



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Síntesis y Caracterización de soportes
catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na,
K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase
activa Co-Mo.”**

T E S I S

Presenta:

David German Morales Vázquez

Asesores:

Dra. Dora Alicia Solís Casados (Facultad de Química,
UAEMex)

M. en C. Claudia Estefany Rodríguez Nava (Tecnológico de
Estudios Superiores de Jocotitlán)



Toluca, Estado de México

Contenido

Índice de Figuras.....	3
Relación de Tablas.....	5
Resumen.....	6
Abstract.....	7
1. Antecedentes.....	8
1.1 Industria Petrolera.....	9
1.1.1 Enfoque Ambiental	9
1.1.2 Tipos de Petróleo	12
1.2 Procesos de Refinación.....	13
1.2.1 Hidrotratamiento.....	14
1.2.2 Hidrodesulfuración	15
1.3 Catalizadores para Hidrotratamiento	20
1.3.1 Promotor.....	21
1.3.2 Fase Activa.....	22
1.3.3 Soporte.....	26
2. Capítulo 2 Hipótesis	28
3. Capítulo 3 Objetivo(s).....	29
3.1 General	29
3.2 Específicos	29
4. Capítulo Metas	30
5. Capítulo 5 Metodología.....	31
5.1 Preparación de Soportes y Precursores del Catalizador.....	31
5.1.1 Soporte Al ₂ O ₃	31
5.1.2 Soporte Al ₂ O ₃ -MgO.....	32
5.1.3 Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-Li ₂ O	33
5.1.4 Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O.....	33
5.1.6 Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-CaO	34
5.2 Precursor fase activa.....	34
5.3 Catalizadores Forma Oxidada	35
5.4.1 Fisorción de N ₂	36
5.4.2 Difracción de Rayos X.....	37
5.4.3 Espectroscopía Infrarroja	38
5.4.4 Espectroscopía Raman.....	39
5.4.5 Espectroscopía Ultravioleta-Visible	40

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

5.4.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X	41
5.4.7 Desorción a Temperatura Programada	41
6. Capítulo 6 Resultados Y Discusión	43
6.1 Soportes	43
6.1.1 Fisisorción de Nitrógeno	43
6.1.2 Difracción de Rayos X	45
6.1.3 Espectroscopía Raman	48
6.1.4 Espectroscopía Infrarroja	49
6.1.5 Desorción a Temperatura Programada	52
6.2 Catalizadores	55
6.2.1 Espectroscopía Reflectancia Difusa (UV/Vis DRS)	55
6.2.2 Difracción de Rayos X	58
6.2.3 Espectroscopía Raman	60
6.2.4 Espectroscopía Infrarroja	64
6.2.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X	65
6.3 Discusión Resultados	68
7. Conclusiones	69
Bibliografías	70
Apéndice A	76
Apéndice B	78
Apéndice C	79

Índice de Figuras

Figura 1.1 Exportaciones en México (SENER).....	13
Figura 1.2 Tioles.....	16
Figura 1.3 Reactividad de las moléculas Azufradas.....	17
Figura 1.4 Ruta de Desulfuración.....	20
Figura 1.5 Soporte Catalítico.....	23
Figura 1.6 Fase Activa	25
Figura 5.1 Síntesis Soporte Al ₂ O ₃	31
Figura 5.2 Síntesis Soporte Al ₂ O ₃ -MgO	32
Figura 5.3 Síntesis Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-Li ₂ O	33
Figura 5.4 Síntesis Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O.....	33
Figura 5.5 Síntesis Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-Na ₂ O.....	34
Figura 5.6 Síntesis Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-CaO.....	34
Figura 5.7 Ley de Bragg.....	38
Figura 5.8 Procesos de la Termodesorción.....	42
Figura 6.1 Isotermas de Adsorción Soportes	44
Figura 6.2 DRX Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-Li ₂ O	46
Figura 6.3 DRX Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O.....	46
Figura 6.4 DRX Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-Na ₂ O.....	48
Figura 6.5 DRX de Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-CaO	48
Figura 6.6 Espectro Raman de Soportes	49
Figura 6.7 Espectro Infrarrojo Región Al ₂ O ₃	50
Figura 6.8 Espectro Infrarrojo (Región 2400-1000 cm ⁻¹)	51
Figura 6.9 Termograma Soporte Al ₂ O ₃	52
Figura 6.10 Termograma Soporte Al ₂ O ₃ -MgO.....	52
Figura 6.11 Termograma Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-Li ₂ O.....	53
Figura 6.12 Termograma Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O	53
Figura 6.13 Termograma Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-CaO	53
Figura 6.14 Termograma Soporte Al ₂ O ₃ -MgO-Na ₂ O.....	53
Figura 6.15 Sitios Básicos en los Soportes	54
Figura 6.16 Espectro F(R) de Catalizadores	56
Figura 6.17 Energía de Banda Prohibida	57

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

Figura 6.18 Espectro DRX de Catalizadores CoMo modificados con K_2O & Na_2O	59
Figura 6.19 Espectro DRX de Catalizadores modificados Li_2O & CaO	60
Figura 6.20 Espectro Raman Catalizadores.....	61
Figura 6.21 Deconvolución CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	62
Figura 6.22 Deconvolución de los Catalizadores a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O}$ c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$	63
Figura 6.23 Infrarrojo Catalizadores (Región $2100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$)	64
Figura 6.24 Espectro XPS de los Catalizadores región Cobalto	65
Figura 6.25 XPS región Aluminio	66
Figura 6.26 Espectro XPS Región Co	67
Figura A.0.1 Pulso de CO_2	79
Figura A.0.2 Curva de Calibración	80
Figura A.0.3 Iteración para Obtener la Concentración de CO_2	80

Relación de Tablas

Tabla 1.1 Tipos de Petróleo en México	13
Tabla 6.1 Área Superficial Especifica	44
Tabla 6.2 Fuerza Básica	54
Tabla 6.3 Concentración de CO_2	55
Tabla 6.4 Tarjetas Cristalográficas de Catalizadores CoMo modificados con K_2O y Na_2O	58
Tabla 6.5 Tarjetas Cristalografica de Catalizadores CoMo modificados con Li_2O y CaO	59
Tabla 7 Composición Atómica catalizadores.....	67
Tabla A.0.1 Síntesis Soportes	76

Resumen

La industria petroquímica ha sido clave en materia energética, ha permitido la industrialización de los países y está presente en muchos procesos de forma directa o indirecta, pero desde sus inicios se ha buscado detener la contaminación generada por la combustión de gasolinas, diésel y gasóleos, que son los principales generadores de gases de efecto invernadero, los países han buscado disminuir la cantidad de emisiones liberadas a la atmósfera por medio de la implementación de normas ambientales.

Las formulaciones catalíticas a base de CoMo con un soporte catalítico de alúmina modificado se han desarrollado para reducir la acidez del catalizador y promover la ruta de desulfuración directa y con ello mantener la cantidad de octanaje en el combustible

En este trabajo se reporta el efecto de la basicidad en la formulación catalítica al ser modificado con la adición de óxidos de MgO , Li_2O , K_2O , Na_2O y CaO sobre las propiedades texturales, estructurales y el efecto sobre la dispersión de las fases activas. Los soportes y catalizadores fueron caracterizados usando diferentes técnicas de caracterización como la fisisorción de N_2 , Espectroscopia infrarroja (FTIR), Espectroscopia Raman, Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), Difracción de rayos X (DRX) y Termodesorción a temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2), para determinar las propiedades físicas y químicas de los materiales.

Los resultados de TPD- CO_2 sugieren que la adición de los diferentes óxidos de MgO , Li_2O , K_2O , Na_2O y CaO , cambia la cantidad y la fuerza básica de los sitios básicos en los soportes, adicionalmente las propiedades texturales se ven afectadas, observándose una disminución de área superficial observada en la técnica de fisisorción de N_2

Abstract

The petrochemical industry has been **keyed** in energy matters, has allowed the industrialization of countries and it is present in many processes directly or indirectly, but since its inception it has sought to stop the pollution generated by combustion, being the main generator of gases greenhouse effect, countries have sought to reduce the number of emissions released into the atmosphere through the implementation of stricter environmental standards.

CoMo-based catalyst formulations with a modified alumina catalyst support have been developed to reduce catalyst acidity and promote the direct desulfurization route, thus maintaining fuel octane rating.

In this work, the effect of basicity in the catalyst is investigated when it is modified with oxides such as MgO, Li₂O, K₂O, Na₂O and CaO so that the textural and structural effect can be analyzed. The catalysts were characterized by different techniques such as N₂ physisorption FTIR, Raman, XPS, DRS, DRX and TPD to determine the properties of the material.

The results suggest that the suggestion of the different oxides increases the number of medium and strong basic sites in the supports, additionally through physisorption it could be observed that there was a decrease of the surface area.

1. Antecedentes

El petróleo es un recurso primordial utilizado en todo el mundo, permanece hasta la actualidad como la principal fuente de energía (Humbatova y Qadim-Oglu Hajiyev, 2019). La industria petrolera no ha dejado de crecer desde sus primeras aplicaciones industriales a mediados del siglo XIX, el petróleo está involucrado en gran parte de nuestra vida, se encuentra involucrado de varias maneras, en forma de materia prima para muchas industrias y es parte de varias cadenas de suministro, ya sea de forma directa o indirecta (Salgado, 2017). El mercado del petróleo parece ser el más grande dentro de los mercados de productos básicos y la inestabilidad o fluctuación en este mercado tiende a conllevar cambios en los demás mercados y en la economía mundial (Jiménez-Rodríguez, 2022).

El petróleo ha impulsado el desarrollo en muchos países, sobre todo en materia económica y en el desarrollo tecnológico. Las relaciones entre países e inversionistas han permitido que la industria petrolera sea pilar en el mundo.

Actualmente hay más de 100 países exportadores de petróleo (Humbatova y Qadim-Oglu Hajiyev, 2019) dentro de los cuales se encuentra México, de acuerdo con la revista Forbes (Casillas, 2015):

“La producción de petróleo crudo y productos relacionados con el mismo representa menos de 6% del Producto Interno Bruto (PIB), y las exportaciones de petróleo crudo representan únicamente 13% de las exportaciones totales. No obstante, lo anterior, los menores precios sí plantean riesgos a la baja, particularmente en las finanzas públicas, donde la dependencia de los ingresos fiscales petroleros se encuentra actualmente cerca de 35%.”

Para el país sigue siendo relevante el petróleo en el desarrollo económico, la dependencia se puede ver reflejado en PIB de las exportaciones y lo primordial que este es en México, como país exportador de petróleo.

1.1 Industria Petrolera

El petróleo tiene un rol importante en México dado que es un país exportador del mismo, según datos del INEGI, en el año 2022, se exportaron más de 36 mil millones de dólares (Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), 2023). Además, permite el desarrollo del comercio vía terrestre, por lo cual tiene un impacto y relevancia en la economía y el desarrollo de la sociedad. (Quiroa, 2019), el petróleo se ha convertido en bien clave en la consolidación de México, así como de igual manera un país con economía emergente.

El petróleo ha sido una de las principales fuentes de energía y es la materia prima más importante en México, en el sector primario ha sido indispensable para la actividad maquinaria como lubricantes y aceites, además de que a partir de los derivados se obtiene una gran variedad de productos, polímeros, resinas, fibras.

De acuerdo con el libro “Las perspectivas del petróleo mexicano”, la industria del petróleo fue un fenómeno significativo en la sociedad mexicana (del Villar, 1979), la industria petrolera en México comenzó a principios de 1910, sin embargo, en sus inicios la industria era controlada por multinacionales extranjeras, las cuales realizaron inversiones para la exploración y el desarrollo en México (Sánchez, 1999), hasta la nacionalización de la explotación del petróleo en 1935.

A partir de entonces el encargado de las exploraciones, investigaciones y desarrollo de la industria petrolera ha sido el gobierno mexicano (Latina y Sánchez, 1998). Los avances se han seguido promoviendo, permitiendo desarrollar procesos más eficientes y novedosos en la industria, no obstante, se ha buscado reducir la contaminación y los desperdicios generados por el uso del petróleo, creando normas y decretos internacionales en beneficio del medio ambiente.

1.1.1 Enfoque Ambiental

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

La principal desventaja que tienen los hidrocarburos como fuente de energía es la contaminación que generan por su uso, remarcando la contaminación atmosférica generada a través de emisiones de gases. De acuerdo con la Agencia Ambiental de los Estados Unidos, las principales fuentes de emisiones provocadas por el uso de hidrocarburos son el metano, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre, estos gases han contribuido al deterioro del medio ambiente.

Acorde con el Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero 2015, México emitía 683 millones de toneladas de dióxido de carbono en 2015. En la actualidad se cuenta con esta información, contrario, a décadas pasadas, en las cuales las regulaciones y el conocimiento que se tenían en México no era apropiado. La situación cambió radicalmente con el Convenio Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), creado en 1992, Dicha instancia se encarga de establecer las bases para la acción internacional en conjunto en cuanto a mitigación y adaptación al cambio climático. La CMNUCC establece un marco de acción cuyo objetivo último es lograr la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera en un nivel que impida interferencias antropógenas en el sistema climático, por consiguiente y como forma de cumplir los objetivos se estableció celebrar anualmente la Conferencia de las Partes (*Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero, 2018*)

Por más que desde hace cuatro décadas se han emitido normas, se ha estudiado y buscado la forma de reducir la contaminación provocada por el uso de los hidrocarburos, hoy en día podemos ver las consecuencias por no haber tenido un control, los óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y ozono son los causantes primarios de la lluvia ácida. Estos elementos reaccionan con la atmósfera resultando en una sedimentación. (Lee *et al.*, 2022).

El causante principal de (el exceso/la presencia de) los óxidos de azufre en la atmósfera son provocado por la industrialización, las emisiones producidas por la quema de carbón y petróleo, además de otros procesos industriales son la principal fuente de emisión de dióxido de azufre. Respecto a los óxidos de

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

nitrógeno, a los niveles son muy pequeños en comparación con las emisiones de óxido de azufre. (Granados Sánchez *et al.*, 2010)

A partir de estudios realizados en el Hubbard Brook Experimental Forest, se encontró que el impacto provocado por el depósito de la lluvia ácida es significativo tanto en la naturaleza como en la ciudad. Pero el medio acuático es el que muestra una evidente afectación ya que la precipitación de lluvia ácida es de forma directa con el medio. (Kumar, 2017).

La lluvia ácida causa efectos nocivos en la salud de los seres vivos, estos daños no es de manera directa como si lo es en el ambiente, sino que los contaminantes que causan la lluvia ácida como lo son el dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno reaccionan con la atmosfera, formando partículas finas de nitratos y sulfatos las cuales permanecen el aire. Estudios han demostrado que estas partículas son causantes de problemas respiratorios y enfermedades pulmonares.

Debido a los problemas causados por los contaminantes y el efecto que estos han tenido en el ambiente y en la salud los gobiernos de diferentes países han decidido tomar una serie de acciones para reducir la cantidad de sulfuro y nitrógeno que es liberado en el ambiente

Las instituciones gubernamentales mexicanas como la secretaria de la Salud y la Comisión Reguladora de Energía han contribuido en la publicación normas mexicanas para regular la calidad de aire y la cantidad de azufre que deben contener los petrolíferos. Se han publicado varias normas para contribuir a la regulación de emisiones de gases, también para controlar la calidad del aire, agua, ambiente, etc., pero una norma importante de resaltar es la NOM-016-CRE-2016 que define las especificaciones para la calidad de petrolíferos, turbosinas, diésel agrícola y marino entre otros, esta norma establece la cantidad de azufre permisible, contenido de oxígeno, contenido de aditivo detergente dispersante, entre otras es importante resaltar la cantidad permisible de azufre, para diésel automotriz es de 15 ppm, mientras que la cantidad de azufre permisible para gasolina es 80 ppm (DOF - Diario Oficial de la Federación, 2016)

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

Si bien se han creado normas para la reducción del contenido de azufre en los combustibles, México aún no ha alcanzado a reducir el contenido de azufre como en los países europeos o Japón, donde la cantidad de azufre permisible para diésel y gasolina es de 10 ppm o en los Estados Unidos donde es de 15 ppm (Quilfen *et al.*, 2018).

1.1.2 Tipos de Petróleo

El petróleo mexicano se ha caracterizado por su gran contenido de azufre y por ser un petróleo denominado como pesado. En el 2018 México se ubicó como el onceavo país con la mayor reserva de petróleo crudo. La clasificación del petróleo está en base a los grados API (American Petroleum Institute), de acuerdo con esta escala el crudo con valor menor a los 30 grados API es considerado un crudo pesado mientras que crudos con un valor superior a los 30 grados API es considerado crudo ligero (*Tipos de Petróleo Crudo en México*, 2021).

En México se extraen tres diferentes tipos de petróleo los cuales se clasifican dependiendo de su densidad, como Olmeca, Istmo y Maya.

- Olmeca, es el petróleo considerado como “Extra Ligero” dadas estas características es un petróleo que es un buen productor de lubricantes y petroquímicos.
- Istmo, es el petróleo considerado como “Ligero” por sus características es un petróleo con buen rendimiento a la hora de ser utilizado en la obtención de gasolina y destilados intermedios.
- Maya, es el petróleo considerado como “Pesado” dadas estas características tiene un menor rendimiento a la hora de ser utilizado en la obtención de gasolina y Diesel.

En la tabla 1.1 se observa de acuerdo con la clasificación que se dio en el párrafo anterior, los valores del contenido de azufre y grados API que contiene cada tipo de crudo.

