] A. Heidarinasab, M. Soltanieh, M. Ardjmand, H. Ahmadpanahi, M. Bahmani, Comparison of Mo/MgO and Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: impact of support on the structure and dibenzothiophene hydrodesulfurization reaction pathways, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13 (2016) 1065-1076.
- [42] D.A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, T. Klimova, J. Escobar-Aguilar, E. Rodríguez-Castellón, J.A. Cecilia, C. Morales-Ramírez, Catalytic performance of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li(x) formulations in DBT hydrodesulfurization, *Catalysis Today*, 271 (2016) 35-44.
- [43] T. Klicpera, M. Zdražil, Preparation of High-Activity MgO-Supported Co–Mo and Ni–Mo Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts, *Journal of Catalysis*, 206 (2002) 314-320.
- [44] in: K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 1989, pp. 5-25.
- [45] L. Wu, D. Jiao, J.-a. Wang, L. Chen, F. Cao, The role of MgO in the formation of surface active phases of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene, *Catalysis Communications*, 11 (2009) 302-305.
- [46] T. Klimova, D. Solís Casados, J. Ramírez, New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO(x) mixed oxides, *Catalysis Today*, 43 (1998) 135-146.
- [47] F. Trejo, M.S. Rana, J. Ancheyta, CoMo/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts: An alternative approach to prepare HDS catalysts, *Catalysis Today*, 130 (2008) 327-336.

- [48] R. Zhao, C. Yin, H. Zhao, C. Liu, Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline, *Fuel Processing Technology*, 81 (2003) 201-209.
- [49] A. Pérez-Verdejo, A. Sampieri, H. Pfeiffer, M. Ruiz-Reyes, J.-D. Santamaría, G. Fetter, Nanoporous composites prepared by a combination of SBA-15 with Mg–Al mixed oxides. Water vapor sorption properties, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5 (2014) 1226-1234.
- [50] P.K. Sahu, Eco-friendly grinding synthesis of a double-layered nanomaterial and the correlation between its basicity, calcination and catalytic activity in the green synthesis of novel fused pyrimidines, *RSC Advances*, 6 (2016) 78409-78423.
- [51] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, Heterogeneous basic catalysts as alternatives to homogeneous catalysts: reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of m-cresol with methanol, *Catalysis Today*, 75 (2002) 103-111.
- [52] A. Corma, V. Fornes, F. Rey, Hydrotalcites as Base Catalysts: Influence of the Chemical Composition and Synthesis Conditions on the Dehydrogenation of Isopropanol, *Journal of Catalysis*, 148 (1994) 205-212.
- [53] W. Xie, H. Peng, L. Chen, Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246 (2006) 24-32.
- [54] J. Cinibulk, P.J. Kooyman, Z. Vit, M. 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*, 89 (2003) 147-152.
- [55] R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, T.R. Halbert, W.H. Pan, E.I. Stiefel, Transition metal sulfide catalysis: Relation of the synergic systems to the periodic trends in hydrodesulfurization, *Journal of Catalysis*, 86 (1984) 226-230.
- [56] R. Álvarez, A. Tóffolo, V. Pérez, C.F. Linares, Synthesis and Characterization of CoMo/Zn–Al Mixed Oxide Catalysts for Hydrodesulphuration of Thiophene, *Catalysis Letters*, 137 (2010) 150-155.
- [57] C.F. Linares, M. Vásquez, R. Castillo, P. Bretto, R. Solano, A. Rincón, Applications of CoMo/calcined quaternary hydrotalcites for hydrotreatment reactions, *Fuel Processing Technology*, 132 (2015) 105-110.
- [58] T. Fujikawa, M. Kato, H. Kimura, K. Kiriya, M. Hashimoto, N. Nakajima, Development of Highly Active Co-Mo Catalysts with Phosphorus and Citric Acid for Ultra-deep Desulfurization of Diesel Fractions (Part 1) Preparation and Performance of Catalysts, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 48 (2005) 106-113.