Tabla 1.1 Tipos de Petróleo en México

TIPO DE CRUDO	°API (GRAVEDAD)	AZUFRE (%PESO)
MAYA	21° A 22°	3.4 A 3.8
OLMECA	38° A 29°	0.95
ISTMO	32° A 33°	1.8

El petróleo en México contiene una gran cantidad de azufre, el Crudo denominado Olmecca es el crudo con menor porcentaje en peso de azufre con el 0.95% y el Crudo Maya es el que tiene un mayor porcentaje en peso de azufre con el 3.8%.

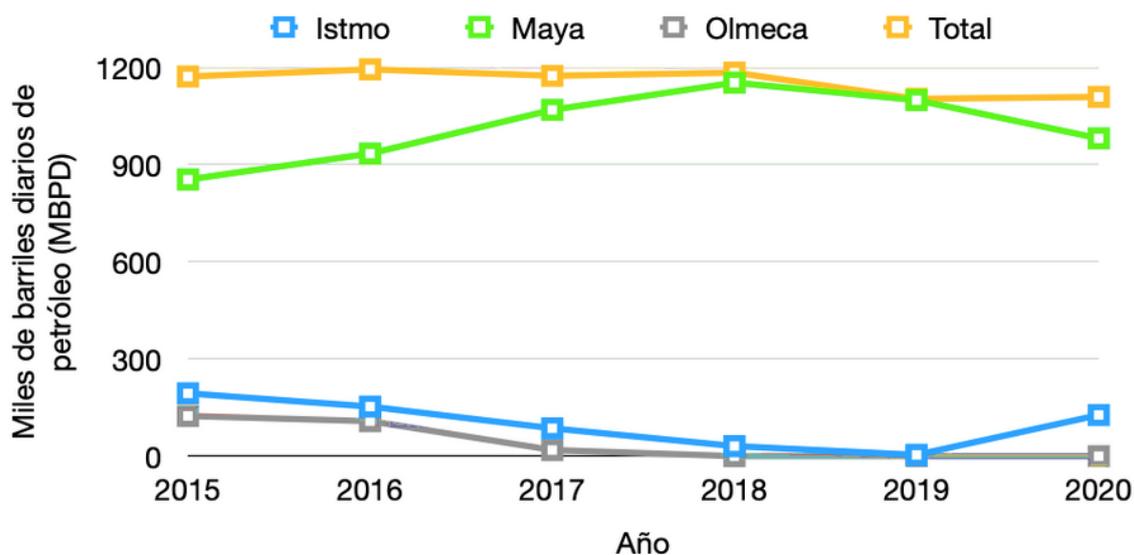


Figura 1.1 Exportaciones en México (SENER)

Como se observa en la Figura 1.1, México desde el 2015 y hasta la actualidad ha exportado y extraído en su mayoría el petróleo Maya, el cual es un petróleo pesado y su porcentaje de azufre oscila entre 3.4 y 3.8 % en peso. Para poder utilizar este tipo de crudo es necesario acondicionamiento a través de varios procesos conocidos como “Procesos de Refinación”.

1.2 Procesos de Refinación

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

El petróleo, se puede definir como una mezcla compleja, compuesta mayormente por hidrocarburos con cadenas de diferentes tamaños, también contiene nitrógeno, azufre y oxígeno (Peters *et al.*, 2012). La refinación, del petróleo tiene como propósito convertir la materia prima a productos útiles como la gasolina, queroseno, gas o diésel entre otros. (Cunha *et al.*, 2016)

La refinación se lleva a cabo a través de varias operaciones unitarias entre las cuales destacan; Destilación (CDU), Hidrotratamiento (HDT), Hidrodesulfuración (HDS), Isomerización (ISM), Hidrotratamiento de queroseno (KHT), Craqueo catalítico fluidizado (FCC), Destilación al vacío (VDU), Hidrocraqueo (HCK), Alquilación, entre otros. (Robinson y Hsu, 2017). En este trabajo de investigación se hará énfasis en las operaciones de hidrotratamiento, específicamente en la Hidrodesulfuración que es la responsable de la eliminación del azufre.

1.2.1 Hidrotratamiento

El Hidrotratamiento (HDT) es de los procesos químicos más importantes y con mayor aplicación en el proceso de refinación, y tiene como propósito principal reducir las impurezas presentes (N, S, aromáticos y metales) en los combustibles, en la industria petroquímica este proceso se ha usado por más de 40 años. (Grange y Vanhaeren, 1997).

Este proceso de HDT consiste en la adición de hidrogeno a presión para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con el objetivo de saturar los compuestos aromáticos o remover elementos como azufre, nitrógeno y metales pesados, que se encuentran en el crudo pesado (Barbosa *et al.*, 2014). El proceso de Hidrotratamiento es gobernado por múltiples reacciones que ocurren durante el tratamiento las cuales depende de variables y parámetros como la alimentación, temperatura de reacción y presión. (Muhsin y Zhang, 2019)

El Hidrotratamiento de las fracciones del petróleo puede ser dividido en dos grupos; el primer grupo se nombra de hidro-purificación en el cual se busca remover hetero átomos como el S, N, O, V, Ni, de la mezcla, tal es caso de la Hidrodesulfuración (HDS) Hidrodesnitrógenación (HDN), Deshidroxigenación (HDO) y la Hidrodesmetalización (HDM) para níquel, vanadio o arsénico (Grange

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

y Vanhaeren, 1997); El segundo grupo es el de la hidro-conversión, en el cual se da el cambio de peso molecular y el cambio estructural de la molécula. Dentro de este grupo entra la Hidrogenación (HYD), Hidrodesaromatización (HDA), Isomerización (ISM) y el Hidrocraqueo (HCG) (Grange y Vanhaeren, 1997).

Las especificaciones de los combustibles son cada vez más rigurosas y exigentes motivo por el cual han despertado fuertemente el interés de la industria petrolera por el desarrollo de tecnología de hidrotratamiento (Carolina Álvarez Martínez et al., 2012). El HDT aplica para todas las fracciones del crudo excepto para los compuestos ligeros. El HDT es fundamental por los siguientes motivos;

- Para la protección de los catalizadores usados en etapas posteriores en los procesos de refinación.
- Para reducir los Óxidos de Nitrógeno (NO_x) y Óxidos de Azufre (SO_x) que pudiesen resultar o emitirse en la combustión de moléculas orgánicas.
- Para el mejoramiento de las propiedades del producto

En el trabajo desarrollado por Egorova (Egorova, 2003) menciona que con el paso del tiempo los problemas ambientales van a ser el motor para el desarrollo de la investigación de catalizadores para el Hidrotratamiento principalmente en combustibles, ya que son estos últimos en los que se han recibido mayores restricciones en cuanto a las emisiones y la contaminación generada.

1.2.2 Hidrodesulfuración

La Hidrodesulfuración es proceso químico usado para la remoción de Azufre (S) del gas y productos refinados del petróleo como la gasolina, diésel, queroseno entre otros (Ramraj y Anandaraj, 2014). La reacción de Hidrodesulfuración se basa en la hidrogenólisis del enlace C-S en presencia de un catalizador heterogéneo (Cortés Romero, 1999), en esta reacción se obtiene como productos hidrocarburos y sulfuros de hidrogeno, los cuales pueden ser removidos por lavado (Vrinat, 1983).

Comúnmente la cantidad de azufre en el petróleo esta desde 1 a 5 % en peso (Hensen, 2000). Los compuestos azufrados (SCCs) son el principal componente presente el petróleo después de los hidrocarburos, estos SCCs pueden ser

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

categorizados de acuerdo con su grupo funcional en seis categorías diferente: Sulfuros de Hidrogeno (H_2S), Mercaptanos de azufre elemental (Tioles), Sulfuros (acíclicos y cíclicos), Polisulfuros (Disulfuros, Trisulfuros, etc.) y por último el grupo de los tiofenos como se observa en la Figura 1.2. (Han *et al.*, 2018).

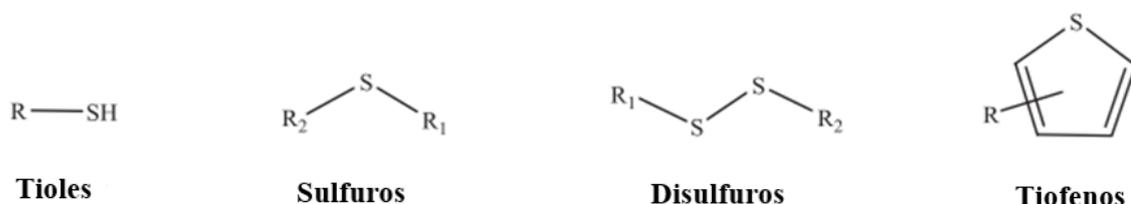


Figura 1.2 Tioles

Los tiofenos son generalmente los más abundantes de entre los compuestos azufrados presentes en el petróleo, debido a su estabilidad de resonancia (Nishioka, 1988), en este grupo se encuentran las familias como benzotiofenos, dibenzotiofenos, alquil-dibenzotiofenos y dialquildibenzotiofeno. (Cruz Delgado y Alvarez Contreras, 2014).

Los compuestos azufrados forman H_2S a distintas velocidades, en la Figura 1.3 se puede ver una representación cualitativa que explica la relación que existe entre el tamaño y el tipo de molécula de azufre en varios fraccionados del crudo y su reactividad relativa. Varias líneas de refinación se utilizan para producir tres combustibles principales como lo es la gasolina, combustible de aviones y el diésel, cuyas propiedades y composición cambian del uno al otro. Para los compuestos de azufre sin una conjugación estructural, como lo son los disulfuros, sulfuros, tioles y tetrahidrotiofeno, el proceso HDS se produce directamente a través de la ruta de la hidrogenólisis. Estos compuestos de azufre exhiben una reactividad más alta que los tiofenos por un orden de magnitud, ya que tienen una mayor densidad de electrones en el S y el enlace C-S es más débil (Song, 2003). Las reactividades de los compuestos de azufre de 1 a 3 anillos se lleva a cabo en el siguiente orden:

Tiofenos > Benzotiofenos > Dibenzotiofenos

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

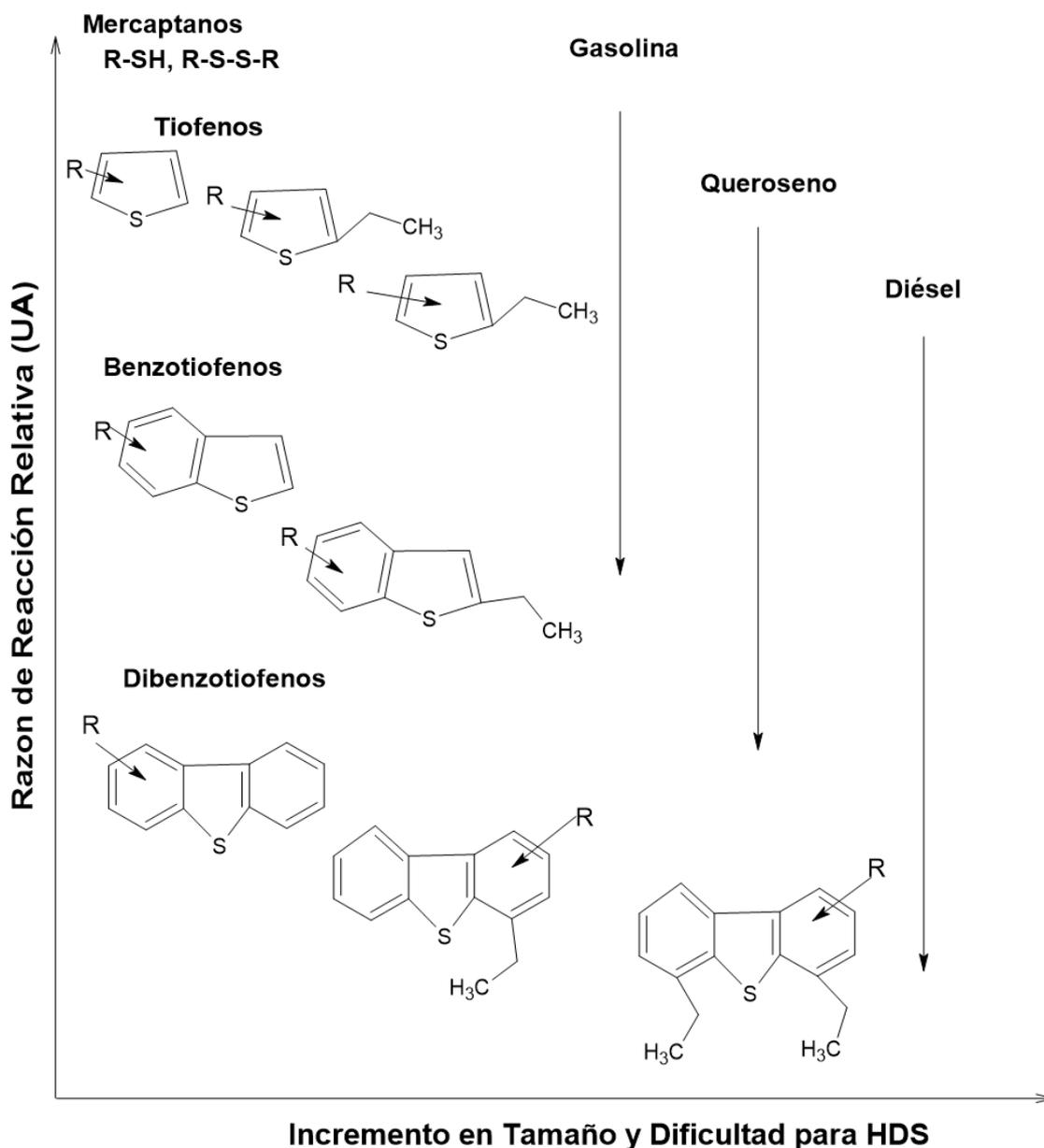


Figura 1.3 Reactividad de las moléculas Azufradas

El proceso HDS para la remoción de azufre en combustible diésel está bien documentado, el proceso de remoción se lleva comunmente mediante el uso de solventes convencionales, o el uso de zeolitas, o por medio de catálisis. El HDS ha mostrado un buen funcionamiento para la remoción de tiofenos o sulfuros y sulfuros cíclicos, pero no se ha logrado el mismo resultado en compuesto de azufre como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno (Anantharaj y Banerjee,

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

2011). Los estudios se han dirigido principalmente a reducir los compuestos (tipo/de) dibenzotiofeno, esto se debe a que estos compuestos reaccionan muy poco durante el proceso de refinación de los combustibles y se encuentran de forma considerable en el petróleo (Cortés Romero, 1999)

Las refinerías se enfrentan actualmente a un cambio de las necesidades sociales sobre las especificaciones y calidad en los productos, y han buscado mejorar la tecnología o desarrollar nueva tecnología para adaptarse al cambio. Los nuevos límites de azufre para la gasolina y diésel han hecho que el proceso HDS convencional no pueda alcanzar ese límite y al mismo tiempo mantener los demás requerimientos en cuanto al contenido de oxígeno, contenido de bencenos, contenido de aromáticos, por mencionar algunos (Babich y Moulijn, 2003).

Las investigaciones se han orientado hacia los compuestos dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetilbenzotiofeno (4-6DMDBT), debido a la resistencia que presentan en el HDS convencional, estos son los menos reactivos durante esta operación, otro factor que ha influido en su investigación es que los compuestos DBT son de los compuestos con mayor abundancia en el petróleo, es un compuesto comercialmente accesible puede llegar a ser un buen modelo para explicar la química de los compuestos heterocíclicos azufrados a nivel laboratorio.(Cruz Delgado y Alvarez Contreras, 2014).

De acuerdo con Perot (Pérot, 2003), el DBT y 4-6DMDBT, poseen diferente reactividad, siendo 4-6DMDBT en un proceso de HDS de cuatro a diez veces menos reactivo que el DBT, por el contrario, ambos compuestos pueden ser transformados por el mismo esquema de reacciones que se compone por dos rutas que suceden en paralelo. La primera ruta es la de desulfuración directa (DDS), y la segunda ruta es la Hidrogenación (HYD). En DDS el átomo de azufre es removido de la estructura y remplazado por un átomo de hidrogeno.

En la ruta HYD, se asume que al menos uno de los anillos aromáticos adyacentes al azufre es hidrogenado antes de que el átomo de azufre sea removido y remplazado por hidrogeno, en adición de la hidrogenación del anillo aromático antes de que el azufre sea removido, Choi sugiere que un anillo aromático puede ser hidrogenado después de la remoción del azufre (Mochida y Choi, 2004).

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

Los productos obtenidos de la HDS del DBT por la ruta DDS es bifenol, mientras que el producto obtenido por la ruta HYD es ciclohexilbenceno.

De forma general, los catalizadores convencionales para HDS, llevan la reacción por la ruta de HYD que provoca una disminución en la calidad del combustible al promover la hidrogenación de los enlaces, mientras que la ruta de DDS permite mantener la saturación de los enlaces y con ello la calidad del combustible. Los catalizadores con sitios ácidos promueven la ruta HYD, mientras que los catalizadores básicos prefieren la ruta DDS.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

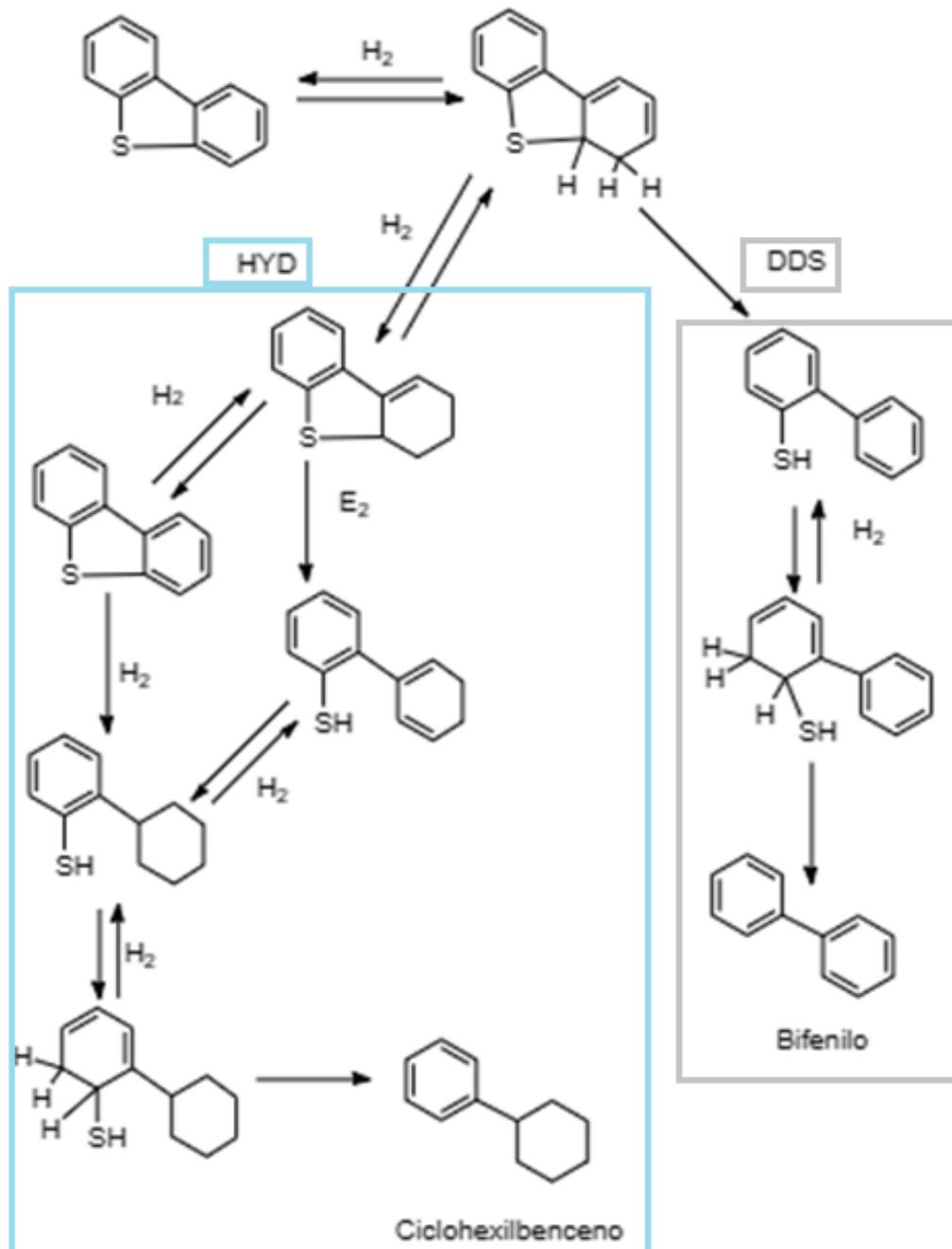


Figura 1.4 Ruta de Desulfuración

1.3 Catalizadores para Hidrot ratamiento

En la industria moderna, el proceso catalítico está involucrado prácticamente en todas las industrias, juega un rol importante en la protección ambiental, petroquímica, más del 90 por ciento de los procesos químicos requieren del uso

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

de catalizadores. Guo (Guo *et al.*, 2021) define a un catalizador como un material capaz de cambiar la ruta o reducir la energía de activación de una reacción, además de que ayuda a mejorar la selectividad y la velocidad de la reacción. El trabajo de Prins (Prins *et al.*, 2016) menciona el hecho de que un catalizador también tiene la característica de regresar a su forma original al final de cada reacción, haciendo posible el reusó del mismo, Schlögl (Schlögl, 2015) aporta que el uso de catalizadores permite que en una reacción con varios productos como sucede en la mayoría de las reacciones, el uso de catalizadores conduce a una producción favorecida del producto termodinámicamente más estable.

De acuerdo con el estado de los catalizadores, estos pueden ser clasificados en tres tipos:

- Catalizadores Homogéneos
- Catalizadores Heterogéneos
- Catalizadores Biológicos

En HDS, los catalizadores utilizados son heterogéneos, estos son usualmente un sistema de multicomponentes conformados por tres componentes; fase activa, soporte y promotor, en vista de la necesidad de estabilizar la fase activa, también este tipo de catalizadores ayudan a suprimir los sitios no selectivos y a optimizar el área superficial. Por ejemplo, las partículas del metal son dispersadas en soportes inertes con alta área superficial (Van Santen, 1991).

Para mejorar el rendimiento de los catalizadores para Hidrodesulfuración, todos los pasos en el procedimiento de preparación deben ser considerados. Los parámetros clave son la selección del precursor de la fase activa y el soporte, además de la síntesis y post tratamiento de la síntesis del catalizador (Egorova, 2003).

1.3.1 Promotor

Carballo define al promotor como una sustancia química que se le agrega al catalizador con el objetivo de mejorar sus propiedades catalíticas, dichas sustancias son poco activas, al adicionar un promotor a una fase activa

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

aumentan significativamente la actividad selectividad y resistencia a la desactivación de esta. Los promotores se pueden encasillar en promotores físicos o químicos (Carballo Suárez, 2002).

- Los aditivos que se utilizan para mantener la integridad física del catalizador se conocen como físicos.
- Cuando el aditivo aumenta la actividad intrínseca del agente catalítico se conoce como promotor químico.

Los promotores se pueden adicionar durante la preparación del catalizador o mientras ocurre la reacción, como menciona Carballo estos pueden tener efecto químico no tan favorables, puesto que pueden llegar a inhibir reacciones químicas no deseadas.

En el caso de los promotores en los catalizadores para HDS está regido principalmente por los metales de transición, Bataille menciona que el cobalto (Co) o el níquel (Ni) ha sido ampliamente estudiado usando Al_2O_3 , en reacciones de HDS usando como molécula modelo el DBT y 4-6DMDBT como reactivos, donde concluyo que los promotores aumentaron la rapidez de la reacción (Bataille *et al.*, 2000).

1.3.2 Fase Activa

La fase activa en sentido estricto es el material catalítico, responsable directo de que se incremente la rapidez con que se lleva a cabo la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser conductores metálicos, aislantes y semiconductores.

- Los agentes catalíticos depositados sobre la superficie de un soporte suelen ser por lo general metales o semiconductores, mientras que los catalizadores no conductores son comúnmente no soportados.
- Los catalizadores metálicos, en su mayoría metales pueden transformarse en óxidos y sulfuros para reacciones de hidrogenación y oxidación con una alta efectividad.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 - MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

- Los aislantes suelen ser óxidos metálicos no conductores y se caracterizan por ser ácidos.

La fase activa presente en la mayoría de los catalizadores para HDS consiste en sulfuros de metales de transición. La reacción de HDS emplea sulfuros de tungsteno (WS_2) o molibdeno (MoS_2), normalmente esta fase activa esta soportada en gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y promovidos por Ni o Co (Salinas, 2021).

Topsoe asegura que de varios estudios en el catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el Co puede estar presente en diferentes fases, la variación depende de la elección de parámetros en la preparación del catalizador. Esté es el motivo principal por el cual muchas investigaciones se han centrado en estudiar el tipo de óxido depositado en la superficie del catalizador. Además de analizar el efecto que tienen en la actividad catalítica (Topsee y Clausen, 1986).

Estas fases activas son sintetizadas a partir de precursores, uno de los más estudiados es la fase NiMoS, que se sintetiza a partir de MoO_3 y Ni_2O , que pueden formar una monocapa que al sulfurar presenta pequeños cristales de MoS_2 enlazados a la superficie, y el promotor decora los bordes de estos cristales, tal como se ilustra en la figura 1.5 (Solis-Casados y Klimova Beresnetva, 1997).

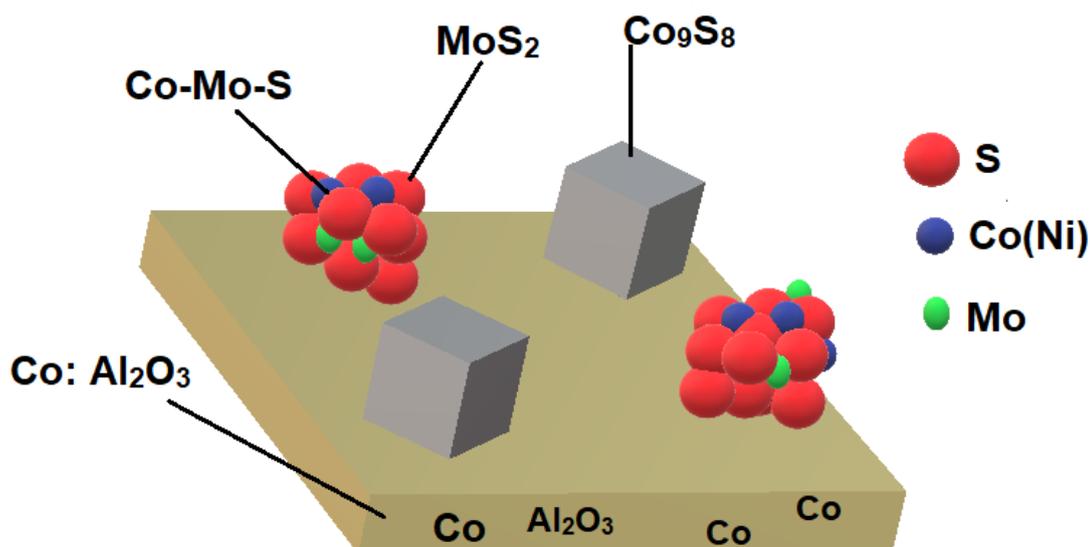


Figura 1.5 Soporte Catalítico

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

La mayoría de los sitios activos se les adiciona Co o Ni, estos compuestos tienden a formar nuevas especies, en las cuales el Co o Ni están enlazados a los bordes de los cristales de MoS_2 a través de puentes de azufre.

El Co y Mo presentes en la solución (durante la impregnación) interactúan con grupos OH. La fase CoMo (NiWS, NiMoS) involucra láminas simples o múltiples de los precursores sulfurados.

De Beer (Somorjai y De Beer, 1989), menciona que una monocapa epitaxial de MoO_3 es formada sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en el proceso de preparación del catalizador. El modelo de la monocapa fue introducido de una forma teórica por Lipsch, con apoyo de los experimentos de Sonnemans y Mars fue posible considerarlo como definitivo.

Estas investigaciones indicaron que cierta parte de los cationes del promotor penetran dentro del soporte, el Co^{2+} se inserta en los sitios tetraédricos y el Ni^{2+} en los sitios octaédricos como en su forma espinela. Sin embargo, dependiendo de la cantidad de óxidos empleados, una cantidad de estos óxidos permanece en la superficie. Después de una sulfuración parcial, la monocapa ideal de la fase activa se puede observar en la Figura 1.6 (Somorjai y De Beer, 1989).

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

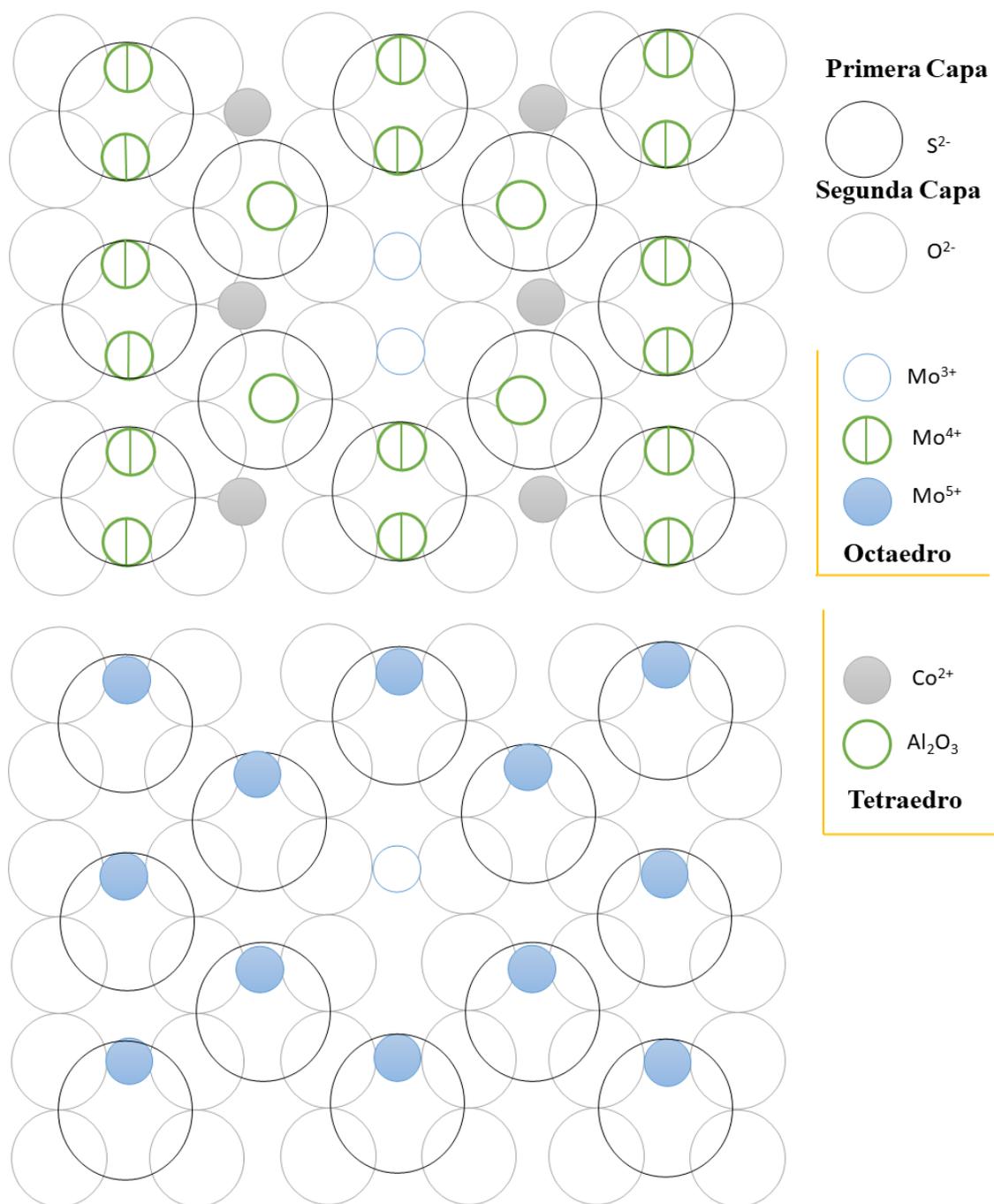


Figura 1.6 Fase Activa

1.3.3 Soporte

Es un material, que no presenta actividad en la reacción, una característica importante es que presenta alta superficie específica y porosidad, lo que es una función principal del soporte, para extender el agente activo en su superficie. Además de dispersar el agente activo en la superficie del catalizador, el soporte puede tener otras funciones valiosas entre las cuales destacan:

- Mejorar la estabilidad del catalizador, lo que evita la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura.
- Las propiedades mecánicas se potencian facilitando la transferencia de calor en reacciones altamente exotérmicas (oxidación), evitando la acumulación de calor y de igual forma evitar el aumento de temperatura en gránulos porosos que ponen en peligro la estabilidad del catalizador.

Los soportes utilizados en los procesos de hidrotratamiento son de óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de silicio (SiO_2), mixtos como dióxido de silicio-óxido de aluminio (SiO_2 - Al_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2) y zeolitas. Estos soportes poseen áreas superficiales que van desde los 100 hasta los 300 m^2/g . El tamaño y la forma del poro son factores que investigar, ya que puede haber obstrucción por deposición de metales o formación de coque. El soporte más utilizado es el de Al_2O_3 , que tiene como desventaja la formación de CoMoO_4 , el soporte γ - Al_2O_3 industrial tiene un área superficial de 270 m^2/g (Salinas, 2021).

En el trabajo de Wu et al. se menciona que la actividad de los catalizadores para HDS puede ser mejorada a través de una mayor dispersión de MoS_2 sobre el soporte, la combinación de los óxidos Al_2O_3 - MgO es un soporte interesante para la reacción HDS. Se ha encontrado que la introducción de MgO en el soporte γ - Al_2O_3 ha logrado promover la funcionalidad del catalizador, modificando las propiedades de la superficie y creando nuevas especies activas de Mo en la formulación catalítica (Wu et al., 2009)

En el trabajo de Vázquez se resume el uso de nuevos soportes o la modificación del soporte tradicional γ - Al_2O_3 ha sido estudiado con el propósito de mejorar la actividad de CoMoS o NiMoS , modificaciones como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , carbón,

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

Al_2O_3 -MgO han sido utilizados como soportes, que han demostrado que su uso promueve a una actividad catalítica mayor que el catalizador tradicional. La adición de MgO a la Al_2O_3 permite una mayor selectividad hacia bifenilo por medio de DDS (Vázquez-Garrido *et al.*, 2019).