- [59] D.M.J. Li Bao Wu, Li Fang Chen, Jin An Wang, Fa Hai Cao, Comparative Studies of the CoMo/MgO, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Catalysts Prepared by a Urea-Matrix Combustion Method, *Advanced Materials Research*, 132 (2010) 45-54.
- [60] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, *Catalysis Today*, 11 (1991) 173-301.
- [61] M. Shigeo, *Clays Clay Miner.*, 23 (1975) 369-375.
- [62] J.S. Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J.P. Besse, Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions, *Journal of Catalysis*, 189 (2000) 370-381.
- [63] Ramos-Ramirez, N.L. Esthela Gutierrez-Ortega, F. Tzompantzi-Morales, G.A. Del Angel, C. Martinez-Gomez, E. Pabon-Gelves, Effect of the Mg/Al Ratio on Activated Sol-Gel Hydrotalcites for Photocatalytic Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol, *International Journal of Photoenergy*, 2017 (2017) 9.

- [64] N.W. Alcock, M. Dudek, R. Grybos, E. Hodorowicz, A. Kanas, A. Samotus, Complexation between molybdenum(VI) and citrate: structural characterisation of a tetrameric complex,  $K_4[(MoO_2)_4O_3(cit)_2] \cdot 6H_2O$ , *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1990) 707-711.
- [65] A.V. Pashigreva, G.A. Bukhtiyarova, O.V. Klimov, Y.A. Chesalov, G.S. Litvak, A.S. Noskov, Activity and sulfidation behavior of the CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalyst: The effect of drying conditions, *Catalysis Today*, 149 (2010) 19-27.
- [66] J. Chen, J. Mi, K. Li, X. Wang, E. Dominguez Garcia, Y. Cao, L. Jiang, L. Oliviero, F. Maugé, Role of Citric Acid in Preparing Highly Active CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: From Aqueous Impregnation Solution to Active Site Formation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (2017) 14172-14181.
- [67] K. Tanabe, T. Yamaguchi, T. Takeshita, *Journal of the research institute for catalysis hokkaido university*, 16 (1968) 425-447.
- [68] K. Tanabe, Chapter 2 - Determination of Acidic Properties on Solid Surfaces, *Solid Acids and Bases*, Academic Press 1970, pp. 5-33.
- [69] S. Krishnamurty, R.K. Roy, R. Vetrivel, S. Iwata, S. Pal, The Local Hard-Soft Acid-Base Principle: A Critical Study, *The Journal of Physical Chemistry A*, 101 (1997) 7253-7257.
- [70] R.S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I, *The Journal of Chemical Physics*, 23 (1955) 1833-1840.
- [71] R.C. Deka, R. Kinkar Roy, K. Hirao, Basicity of the framework oxygen atom of alkali and alkaline earth-exchanged zeolites: a hard-soft acid-base approach, *Chemical Physics Letters*, 332 (2000) 576-582.
- [72] R.C. Deka, N. Tajima, K. Hirao, *J. Mol. Struct.*, 535 (2001) 31-38.
- [73] P. Begum, R.C. Deka, Effect of Charge on the Catalytic Activity of CO Oxidation by zeolite Supported Single Site Palladium: A Density Functional Study, *ChemistrySelect*, 2 (2017) 8847-8855.
- [74] R.C. Deka, K. Hirao, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 181 (2002) 275-282.
- [75] A. Guevara-Lara, A.E. Cruz-Pérez, Z. Contreras-Valdez, J. Mogica-Betancourt, A. Alvarez-Hernández, M. Vrinat, Effect of Ni promoter in the oxide precursors of MoS<sub>2</sub>/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts tested in dibenzothiophene hydrodesulphurization, *Catalysis Today*, 149 (2010) 288-294.
- [76] B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 92 (1990) 508-517.
- [77] B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 113 (2000) 7756-7764.
- [78] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865-3868.