Los catalizadores CoMo son los que realizan el proceso de desulfuración, con un consumo bajo de H_2 . Estos catalizadores son útiles en corrientes de hidrocarburos insaturados (Salinas, 2021). Dorokhov recomienda una relación molar de Co/Mo 0.5 para HDS en tiofenos soportados en Al_2O_3 . (Dorokhov *et al.*, 2013)

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

2. Capítulo 2 Hipótesis

La modificación del soporte catalítico de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ con Li, Na, K y Ca cambiará la dispersión de la fase activa Co-Mo.

3. Capítulo 3 Objetivo(s)

3.1 General

- Evaluar el efecto de la basicidad en la dispersión de la fase activa Co-Mo en soportes Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca

3.2 Específicos

- Sintetizar formulaciones Co-Mo/Al₂O₃-MgO-Li₂O(x), Co-Mo/Al₂O₃-MgO-Na₂O(x), Co-Mo/Al₂O₃-MgO-K₂O(x), Co-Mo/ Al₂O₃-MgO-CaO(x) donde x= 5% en peso.
- Caracterizar de la basicidad de las formulaciones sintetizadas mediante termodesorción a temperatura programada de CO₂
- Caracterizar de la dispersión de las fases activas mediante espectrofotometría ultravioleta visible por reflectancia difusa.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

4. Capítulo Metas

- Obtener formulaciones catalíticas con basicidad.
- Caracterizar la basicidad y la coordinación de los metales depositados.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

5. Capítulo 5 Metodología

En este capítulo se describe la metodología empleada, la cual se compone por los siguientes pasos:

- I. Síntesis de Soportes y Catalizadores como oxidos
- II. Caracterización de soportes y catalizadores

5.1 Preparación de Soportes y Precursores del Catalizador

La metodología empleada para sintetizar los soportes y precursores de catalizador fue la metodología empleada en el grupo de trabajo del Centro Conjunto de Investigación de Química Sustentable (CCIQS), reportado en diversos trabajos de investigación realizados anteriormente, con resultados positivos.

5.1.1 Soporte Al_2O_3

En la Figura 5.1 se presentan los pasos que se siguieron para el proceso de preparación del soporte de Al_2O_3 : Se toma como base para la preparación de los soportes, 10 g de pseudo-bohemita Catapal B (AlOOH) marca Sassol, este material se mezcló con una solución de ácido fórmico al 5 %, una vez terminado este proceso, que es un equivalente a una polimerización, la mezcla fue extruida con la finalidad de obtener solidos con forma de cilindros delgados llamados pellets.



Figura 5.1 Síntesis Soporte Al_2O_3

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

5.1.2 Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

El soporte basado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, se obtuvo a partir de la mezcla de pseudoboehmita catapal B (AlOOH) con etóxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ marca Aldrich de 98% de pureza, posteriormente se adiciona una solución de ácido fórmico al 5 % para darle la consistencia pastosa. En esta formulación se pretende obtener el 5 % en peso de MgO como se observa en el diagrama de flujo Figura 5.2. Una vez terminado este proceso que se considera similar a una polimerización, la mezcla se extruye con la finalidad de obtener sólidos con forma cilíndrica llamados pellets.



Figura 5.2 Síntesis Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Los soportes de Al_2O y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ se dejaron secar a condiciones ambientales durante 24 hrs, se sometieron a un secado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas para eliminar por descomposición térmica el ácido fórmico y el agua en exceso. La deshidroxilación superficial y transformación a las fases oxidadas se logra con un tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$, estos soportes servirán como base para depositar las fases activas del catalizador.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

5.1.3 Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$

Los soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ se modificaron con litio, impregnando una solución acuosa de hidróxido de litio (LiOH) marca Aldrich, esta cantidad se determinó para obtener un 5 % en peso como Li_2O en el soporte, los datos se reportan en el

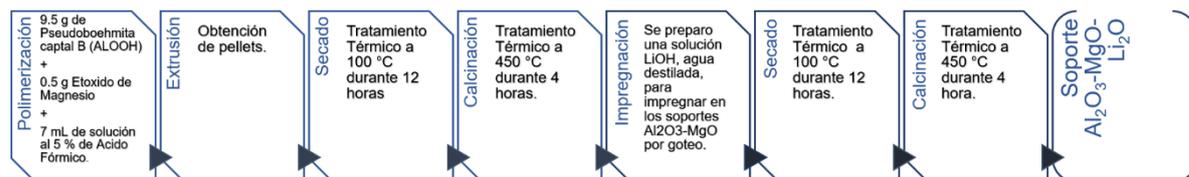


Figura 5.3 Síntesis Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$

Apéndice A.

5.1.4 Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O}$

Se modificaron los soportes adicionando óxido de potasio, para esto se preparó una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) marca Caledon sobre el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. La cantidad que adicionar de KOH se determinó para obtener un 5 % en peso como K_2O en la composición final del soporte. Como se puede observar en la figura 5.4.

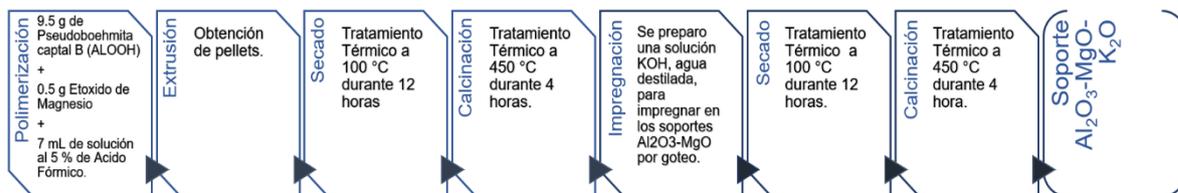


Figura 5.4 Síntesis Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O}$

5.1.5 Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$

Los soportes modificados con sodio se prepararon con la impregnación de una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) marca Fermont sobre el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, la cantidad de NaOH adicionada, se calculó para obtener un 5 % en peso como Na_2O en el soporte. El diagrama de flujo para esta preparación se observa en la Figura 5.5.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

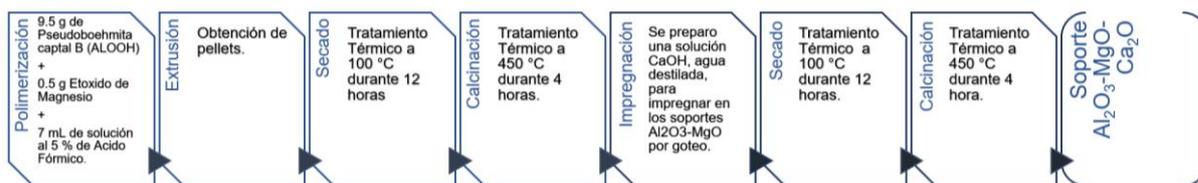


Figura 5.5 Síntesis Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$

5.1.6 Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$

Los soportes modificados con calcio se prepararon impregnando en los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ una solución acuosa de hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) marca Monterrey grado analítico sobre soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, la cantidad de Ca(OH)_2 se calculó para obtener un 5 % en peso como CaO en el soporte descrito en la Figura 5.6.

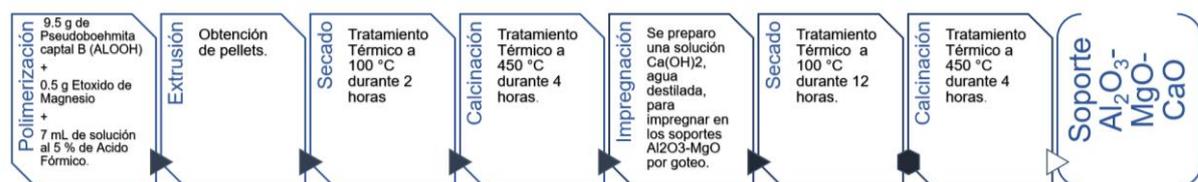


Figura 5.6 Síntesis Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$

Una vez depositadas las distintas soluciones conteniendo el precursor de K, Li, Ca, (KOH , LiOH y Ca(OH)) los pellets se secaron por 24 horas en condiciones ambientales, seguido por un secado suave a 100 °C por 12 horas y finalmente para transformar los hidróxidos a óxidos se dio un tratamiento térmico a 450 °C por 4 horas para obtener las formulaciones que se denotaron como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ Y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$.

5.2 Precursor fase activa

Se utilizó una solución que contenía los metales precursores de la fase activa, se preparó bajo la metodología empleada en el grupo de trabajo del Centro Conjunto de Investigación Química (CCIQS), donde se parte de una solución de

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 - MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

hidróxido de amonio y agua en una proporción 6:1. Posteriormente se le adiciona MoO_3 (fase c-Trióxido de Molibdeno lo cual se disolvió a 80 °C con agitación lenta; una vez disueltos los componentes se adiciona carbonato de cobalto. El CoCO_3 se adiciona lentamente y se ajusta a un pH 8, de forma que los complejos metálicos en solución no se precipitaran.

5.3 Catalizadores Forma Oxidada

El volumen de poro se determinó usando la técnica de mojado incipiente, tomando como base una muestra 1 g de cada soporte, impregnando con agua, con el fin de determinar el volumen de líquido para rellenar los poros de cada material.

La técnica consiste en adicionar gota por gota, hasta conocer el volumen en que se satura el sólido, ya con esta información se procede a impregnar agregando a cada uno de los soportes el volumen requerido de la solución (#) para su completa impregnación.

Los sólidos así impregnados se dejan madurar a temperatura ambiente durante 12 horas, para que se logre el equilibrio entre la solución y el sólido, cuya finalidad es que los precursores de la fase activa impregnada se difundan al interior de los poros del soporte y se depositen lentamente y se logre una distribución homogéneamente. Una vez que ya hayan madurado se tratan térmicamente a 100 °C durante 12 horas con el fin de evaporar el exceso de solvente, después del secado suave se les realiza un tratamiento térmico a los sólidos impregnados durante 4 horas a 450 °C para obtener los precursores de los catalizadores en fase oxido.

5.4 Caracterización Físicoquímica de Soportes y Catalizadores

Las técnicas de caracterización utilizadas en el trabajo, para analizar el efecto de la adición de los metales sobre las propiedades físicoquímicas de los materiales obtenidos se describe a continuación:

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

- Las propiedades texturales se determinaron por medio de la fisisorción de nitrógeno (N_2), determinando el área superficial específica con el método de Brunaur-Emmet-Teller (BET).
- Las fases cristalinas, tamaño de cristal y vibraciones de enlace se determinaron mediante Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopía Raman y Espectroscopía Infrarroja (IR) respectivamente.
- La energía de banda prohibida se determinó usando el procesamiento matemático conocido como método de Kubelka-Munk en los espectros UV/Vis de los sólidos en el modo de Reflectancia Difusa (DRS).
- El entorno químico de los diferentes elementos se observó a través de los espectros obtenidos por la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).
- La determinación del número de sitios básicos y la fuerza de llevo a cabo con la Desorción a Temperatura Programada (TPD) usando como molécula sonda CO_2 .

5.4.1 Fisisorción de N_2

La fisisorción es el fenómeno que ocurre cuando un gas entra en contacto con la superficie del sólido, de manera que la fisisorción de gases en sólidos porosos es una herramienta útil para la caracterización de diversos materiales, como los catalizadores (Sing, 1985). Esta caracterización permite calcular la estructura del poro, el área superficial específica, la porosidad y la distribución del tamaño del poro.

Con esta técnica se determina la isoterma de adsorción, una isoterma de adsorción se define como el volumen de nitrógeno adsorbido, contra la presión relativa. La forma de las isotermas depende de la textura porosa del sólido (Sing, 1985).

En la fisisorción, se clasifica los poros de acuerdo con su tamaño;

- Poros con un tamaño alrededor de 50 nm se clasifican como macroporos.
- Poros con un tamaño entre 2 nm y 50 nm se clasifican como mesoporos.
- Poros que no exceden el tamaño de 2 nm se clasifican como microporos.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

La caracterización de soportes se llevó a cabo mediante un equipo Quantachrome Autosorb-iQ3-MP/Kr BET Surface Analyzer adsorbiendo N₂ (g) a la temperatura de N₂ (l). Se desgasificaron los soportes a 250 °C durante 12 h y a una presión de 1x10⁻⁵ Pa.

5.4.2 Difracción de Rayos X

El principio que rige la difracción de rayos X, establece que se bombardea el objeto de interés con una fuente de rayos X, y el rayo X es difractado con un ángulo característico que con la ley de Bragg se correlaciona con la distancia interplanar. Los rayos X difractados con contador con un detector de Rayos X.

La difracción de rayos X de un compuesto es un método estructural de composición y de identificación basado en el paso de rayos X a través de una muestra cristalina. Este haz difracta la muestra en múltiples direcciones, debido a la simetría de la estructura cristalina, que produce un patrón de intensidad que permite a la ley de Bragg determinar la estructura cristalina de la muestra al obtener las distancias interplanares de los planos atómicos a partir del ángulo de difracción.

La difracción en los cristales se puede interpretar como reflexión de los rayos X por los planos de la red cristalina. Esta reflexión ocurre solo si las ondas dispersadas por los planos paralelos están en fase, en concreto, si la diferencia en los caminos ópticos de las ondas dispersadas por dos planos adyacentes es igual a un número entero n con longitudes de onda λ , como declara la conocida ley de Bragg (Mazuelas Esteban y Gonzáles Sotos, 2002).

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Como se observa en la Figura 5.7 La ley de Bragg relaciona la dirección de propagación (ángulo θ) del rayo disperso con el espaciado interplanar d_{hkl} . Si no se cumple esta condición, la suma de las ondas desfasadas se difractará con intensidad nula.

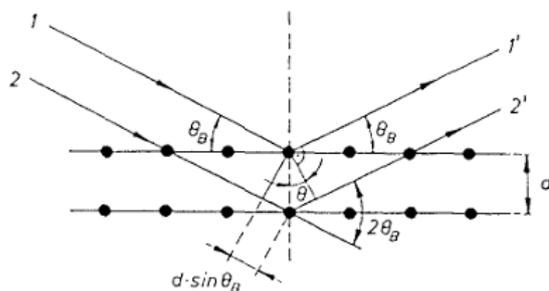


Figura 5.7 Ley de Bragg

Un cristal solo refleja los rayos X únicamente si se cumple la condición de que el ángulo de incidencia satisfaga con la ecuación de Bragg.

Además de resolver estructuras cristalinas, y comparar los valores de las distancias interplanares y sus correspondientes valores de ángulo de difracción con valores tabulados para una gran variedad de sustancias y fases cristalinas, es posible delimitar la composición e identificar las fases de la muestra a analizar.

El análisis de difracción de Rayos X de los sólidos en polvo se efectuó por medio de un difractómetro de Rayos X marca Bruker D8 Advance, equipado con un detector Linxeye, utilizando la radiación de un tubo de cobre $\text{Cu-K}\alpha$ (1.58406 \AA) La ventana de análisis del difractograma se adquirió en un intervalo de $10^\circ - 80^\circ$, con un tamaño de paso de 0.004 y una potencia de $\text{kV} = 30$ y $\text{mA} = 25$.

5.4.3 Espectroscopía Infrarroja

Los espectros de absorción y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares se pueden explicar como el resultado de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibracionales y rotacionales en otros. La región infrarroja del medio en teoría comprende entre 400 y 4000 cm^{-1} . Desde un punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos, se suele dividir el espectro infrarrojo en tres regiones, infrarrojo cercano, medio y lejano. La absorción de la radiación infrarroja se limita

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

principalmente a especies moleculares con pequeñas diferencias de energía entre distintos estados de vibración y rotación.

Para absorber la radiación infrarroja, una molécula experimenta un cambio neto en el momento dipolar a medida que vibra o gira. Solo bajo estas circunstancias el campo electrónico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y alterar la amplitud de algunos de sus movimientos (Skoog *et al.*, 2008).

Los espectros de infrarrojo se adquirieron con un equipo de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier Bruker, modelo Tensor 27 con una fuente MIR y con el accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) de Platinum, con cristal de diamante. Los espectros de infrarrojo se adquirieron en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} números de onda con 64 barridos por segundo. No se requirió preparación previa de las muestras por el aditamento ATR que posee este equipo.

5.4.4 Espectroscopía Raman

El efecto Raman corresponde a un proceso inelástico de dispersión por interacción con la materia. El conocimiento de la pérdida o ganancia de energía proporciona el estado vibracional de elemento estudiado. Usualmente la Espectroscopía Raman contiene varios picos caracterizados por:

- Corrimiento Raman (posición de la banda en cm^{-1})
- Intensidad (área de la banda)
- Un ancho (en cm^{-1})
- Forma

La posición de las bandas está relacionada con la fuerza de los enlaces químicos, la simetría de las moléculas o cristales analizados. (Loridant, 2018)

La espectroscopía Raman se ha convertido en una técnica muy útil para la caracterización de catalizadores sólidos, la alta resolución de la espectroscopía y amplio rango hacen posible el análisis de la naturaleza de las especies

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

moleculares, identificación de las fases cristalinas y la determinación de las fases no cristalinas en la superficie. (Stair, 2001)

Los análisis de espectroscopía Raman en los soportes y catalizadores se obtuvieron en un equipo HR LabRam 800 con detector CCD, un filtro Edge y un filtro de densidad neutra (OD=1) equipado con un microscopio confocal Olympus BX40. Las muestras fueron excitadas con láser Nd: YAG (532 nm), se enfocó con un objetivo de microscopio de 50X en un punto cercano a 1 µm de diámetro de la superficie de la muestra, las muestras se analizaron una ventana de entre 100 y 1200 cm⁻¹ con una resolución de 3 cm⁻¹ a temperatura ambiente, usando una potencia del láser 35 mW.