- [79] K.S.W. Sing, 7 - Assessment of Surface Area by Gas Adsorption, *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, 2014, pp. 237-268.
- [80] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380.
- [81] N.V. Aguirre, B.P. Vivas, M.A. Montes-Morán, C.O. Ania, Adsorption of Thiocyanate Anions from Aqueous Solution onto Adsorbents of Various Origin, *Adsorption Science & Technology*, 28 (2010) 705-716.

- [82] F.R. Rouquerol, Jean. Sing, Kenneth., Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications, New York, NY : Academic Press, 2013, (2013) 746.
- [83] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 1994, pp. 1739.
- [84] K.S.W. Sing, Adv. Colloid Interface Sci., 76 (1998) 3-11.
- [85] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides, Journal of Catalysis, 178 (1998) 499-510.
- [86] C.T. Fishel, R.J. Davis, Characterization of magnesium-aluminum mixed oxides by temperature-programmed reaction of 2-propanol, Langmuir, 10 (1994) 159-165.
- [87] A. Navajas, I. Campo, G. Arzamendi, W.Y. Hernández, L.F. Bobadilla, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandía, Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg–Al hydrotalcites as catalyst precursors, Applied Catalysis B: Environmental, 100 (2010) 299-309.
- [88] H.A. Prescott, Z.-J. Li, E. Kemnitz, A. Trunschke, J. Deutsch, H. Lieske, A. Auroux, J. Catal., 234 (2005) 119-130.
- [89] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, Effect of the chemical composition on the catalytic performance of MgAlOx catalysts for alcohol elimination reactions, Journal of Catalysis, 215 (2003) 220-233.
- [90] S. Crosby, D. Tran, D. Cocke, E.-S. Duraia, G. Beall, Effect of Isomorphous Substitution on the Thermal Decomposition Mechanism of Hydrotalcites, Materials, 7 (2014) 7048.
- [91] S.K. Sharma, P.A. Parikh, R.V. Jasra, Ruthenium containing hydrotalcite as a solid base catalyst for >CC< double bond isomerization in perfumery chemicals, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 317 (2010) 27-33.
- [92] A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, Pure Polymorph C of Zeolite Beta Synthesized by Using Framework Isomorphous Substitution as a Structure-Directing Mechanism, Angewandte Chemie, 113 (2001) 2337-2340.
- [93] H. Petitjean, H. Guesmi, H. Lauron-Pernot, G. Costentin, D. Loffreda, P. Sautet, F. Delbecq, How Surface Hydroxyls Enhance MgO Reactivity in Basic Catalysis: The Case of Methylbutynol Conversion, ACS Catalysis, 4 (2014) 4004-4014.
- [94] T. Neyda De La Caridad Om, A. Donato Alexandre Gomes, C. Jose Walkimar de Mesquita, P. Rodolfo Salazar, T. Kleyson de Carvalho, Mg–Al Hydrotalcite as Heterogeneous Catalyst for Transesterification of Jatropha Curcas Oil: Theoretical and Experimental Analysis, Letters in Organic Chemistry, 14 (2017) 525-537.
- [95] Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, Chem. Mater., 14 (2002) 4286-4291.
- [96] D.G. Cantrell, L.J. Gillie, A.F. Lee, K. Wilson, Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, Applied Catalysis A: General, 287 (2005) 183-190.
- [97] J.N. Díaz de León, Binary  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as supports of NiW catalysts for hydrocarbon sulfur removal, Applied Catalysis B: Environmental, 181 (2016) 524-533.
- [98] Z.V.P.M. Harshad R. Patil, Vanadium-Doped Magnesium Oxide Nanoparticles Formation in Presence of Ionic Liquids and Their Use in Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, Acta Metallurgica Sinica(English Letters), 29 (2016) 253-264.