5.4.5 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

La Espectroscopía UV/Vis es una espectroscopía basada en la absorción de luz en un rango de onda dentro de 200-800 nm, esta espectroscopía muestra la cantidad de luz absorbida por el material en función de longitud de onda (Hanefeld y Lefferts, 2018). La luz incide sobre un material, una parte de ella es reflejada, otra fracción factiblemente será absorbida por el material, dependiendo de la forma y tamaño de la muestra iluminada cabe la posibilidad de que una fracción de la luz incidente se transmita a través del material (Solís-Casados *et al.*, 2016) (Vargas, 2011)

La reflectancia difusa se define como la fracción de la radiación incidente que una muestra refleja en todas las direcciones, esto se logra por medio de la esfera integradora la cual se conforma de una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflejante que envía la luz reflejada por la muestra al detector. El espectro resultante se obtiene en porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100% de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado (generalmente BaSO₄) (Hidalgo-Carrillo, 2011)

Los experimentos de espectroscopía de reflectancia difusa de los soportes y catalizadores en su forma oxidada se realizaron en un Espectrómetro UV-Vis

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

Lambda 35 Perkin Elmer, equipado con su esfera integradora. Los espectros se obtuvieron de longitud de onda entre 200 y 1100 nm.

5.4.6 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X

La espectroscopía Fotelectronica de Rayos X, opera bajo el principio fotoelectrónico, el cual ocurre por medio un proceso de una excitación primaria provocada por irradiación del Rayos X resultando en la producción de electrones de energía discreta (fotoelectrones), contiene información acerca de la superficie del analito.

En campo de la catálisis el estudio del cambio electrónico en la superficie es importante, al igual que las propiedades estructurales durante un proceso en específico (Venezia, 2003). Los análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se realizaron por medio de un equipo JEOL JPD-9200, con una fuente estándar y monocromática de aluminio (1486.7 eV).

5.4.7 Desorción a Temperatura Programada

Las técnicas de Desorción a temperatura programada (TPD) son métodos importantes para determinación de la cinética y parámetros termodinámicos del proceso de desorción o reacciones de descomposición. Esta técnica evalúa la cantidad de los sitios básicos en la superficie. La termo desorción es un análisis utilizado para la caracterización de la superficie, y en su caso puede correlacionarse con su reactividad por la variación de la composición del catalizador, el método de preparación, el pretratamiento para la activación del análisis son variantes que influyen en la obtención de los resultados (Fadoni y Lucarelli, 1999)

Aproximadamente 40 mg de soporte se pretrataron a 550 °C durante 90 min bajo flujo de helio, en un reactor de cuarzo en un horno tubular, posteriormente se enfriaron a temperatura ambiente bajo el mismo flujo, como se describe en la Figura 5.8. Los análisis de TPD se realizaron en el equipo CHEMBET-3000 equipado con un detector de conductividad térmica. La etapa de desorción se

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

realizó bajo una corriente de una He y se registraron desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C.

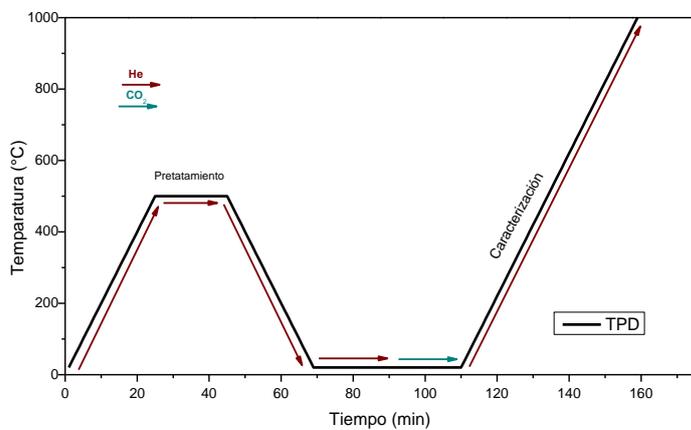


Figura 5.8 Procesos de la Termodesorción

6. Capítulo 6 Resultados Y Discusión

6.1 Soportes

Los resultados adquiridos a partir de técnicas de caracterización de soportes (Al₂O₃, Al₂O₃-MgO, Al₂O₃-MgO-Li₂O, Al₂O₃-MgO-K₂O, Al₂O₃-MgO-Na₂O y Al₂O₃-MgO-CaO) sintetizados en este trabajo se presenta en esta sección.

6.1.1 Fisisorción de Nitrógeno

Para determinar el área específica de los soportes se llevó a cabo la técnica de fisisorción de N₂, la Figura 6.1, muestra las isotermas de adsorción de N₂ de los soportes. La isoterma de adsorción se agrupan generalmente en seis diferentes de estas seis la que mejor describe el sistema es del tipo IV, representativa de los sólidos mesoporosos (Leofanti *et al.*, 1998), el tipo de histéresis se relaciona relacionado con un tipo de poro en la Figura 6.1, los soportes que se caracterizarán presentan una histéresis tipo H1, este histéresis se asocia con materiales porosos cuyos poros son uniformes, esféricos y presentan un arreglo regular y estrecho (Sing, 1985).

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

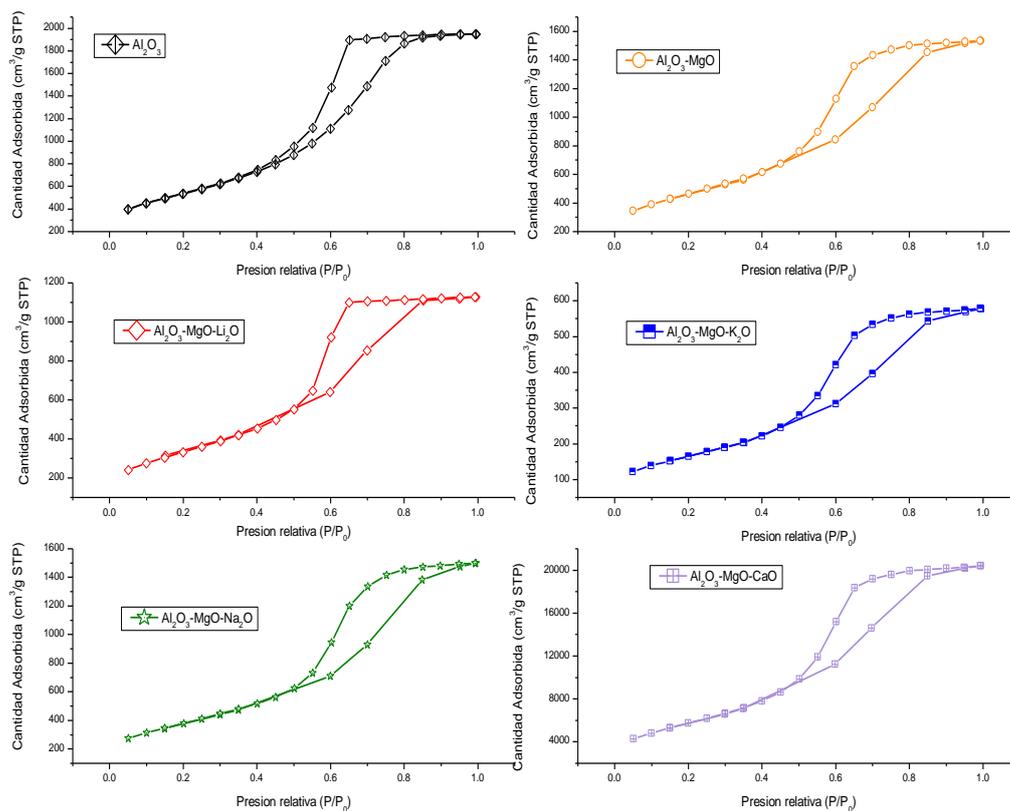


Figura 6.1 Isothermas de Adsorción Soportes

El área superficial específica obtenida se muestra en la Tabla 6.1, donde se puede observar una disminución de área en las modificaciones al soporte con magnesio, sodio, calcio, además del volumen de poro y el diámetro de poro promedio. Autores como Rozita reportan que para soportes de Al_2O_3 , el área superficial se encuentra entre 125 a 400 m^2/g , (Rozita *et al.*, 2010).

Tabla 6.1 Área Superficial Especifica

Soporte	Area (m^2/g)	V (cm^3/g)	Dp (Å)
Al_2O_3	206.312	0.678	30.6
Al_2O_3 -MgO	149.700	0.107	21.89
Al_2O_3 -MgO-Li ₂ O	129.251	0.089	27.43
Al_2O_3 -MgO-K ₂ O	122.355	0.434	28.36
Al_2O_3 -MgO-Na ₂ O	128.951	0.515	27.41
Al_2O_3 -MgO-CaO	127.176	0.497	24.18

6.1.2 Difracción de Rayos X

La estructura cristalina de los soportes Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$, se determinó por DRX. Los patrones de difracción se presentan en la figura 6.2, en esta se observan los picos característicos de difracción de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que muestran las familias de planos de difracción a $2\theta = 37.6^\circ$ (1 1 0), 45.7° (1 1 1), 60.8° (2 1 0) que corresponden a un sistema cristalino del tipo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo con la tarjeta JCPDS 001-1303. Se observó la presencia de óxido de magnesio en sistema cristalino cúbico el cual muestra líneas de difracción a $2\theta = 36.9^\circ$ (1 1 0), 43.08° (2 0 0) y 62.2° (2 2 0).

En las Figura 6.2 - Figura 6.5 se presentan los difractogramas de los soportes modificados con Li, K, Ca y Na. En el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ se observaron líneas de difracción con baja intensidad que pueden atribuirse al óxido de litio en sistema cubico a $2\theta = 33.6^\circ$ (1 1 1), 39.02° (2 0 0) (Tarjeta JCPDS 012-0254). De forma similar en el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O}$ se observan líneas de difracción que pueden atribuirse al K_2O , $2\theta = 25.7^\circ$ (1 0 1), 26.5° (0 0 2) (Tarjeta JCPDS 043-1020).

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 - MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

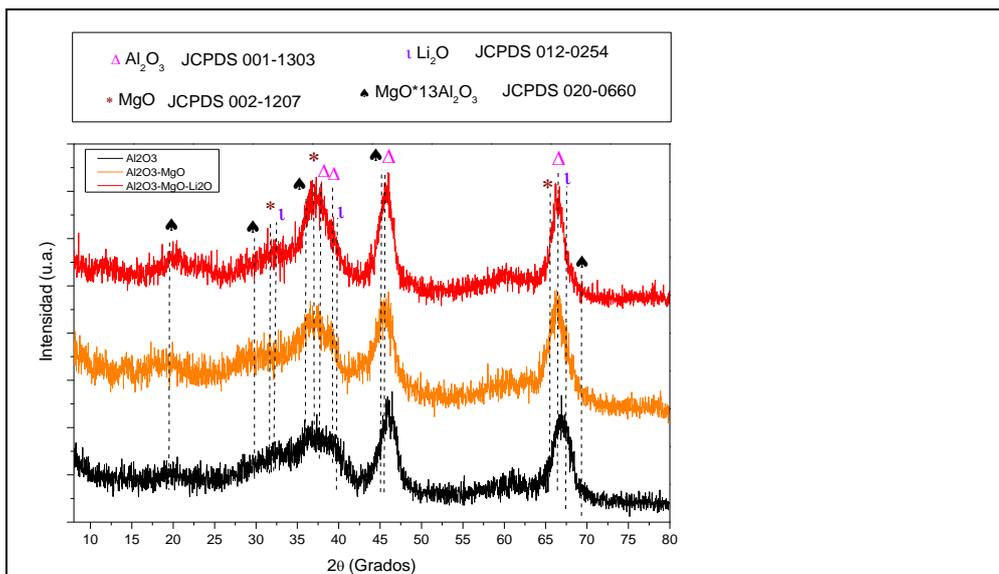


Figura 6.2 DRX Soporte Al_2O_3 - MgO - Li_2O

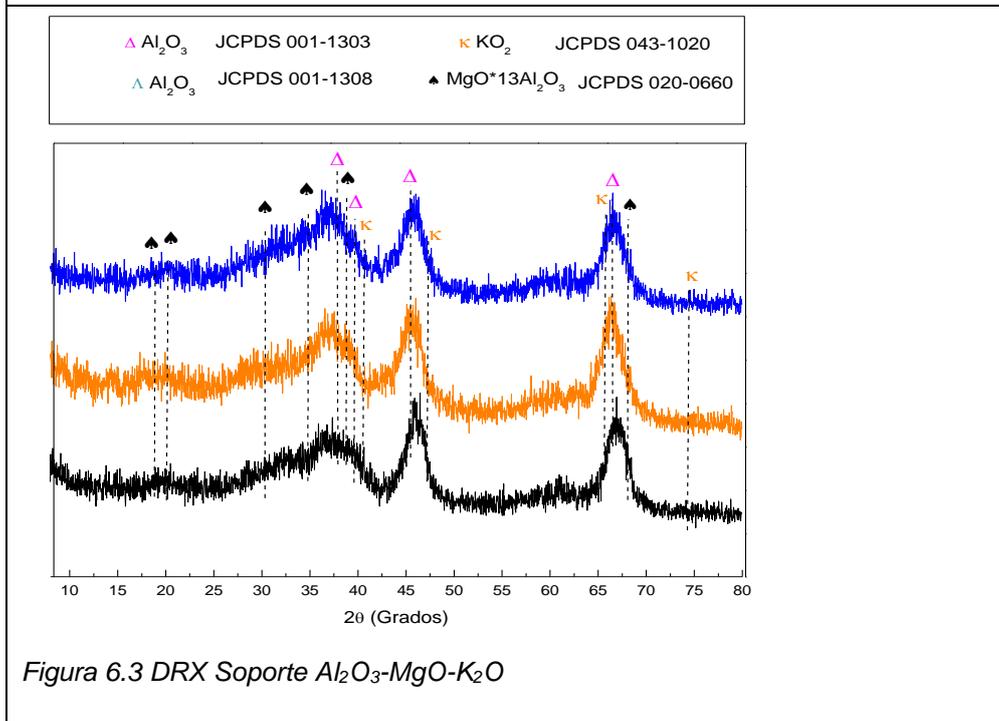


Figura 6.3 DRX Soporte Al_2O_3 - MgO - K_2O

Los patrones de difracción de los soportes modificados con Na_2O y CaO se muestran a continuación en la Figura 6.4, en el difractograma del soporte Al_2O_3 - MgO - Na_2O se observa la presencia de patrones de difracción localizadas en $2\theta = 27.8^\circ$ (1 1 1), 32.2° (2 0 0), 46.22° (2 2 0) con menor intensidad que sugieren la presencia de óxido de sodio en forma cúbica, estas líneas se asocian a la Tarjeta JCPDS 077-2148.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

En el soporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ se observaron líneas de difracción de baja intensidad localizadas en $2\theta = 32.1^\circ$ (1 1 1), 37.482° (2 0 0), que sugieren la presencia de una fase cristalina de óxido de calcio en forma cubica, estas líneas se asocian a las reportadas para el óxido de calcio, tarjeta JCPDS 078-0649. La baja intensidad de las líneas de difracción asociadas al CaO, se debe muy probablemente a que los cristales de esta fase se encuentran en tamaños menores.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