- [99] M.-Q. Zhao, Q. Zhang, J.-Q. Huang, G.-L. Tian, J.-Q. Nie, H.-J. Peng, F. Wei, Unstacked double-layer templated graphene for high-rate lithium–sulphur batteries, Nature Communications, 5 (2014) 3410.

- [100] J.-R. Wen, M.-H. Liu, C.-Y. Mou, *CrystEngComm*, 17 (2015) 1959-1967.
- [101] A. Duan, G. Wan, Z. Zhao, C. Xu, Y. Zheng, Y. Zhang, T. Dou, X. Bao, K. Chung, Characterization and activity of Mo supported catalysts for diesel deep hydrodesulphurization, *Catalysis Today*, 119 (2007) 13-18.
- [102] Y. Zhang, W. Han, X. Long, H. Nie, Redispersion effects of citric acid on CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts, *Catalysis Communications*, 82 (2016) 20-23.
- [103] V.L. Dasilva, R. Frety, M. Schmal, Activation and Regeneration of a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrotreatment Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33 (1994) 1692-1699.
- [104] S. Eijsbouts, L.C.A. van den Oetelaar, R.R. van Puijenbroek, MoS<sub>2</sub> morphology and promoter segregation in commercial Type 2 Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydroprocessing catalysts, *Journal of Catalysis*, 229 (2005) 352-364.
- [105] Y. Iwata, K. Sato, T. Yoneda, Y. Miki, Y. Sugimoto, A. Nishijima, H. Shimada, Catalytic functionality of unsupported molybdenum sulfide catalysts prepared with different methods, *Catalysis Today*, 45 (1998) 353-359.
- [106] H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, M. Imamura, T. Kameoka, A. Nishijima, EXAFS study on the dispersion of molybdenum sulfide catalysts on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Catalysis Letters*, 20 (1993) 81-86.
- [107] R. Shafi, G.J. Hutchings, Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview, *Catalysis Today*, 59 (2000) 423-442.
- [108] F. Bataille, J.-L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 409-422.
- [109] Q. Gao, T.N.K. Oforu, S.-G. Ma, V.G. Komvokis, C.T. Williams, K. Segawa, Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts, *Catalysis Today*, 164 (2011) 538-543.
- [110] W. Chen, F. Maugé, J. van Gestel, H. Nie, D. Li, X. Long, Effect of modification of the alumina acidity on the properties of supported Mo and CoMo sulfide catalysts, *Journal of Catalysis*, 304 (2013) 47-62.
- [111] M. Daage, R.R. Chianelli, Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model, *Journal of Catalysis*, 149 (1994) 414-427.
- [112] J. Ramirez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix, Hydrodesulphurization activity and characterization of sulphided molybdenum and cobalt—molybdenum catalysts: Comparison of Alumina-, Silica-Alumina- and Titania-Supported Catalysts, *Applied Catalysis*, 52 (1989) 211-224.
- [113] D. Costa, C. Arrouvel, M. Breyse, H. Toulhoat, P. Raybaud, Edge wetting effects of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and anatase-TiO<sub>2</sub> supports by MoS<sub>2</sub> and CoMoS active phases: A DFT study, *Journal of Catalysis*, 246 (2007) 325-343.
- [114] R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, M.A. Albiter, L. Alvarez-Contreras, E.M. Rivera-Muñoz, G. Alonso-Núñez, Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> and WS<sub>2</sub> hexagonal phase nanostructures and catalytic test in sulfur removal, *Journal of Materials Science*, 44 (2009) 4360-4369.
- [115] Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, Preparation of Layered Double-Hydroxide Nanomaterials with a Uniform Crystallite Size Using a New Method Involving Separate Nucleation and Aging Steps, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 4286-4291.
- [116] K. Shekoohi, F.S. Hosseini, A.H. Haghghi, A. Sahrayian, Synthesis of some Mg/Co-Al type nano hydrotalcites and characterization, *MethodsX*, 4 (2017) 86-94.

- [117] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*, 56 (1939) 978-982.