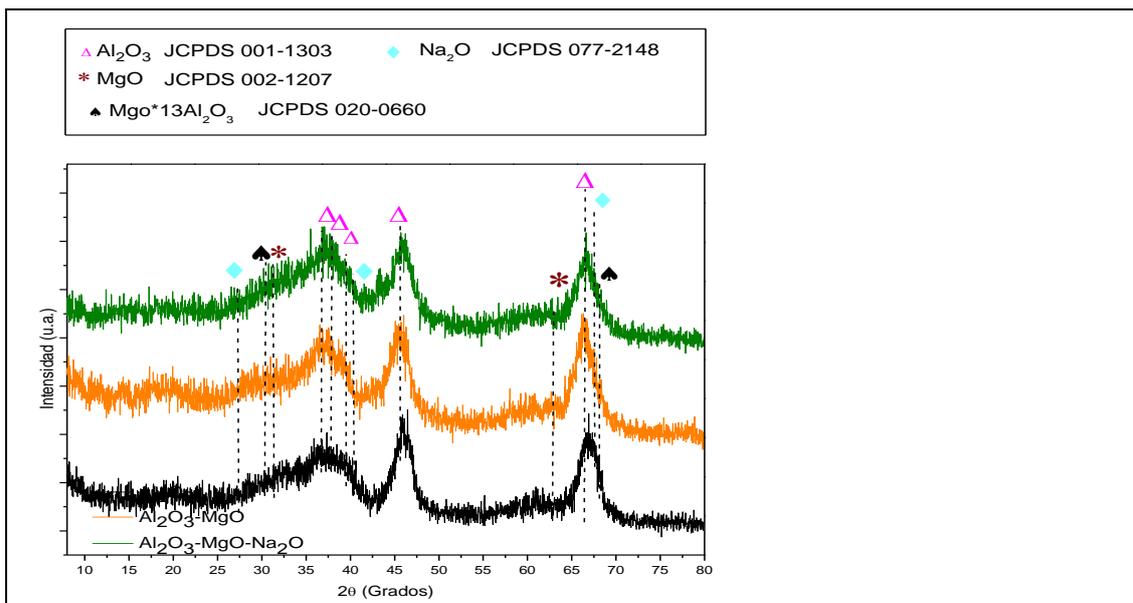


Figura 6.4 DRX Soporte Al_2O_3 -MgO- Na_2O

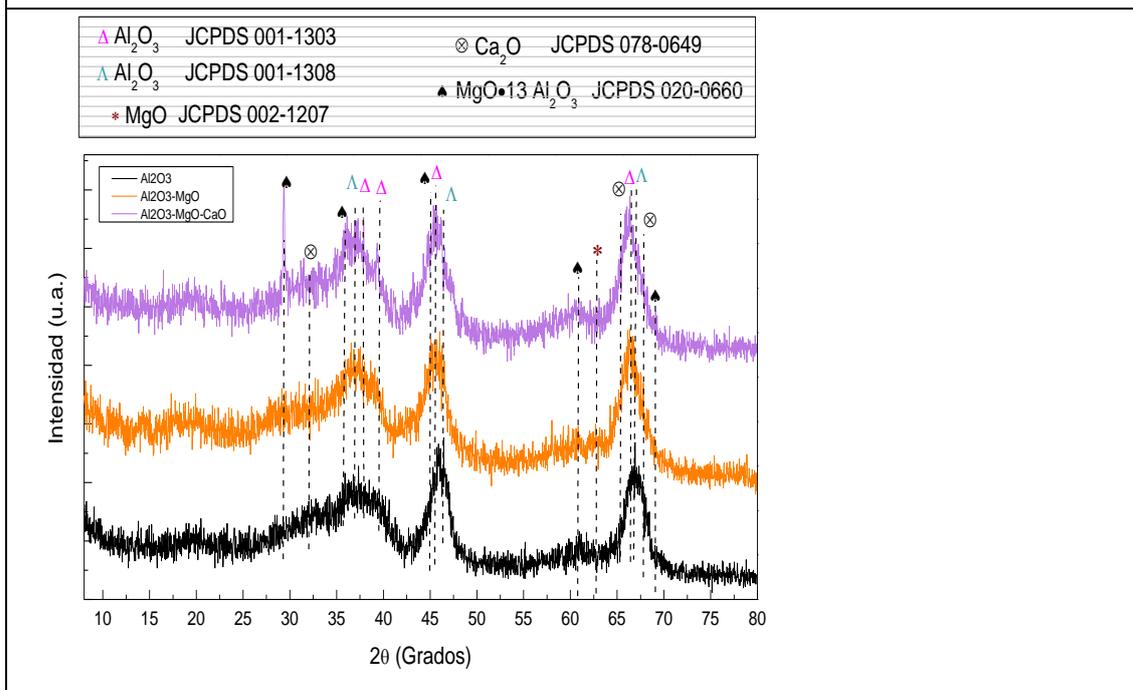


Figura 6.5 DRX de Soporte Al_2O_3 -MgO- CaO

6.1.3 Espectroscopía Raman

En la Figura 6.6 se presenta el espectro Raman del soporte de alúmina, el cual no presenta bandas en la región de $200\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ a causa de la polarizabilidad de la molécula y el carácter iónico de los enlaces. De igual forma, los espectros

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

de los soportes de Al_2O_3 y Al_2O_3 -MgO no presentan señales. Acorde con lo reportado en la literatura se menciona que el Al_2O_3 es un soporte el cual posee una señal débil en espectroscopía Raman en la región 700 - 1100 cm^{-1} debido a la baja polaridad de los átomos además de carácter iónico del enlace Al-O (Wachs, 1996).

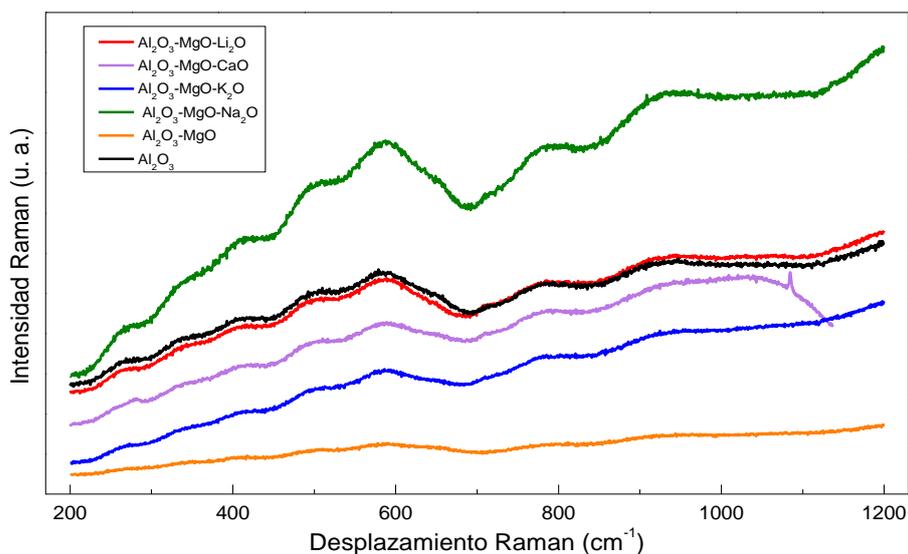


Figura 6.6 Espectro Raman de Soportes

Los espectros de los soportes Al_2O_3 -MgO- Li_2O , Al_2O_3 -MgO- K_2O , Al_2O_3 -MgO- Na_2O y Al_2O_3 -MgO- CaO no presentan señales de los óxidos, posiblemente por un efecto de dilución ocasionado por la pequeña cantidad con la que los soportes fueron modificados (5%), otra posibilidad es la estructura hubiese permanecido sin cambios a pesar las adiciones de las modificaciones con Li_2O , K_2O , Na_2O Y CaO .

6.1.4 Espectroscopía Infrarroja

Los soportes de Al_2O_3 , Al_2O_3 -MgO, Al_2O_3 -MgO- Li_2O , Al_2O_3 -MgO- K_2O , Al_2O_3 -MgO- Na_2O y Al_2O_3 -MgO- CaO se analizaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la figura 6.7 se dirige al análisis y estudió la región fundamental de la alúmina (1200 - 400 cm^{-1}) debido a que en esta región se permite observar las vibraciones de enlace estructural de la alúmina.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

En el estudio presentado por Saniger et al. (Saniger, 1995), se hace una reseña acerca del espectro infrarrojo del Oxido de Alúmina y de los Aluminosilicatos, y muestra la importancia de los estados condensados o aislados de los grupos de coordinación AlO_6 y AlO_4 , con el fin de definir sus características, la frecuencia en estos grupos presenta diferentes bandas de absorción. En la Figura 6.7 se observa la configuración principal a este número de onda, bandas las cuales muestran el carácter complejo que tienen las vibraciones de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, estas vibraciones de acuerdo con Saniger (Saniger, 1995), se pueden dividir en regiones, la región de 450 a 550 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones asimétricas del grupo AlO_6 , la banda a los 753 cm^{-1} y 916 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de enlace estructural de la alúmina.

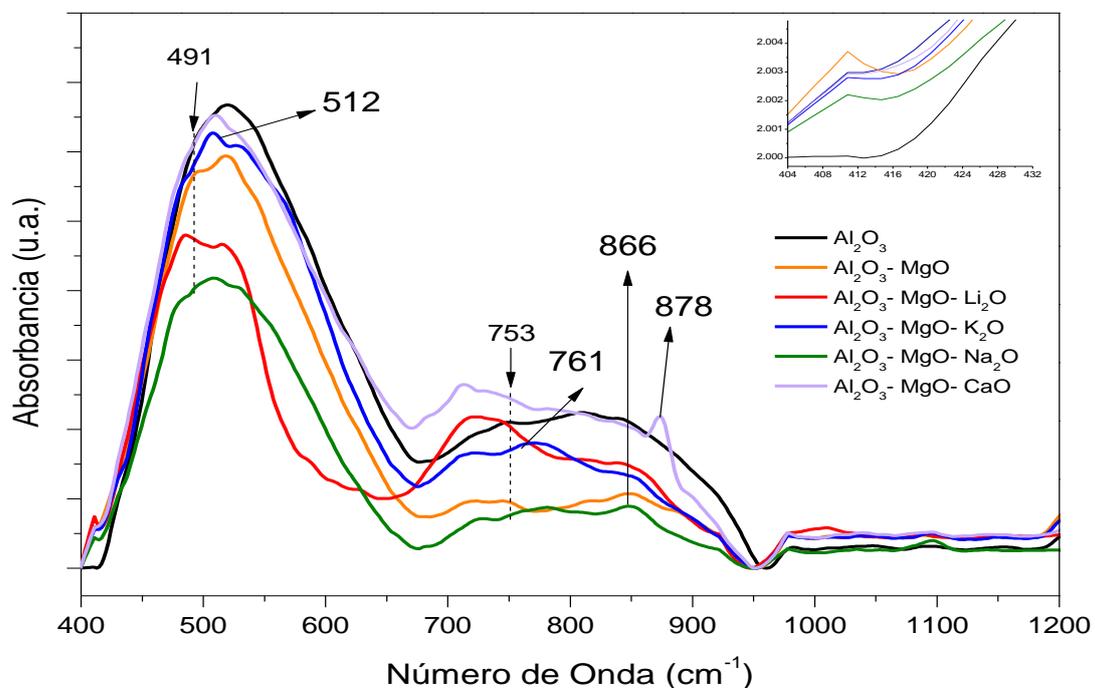


Figura 6.7 Espectro Infrarrojo Región Al_2O_3

El análisis de espectroscopía infrarroja realizados en los soportes modificados con MgO en la Figura 6.7 se observa desplazamiento a menores número de onda, en los soportes modificados con MgO presenta vibraciones alrededor de 407 cm^{-1} , como se observa en la ampliación de la imagen.

El soporte modificado con K_2O , presenta bandas adicionales en 998 cm^{-1} , 761 cm^{-1} y 512 cm^{-1} las cuales se le atribuyen a la adición del K_2O , están se asignan a las vibraciones K-O (Montanari *et al.*, 2011). En cuanto a la modificación del

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

soporte con CaO presenta bandas adicionales en 1644 cm^{-1} y 878 cm^{-1} , lo que nos puede inferir la presencia de Ca-O (Zaki *et al.*, 2006). Por último, el óxido de sodio se caracteriza por presentar la formación de dos bandas a 866 y 683 cm^{-1} , las cuales se asignan a la vibración Na-O, sin embargo, no son observadas de forma significativa en el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ (Ibrahim *et al.*, 2020).

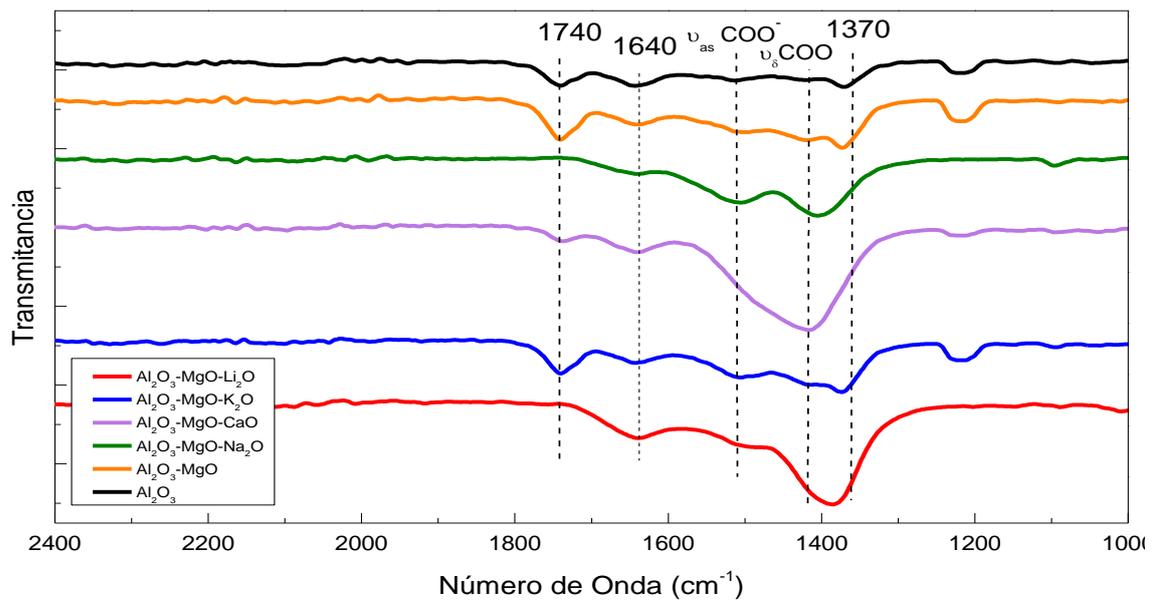


Figura 6.8 Espectro Infrarrojo (Región $2400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$)

De acuerdo con los datos en modo transmitancia que se obtuvieron en esta caracterización, en la Figura 6.8 exhibe los carbonatos de magnesio en los soportes, la importancia de su identificación radica en la influencia que pueden tener en la actividad del catalizador al envenenarlos, en la Figura 6.8 se analiza la zona de 2400 a 1100 cm^{-1} para establecer el tipo de carbonatos presentes en los materiales. Conforme la literatura los carbonatos monodentados exhiben bandas a $1530\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}\text{ COO}^-$), $1370\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}\text{ COO}^-$), $1080\text{-}1040$ ($\nu\text{ C-O}$) mientras que los carbonos bidentados presentan bandas $1620\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ C-O}$), $1270\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}\text{ COO}$) y $1030\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}\text{ COO}$), además de los carbonatos iónicos tienen vibraciones aproximadamente a 1439 cm^{-1} (Faria *et al.*,

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

2009). De los soportes analizados se observó la presencia de carbonatos monodentados (señal 1405 cm^{-1}) y bidentados (1503 cm^{-1}).

Autores sugieren que la adición de MgO a la base del soporte conduce a un desplazamiento de todas las bandas hacia números de onda menor de igual forma esta adición disminuye la intensidad de las bandas. El carbonato de Potasio presenta señales a 1440 y 700 cm^{-1} , mientras que la señal de carbonato de Calcio presenta señales a 1444 y 878 cm^{-1} , ambas señales de carbonatos no se observan de forma clara, de igual forma no observan señales adicionales que nos indique la presencia de los carbonatos de Sodio (1200 a 1550 cm^{-1}) o Litio (Ibrahim *et al.*, 2020)

6.1.5 Desorción a Temperatura Programada

Se realizó la prueba TPD de CO_2 para los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ con la finalidad de definir la fuerza de los sitios básicos que contiene cada material. La cantidad y fuerza se aprecian en las Figura 6.9 - Figura 6.15 y Tabla 6.2.

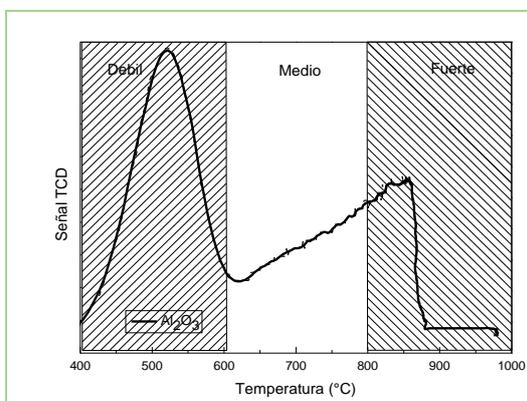


Figura 6.9 Termograma Soporte Al_2O_3

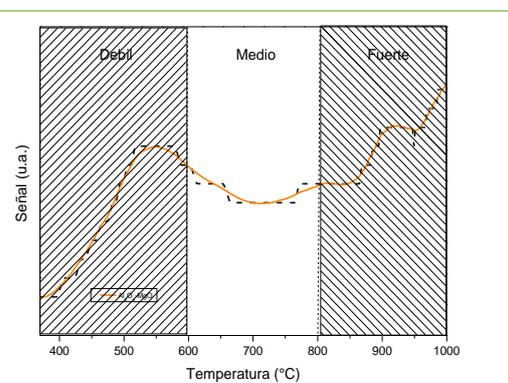


Figura 6.10 Termograma Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

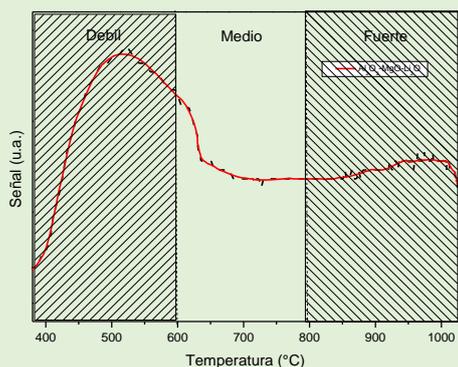


Figura 6.11 Termograma Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$

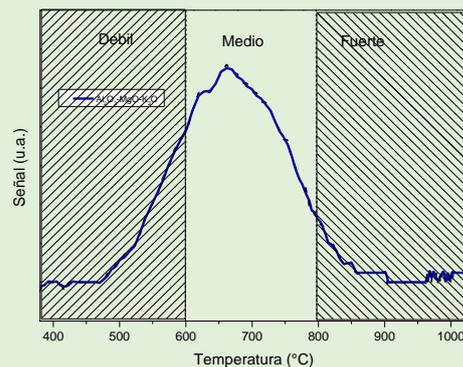


Figura 6.12 Termograma Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O}$

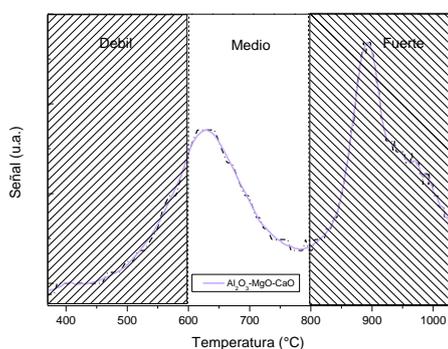


Figura 6.13 Termograma Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$

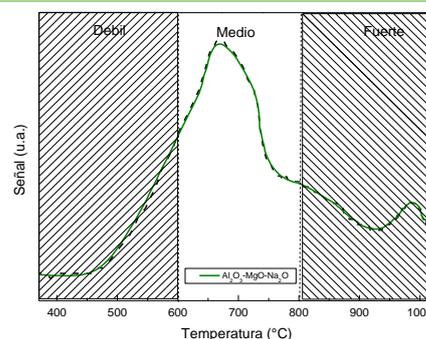


Figura 6.14 Termograma Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$

Para la caracterización se dividió el termograma de forma cualitativa en tres intervalos, el primero para los sitios básicos débiles la cual corresponde de 400-600 °C, el segundo intervalo correspondiente a los sitios básicos medios 600-800 °C, y por último el tercer intervalo de 800-1000 °C. En las figuras correspondientes a cada soporte se observa desorción de CO_2 en diferentes intervalos de temperatura.

En la Tabla 6.2 se calculó el área bajo la curva de cada soporte para tener una relación de forma cuantitativa la cantidad de sitios para cada intervalo, siendo los soportes de Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ los soportes con más sitios básicos débiles, de igual forma la tabla muestra la relación de fuerza básica es producto de la comparación entre sitios básicos débiles entre sitios básicos medios, como se observa los soportes con una mayor fuerza básica son $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$.

Tabla 6.2 Fuerza Básica

Desorción de Dióxido de Carbono CO_2 (ml)

Soporte	Débil	Medio	Fuerte	Total	Fuerza Básica
Al_2O_3	0.37	0.20	0.12	0.68	0.5405
Al_2O_3 -MgO	0.12	0.13	0.18	0.43	1.08
Al_2O_3 -MgO- Li_2O	0.47	0.32	0.35	1.14	0.6808
Al_2O_3 -MgO- K_2O	0.11	0.35	0.05	0.51	3.18
Al_2O_3 -MgO- Na_2O	0.23	0.68	0.33	1.25	2.95
Al_2O_3 -MgO- CaO	0.08	0.17	0.27	0.52	2.12

En la Figura 6.15 se observa de una forma cuantitativa el área que cada soporte presenta de sitio básico débiles, medio y fuertes. Con el equipo se pudo correlacionar el área con la concentración obtenida de la desorción de los soportes y una concentración de dióxido de carbono como se observa en la Tabla 6.3.

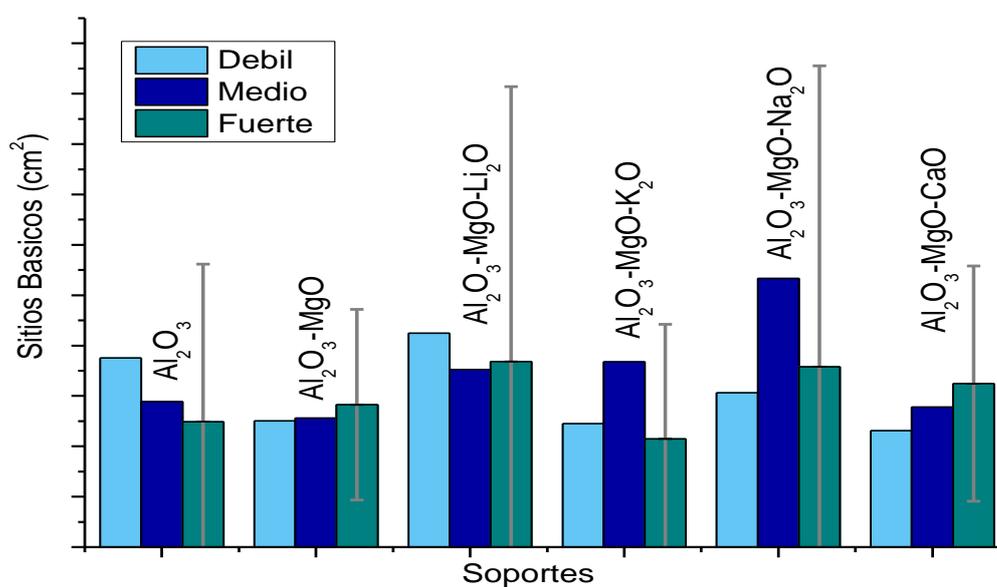


Figura 6.15 Sítios Básicos en los Soportes

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

Tabla 6.3 Concentración de CO₂

Soportes	Área Bajo la curva	Concentración
	Total	(mL/mg)
Al ₂ O ₃	20.729	0.029
Al ₂ O ₃ -MgO	13.772	0.016
Al ₂ O ₃ -MgO-Li ₂ O	44.299	0.041
Al ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O	0.731	0.019
Al ₂ O ₃ -MgO-Na ₂ O	10.023	0.049
Al ₂ O ₃ -MgO-CaO	8.966	0.019

6.2 Catalizadores

Los resultados obtenidos a partir de técnicas de caracterización aplicadas a los catalizadores (CoMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃-MgO, CoMo/Al₂O₃-MgO-Li₂O, CoMo/Al₂O₃-MgO-K₂O, CoMo/Al₂O₃-MgO-Na₂O y CoMo/Al₂O₃-MgO-CaO) sintetizados en este trabajo se presentan en esta sección.

6.2.1 Espectroscopía Reflectancia Difusa (UV/Vis DRS)

La Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis se utilizó para identificar la coordinación y dispersión de las fases oxidadas de cobalto y molibdeno. Los espectros obtenidos en el rango de 200 a 800 nm de los catalizadores muestran cinco bandas principales; las dos bandas de absorción por debajo de los 350 nm se asocian a Mo, 240-270 nm y de 290 a 390 nm estas son asignadas para las especies de molibdeno tetraédrico MoO₄²⁻ y octaédrico Mo⁶⁺ respectivamente, las cuales son debido a las transiciones de transferencia de cargas aisladas y solo son permitidas en espectros electrónicos UV/Vis de iones de Mo⁶⁺ con configuración electrónica d⁰, la banda de transferencia de carga es el ligante de metal O²⁺ - Mo⁶⁺ (Wu *et al.*, 2009). En la Figura 6.16 se observa una banda en 259 nm y la segunda banda se centra en 314 nm.

El espectro de igual forma se puede observar tres bandas a 542, 590 y 635 nm autores la atribuye a los precursores de los óxidos Co(Mo) y que corresponde a los iones de Co²⁺ tetraédricos, autores como Blanchard menciona que estos

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

iones de Co^{2+} puede estar presentes también en un estado octaédrico, estos iones suponen estar ubicados cerca de la superficie de la alúmina en interacción con iones Mo y con los átomos precursores que participan en la formación de CoMoS después de la sulfuración (Blanchard *et al.*, 2016).

La asignación de estas bandas ha causado un poco de controversia al igual de Blanchard otros autores han atribuido esta banda a Co^{2+} octaédrico, sin embargo, Henkel atribuye a que es más probable la presencia de especies Co^{2+} tetraédricos para catalizadores soportados en alúmina (Zepeda *et al.*, 2006).

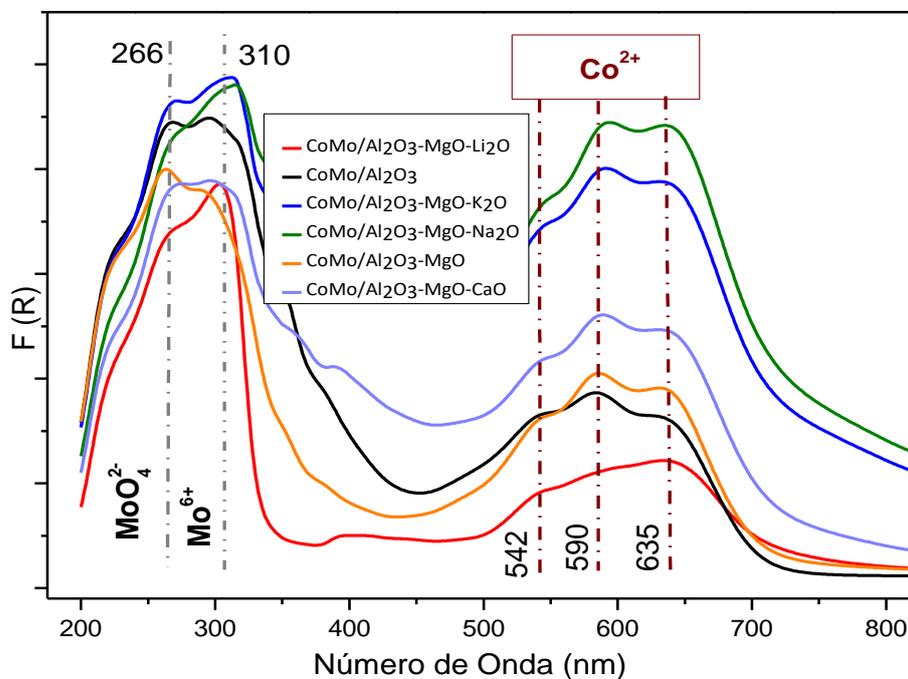


Figura 6.16 Espectro $F(R)$ de Catalizadores

La función Kubelka-Munk se utiliza para procesar los datos de esta forma se puede obtener la energía de banda prohibida, Weber describe la relación que hay entre la energía de banda prohibida con la dispersión de los óxidos metálicos en los catalizadores, de forma que a mayor número de energía E_g menor es el tamaño de la partícula del óxido metálico, los E_g bajos se asocian a la formación de los óxidos en bulto, mientras que si el valor de E_g es mayor puede asociarse como especies aisladas (Weber, 1995). El conocimiento de la energía de banda

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

prohibida en los catalizadores aporta información sobre la dispersión de la fase activa en el soporte.

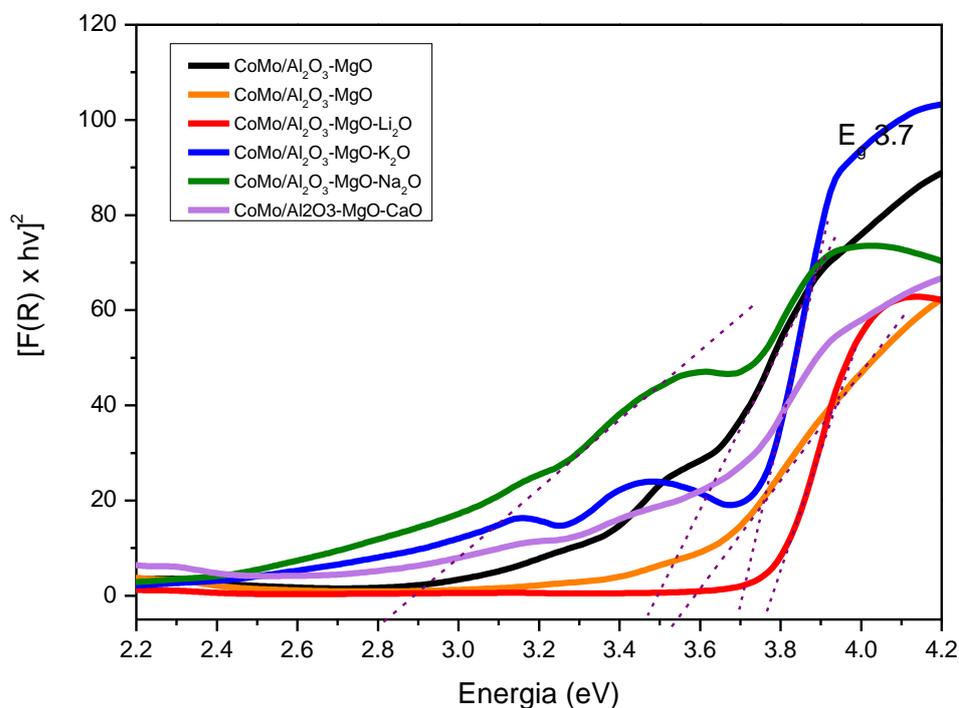


Figura 6.17 Energía de Banda Prohibida

Tabla 6.4 Energía de Banda Prohibida de Catalizadores

Catalizadores	Energía de Banda Prohibida (eV)
CoMo/Al ₂ O ₃	3.1
CoMo/Al ₂ O ₃ -MgO	3.7
CoMo/Al ₂ O ₃ -MgO-Li ₂ O	3.7
CoMo/Al ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O	2.6
CoMo/Al ₂ O ₃ -MgO-Na ₂ O	2.6
CoMo/Al ₂ O ₃ -MgO-CaO	2.6

El catalizador CoMo/Al₂O₃ presenta una energía de banda prohibida de 3.1 eV, los catalizadores CoMo/Al₂O₃-MgO y CoMo/Al₂O₃-MgO-Li₂O tienen esta energía en 3.7 eV, lo que se asocia a una adecuada dispersión de la fase activa en estos catalizadores.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

Los catalizadores CoMo/Al₂O₃-MgO-K₂O, CoMo/Al₂O₃-MgO-Na₂O y CoMo/Al₂O₃-MgO-CaO poseen una energía de 2.6 eV, que se asocia a una inadecuada dispersión o aglomeración de las fases activas respecto a la dispersión observada en catalizador soportado en alúmina.

6.2.2 Difracción de Rayos X

Por medio de la caracterización de las fases activas de los catalizadores bimetálicos, los catalizadores de CoMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃-MgO, CoMo/Al₂O₃-MgO-Na₂O, CoMo/Al₂O₃-K₂O En la Figura 6.18 no se observa la formación de óxidos metálicos como el CoMoO₄, MoO₃, Na₂MoO₄, K₂MoO₄, ya que no se observan líneas de difracción adicionales a las que aparte de las que se muestran anteriormente en la sección de soportes, esto sugiere una buena dispersión de la fase activa sobre estos soportes.

Tabla 6.5 Tarjetas Cristalográficas de Catalizadores CoMo modificados con K₂O y Na₂O

CoMo/Al ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O		CoMo/Al ₂ O ₃ -MgO-Na ₂ O	
Compuesto	Tarjeta	Compuesto	Tarjeta
Δ Al ₂ O ₃	JCDS 001-1303	Δ Al ₂ O ₃	JCDS 001-1303
♠ MgO*13Al ₂ O ₃	JCPDS 020-0660	♠ MgO*13Al ₂ O ₃	JCPDS 020-0660
K K ₂ O	JCPDS 043-1020	♦ Na ₂ O	JCPDS 077-2148
* MgO	JCPDS 002-1207	* MgO	JCPDS 002-1207

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

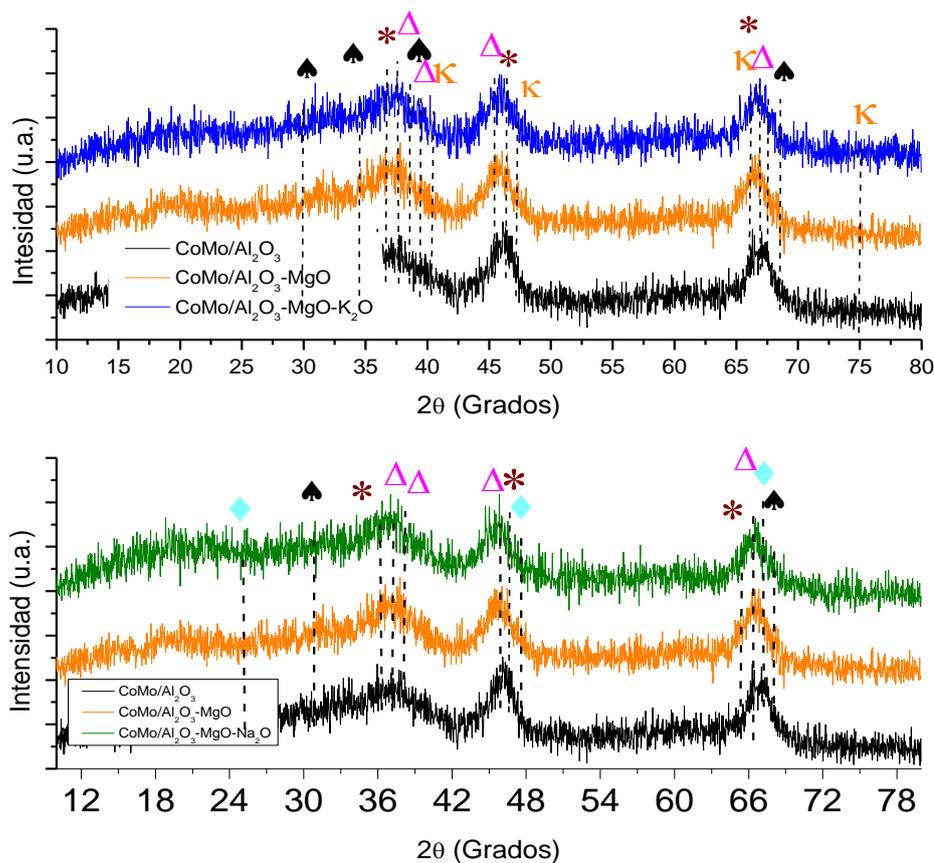


Figura 6.18 Espectro DRX de Catalizadores CoMo modificados con K_2O & Na_2O

Por otro lado, el catalizador de $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$, presenta líneas de difracción adicionales que corresponden con la tarjeta JCDPS 01-077-2239 que corresponde a CaMoO_4 .