- [118] S.V. Cherepanova, N.N. Leont'eva, A.B. Arbuzov, V.A. Drozdov, O.B. Belskaya, N.V. Antonicheva, *J. Solid State Chem.*, 225 (2015) 417-426.
- [119] O.V. Klimov, A.V. Pashigreva, M.A. Fedotov, D.I. Kochubey, Y.A. Chesalov, G.A. Bukhtiyarova, A.S. Noskov, Co–Mo catalysts for ultra-deep HDS of diesel fuels prepared via synthesis of bimetallic surface compounds, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 322 (2010) 80-89.
- [120] S.L. González-Cortés, Y. Qian, H.A. Almegren, T. Xiao, V.L. Kuznetsov, P.P. Edwards, Citric acid-assisted synthesis of  $\gamma$ -alumina-supported high loading CoMo sulfide catalysts for the hydrodesulfurization (HDS) and hydrodenitrogenation (HDN) reactions, *Applied Petrochemical Research*, 5 (2015) 181-197.
- [121] J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. de los Reyes, J.A. Toledo, V. Santes, J.A. Colín, Effect of chelating ligands on Ni–Mo impregnation over wide-pore ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 287 (2008) 33-40.
- [122] H. Jeziorowski, H. Knoezinger, Raman and ultraviolet spectroscopic characterization of molybdena on alumina/catalysts, *J. Phys. Chem.; (United States)*, (1979) Medium: X; Size: Pages: 1166-1173.
- [123] P. Gajardo, P. Grange, B. Delmon, Physicochemical characterization of the interaction between cobalt molybdenum oxide and silicon dioxide--1. Influence of the cobalt-molybdenum ratio, *J. Phys. Chem.; (United States)*, (1979) Medium: X; Size: Pages: 1771-1779.
- [124] H. Praliaud, Diffuse reflectance spectra of molybdenum ions supported by magnesia,  $\gamma$ -alumina or silica, *Journal of the Less Common Metals*, 54 (1977) 387-399.
- [125] H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, H. Nie, Essential role of citric acid in preparation of efficient NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 403 (2011) 75-82.
- [126] A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, G. Busca, The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy, *Catalysis Letters*, 56 (1998) 29-33.
- [127] A. Samotus, A. Kanas, M. Dudek, R. Gryboś, E. Hodorowicz, 1:1 Molybdenum(VI) citric acid complexes, *Transition Metal Chemistry*, 16 (1991) 495-499.
- [128] J.A. Bergwerff, T. Visser, G. Leliveld, B.D. Rossenaar, K.P. de Jong, B.M. Weckhuysen, Envisaging the Physicochemical Processes during the Preparation of Supported Catalysts: Raman Microscopy on the Impregnation of Mo onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Extrudates, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 14548-14556.
- [129] H. Schaper, J.J. Berg-Slot, W.H.J. Stork, Stabilized magnesia: A novel catalyst (support) material, *Applied Catalysis*, 54 (1989) 79-90.
- [130] M.S. Rana, E.M.R. Capitaine, C. Leyva, J. Ancheyta, Effect of catalyst preparation and support composition on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and Maya crude oil, *Fuel*, 86 (2007) 1254-1262.
- [131] T.C. Ho, Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis, *Catalysis Today*, 98 (2004) 3-18.
- [132] J. Antúnez-García, D.H. Galván, A. Posada-Amarillas, V. Petranovskii, A theoretical study of Cu clusters in siliceous erionite, *Journal of Molecular Structure*, 1059 (2014) 232-238.
- [133] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136 (1964) B864-B871.

- [134] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140 (1965) A1133-A1138.
- [135] P. Mondal, K.K. Hazarika, R.C. Deka, Reactivity of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds towards nucleophilic addition reaction: a local hard–soft acid–base approach, *PhysChemComm*, 6 (2003) 24-27.
- [136] L.R. Domingo, M. Ríos-Gutiérrez, P. Pérez, Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity, *Molecules*, 21 (2016).