Tabla 6.6 Tarjetas Cristalografica de Catalizadores CoMo modificados con Li_2O y CaO

CoMo/Al ₂ O ₃ -MgO-Li ₂ O		CoMo/Al ₂ O ₃ -MgO-CaO	
Compuesto	Tarjeta	Compuesto	Tarjeta
Δ* Al ₂ O ₃	JCPDS 001-1303	Δ Al ₂ O ₃	JCPDS 001-1303
♠ MgO*13Al ₂ O ₃	JCPDS 020-0660	♠ MgO*13Al ₂ O ₃	JCPDS 020-0660
‡ Li ₂ O	JCPDS 012-0254	♣ CaMoO ₄	JCPDS 01-077-2239
* MgO	JCPDS 002-1207	⊗ CaO	JCPDS 078-0649
		* MgO	JCPDS 002-1207

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

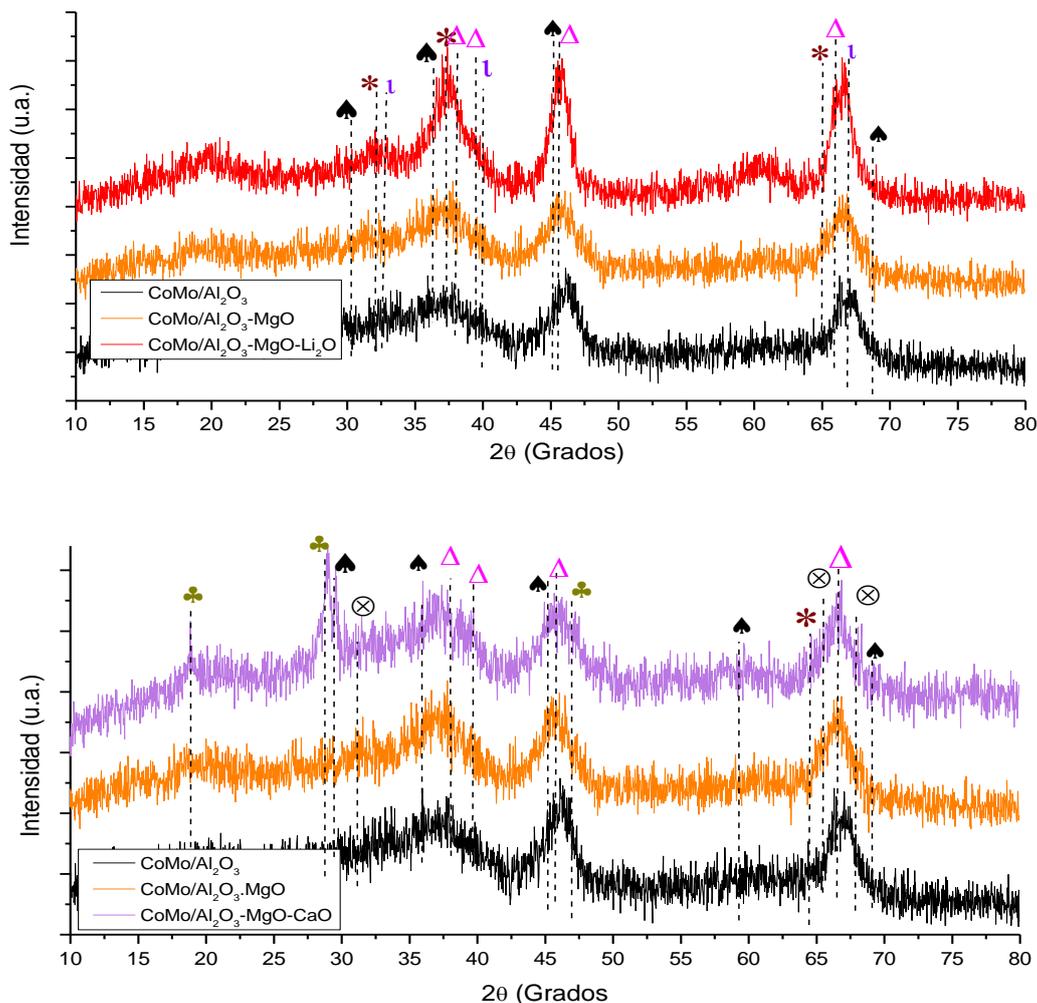


Figura 6.19 Espectro DRX de Catalizadores modificados Li_2O & CaO

6.2.3 Espectroscopía Raman

Para estudiar la microestructura cristalina de estos materiales se empleó la espectroscopía Raman, esta caracterización permite observar las vibraciones moleculares de las especies de los óxidos metálicos superficiales soportados en esta región. En la Figura 6.20 se observa el espectro Raman para los catalizadores CoMo en diferentes soportes Al_2O_3 -MgO, Al_2O_3 -MgO- Li_2O , Al_2O_3 -MgO- K_2O , Al_2O_3 -MgO- Na_2O y Al_2O_3 -MgO- CaO . En el espectro Raman, a una frecuencia de 100 a 1200 cm^{-1} en estos catalizadores se observan bandas localizadas en 250, 324, 360, 491, 574, 842, 891 y a 916 cm^{-1} , cabe mencionar

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

que estas bandas son más intensas en el catalizador modificado con CaO que en el resto de los catalizadores.

La banda a los 220 cm^{-1} se relaciona con la presencia de la vibración del enlace Mo-O-Mo, mientras que la banda a 250 cm^{-1} se asigna a la transición de transferencia de carga aislada del MoO_4^{2-} tetraédrico, las bandas de $320\text{-}360\text{ cm}^{-1}$ se asignan a las especies tetraédricas de Mo^{6+} , las bandas localizadas en 491 y 574 cm^{-1} se asignan a la formación de una fase nueva del tipo CoMoO_4 (Vakros *et al.*, 2010) (Wu *et al.*, 2009).

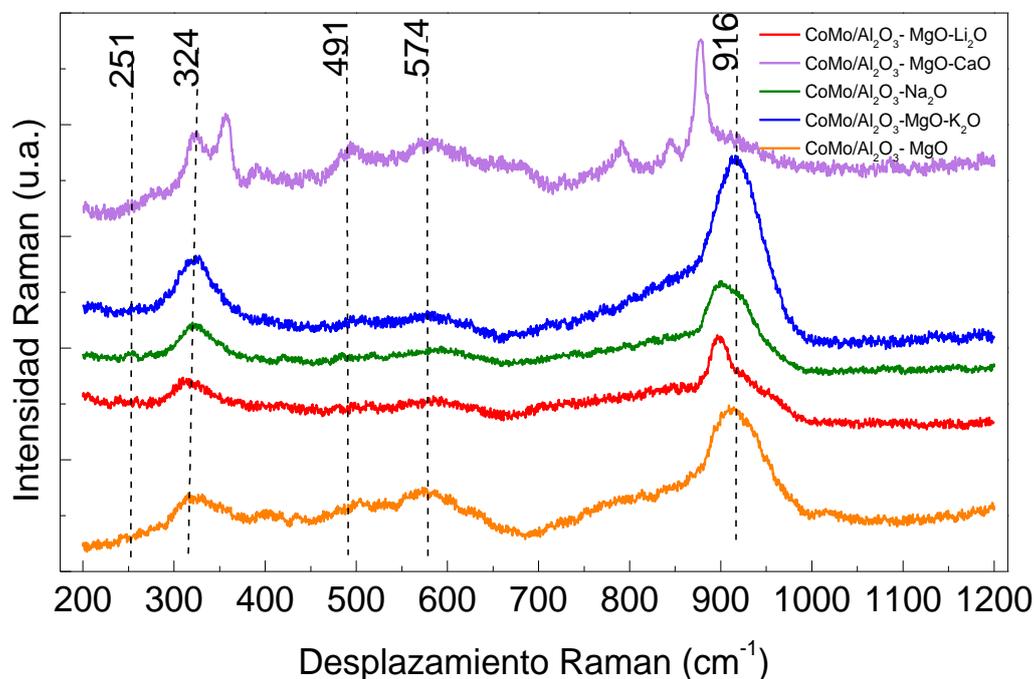


Figura 6.20 Espectro Raman Catalizadores

La banda que se observa en la Figura 6.20 entre $750\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ al deconvolucionar esta región se observan distintos picos. La deconvolución se observe en la Figura 6.209.a-b, donde se observan las deconvoluciones en los espectros de los diferentes catalizadores de CoMo soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$.

En la figura 6.20, correspondiente a la deconvolución del catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, se observa una banda a los 948 cm^{-1} , la cual se puede asociar la especie polimerica de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, la banda que se observa a 911 cm^{-1} se atribuye a la

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

especie MoO_4^{2-} con simetría tetraédrica distorsionada, por otro lado, la banda que se centra a los 876 cm^{-1} se atribuye a la contribución por la vibración del enlace Mo-O-Co en la especie CoMoO_4 .

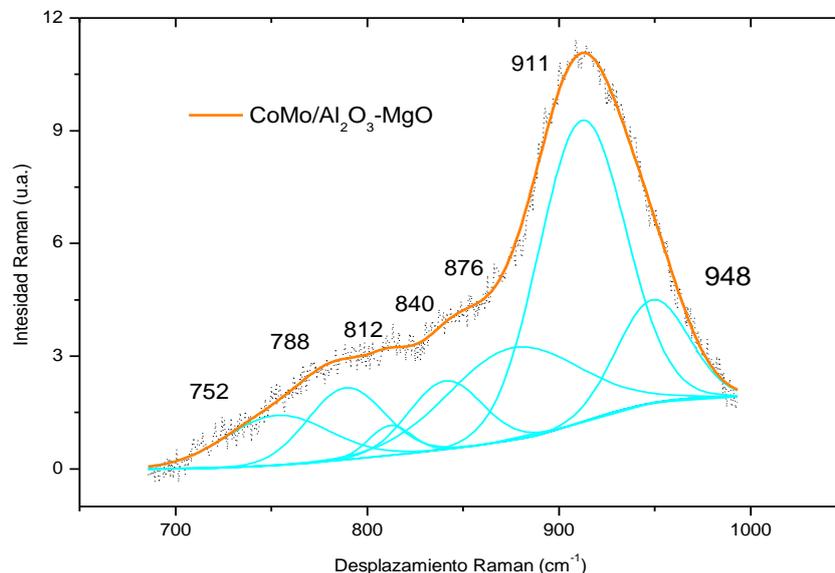


Figura 6.21 De convolución CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

La deconvolución del catalizador CoMo soportado $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ que se observa en la figura 6.21 a) presenta una banda a 820 cm^{-1} estiramiento simétrico de Mo=O que se asigna al MoO_3 , por otro lado las bandas centradas a 880 y 902 cm^{-1} es debido a la presencia de estiramiento vibracional Mo=O en coordinación tetraédrica asociada con el compuesto MoO_4^{2-} , otra banda que presenta el soporte se encuentra alrededor de los 932 cm^{-1} , por último la banda a 966 cm^{-1} se debe a la presencia de la especie de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ el cual se puede separar en especies de MoO_4^{2-} y otras especies más pequeñas de ligantes Co-O-Mo.

La figura 6.21 muestra la deconvolución del catalizador CoMo soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O}$, la amplia banda comprendida a 823 cm^{-1} es característica del modo de estiramiento de Mo=O presente en MoO_3 , la deconvolución de este catalizador a 865 y 920 cm^{-1} se puede atribuir a las vibraciones del estiramiento Mo-O-Co del CoMoO_4 , (Pérez-Martínez *et al.*, 2010)

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

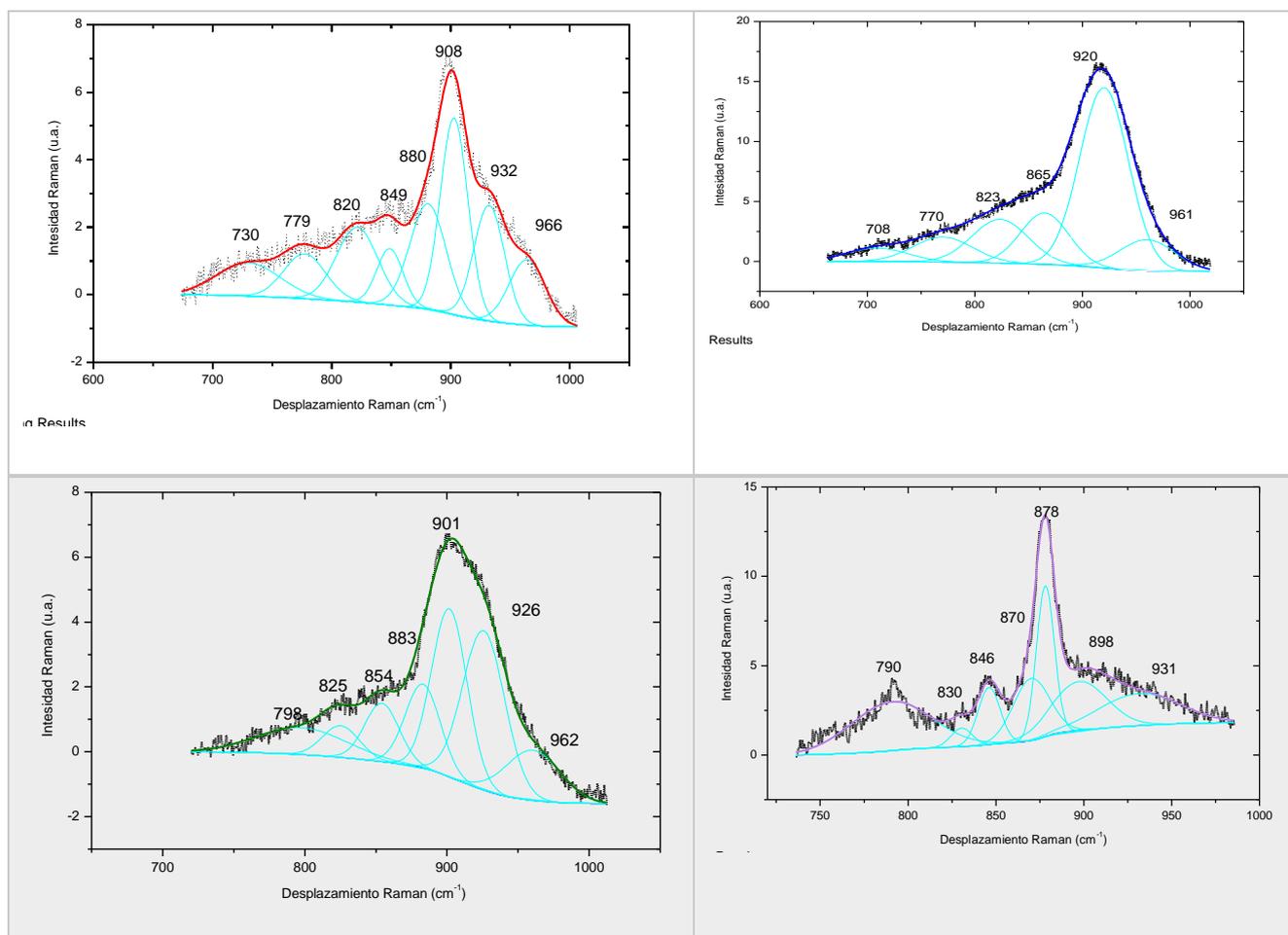


Figura 6.22 Deconvolución de los Catalizadores a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O}$ c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$

En a la figura 6.21 en el catalizador de CoMo soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ presenta una banda a 883 cm^{-1} adicionalmente la banda a los 901 cm^{-1} se pueden atribuir al estiramiento Mo=O de MoO_4^{2-} con una simetría tetraédrica, la última banda que se presenta a los 926 cm^{-1} indica la presencia de especies tetraédricas de Mo soportadas adicionalmente presenta una banda a 825 cm^{-1} estiramiento simétrico de Mo=O que se asigna al MoO_3 , por último la banda a 966 cm^{-1} se debe a la presencia de la especie de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$.

En el último espectrograma podemos observar el catalizador de CoMo soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ este espectro la banda a los 846 y 878 cm^{-1} refleja la formación del enlace Mo-O-Mo involucrada en la especie Mo polimérica, la última banda que presenta la figura a 902 cm^{-1} se asocia a la presencia del estiramiento vibracional de Mo=O en coordinación tetraédrica asociada con MoO_4^{2-} presenta una banda a 830 cm^{-1} estiramiento simétrico de Mo=O que se asigna al MoO_3 y

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

un par de bandas a 870 y 931 cm^{-1} refleja la formación del enlace Mo-O-Mo que se asignan a la presencia de CoMoO_4^{2-} .

6.2.4 Espectroscopía Infrarroja

Con el fin de conocer aún más sobre las interacciones presentes en las formulaciones catalíticas de CoMo, se analizó la región fundamental de 1200 a 400 cm^{-1} mediante espectroscopía infrarroja. La Figura 6.23 presenta el espectro infrarrojo de los catalizadores CoMo soportados en Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$.

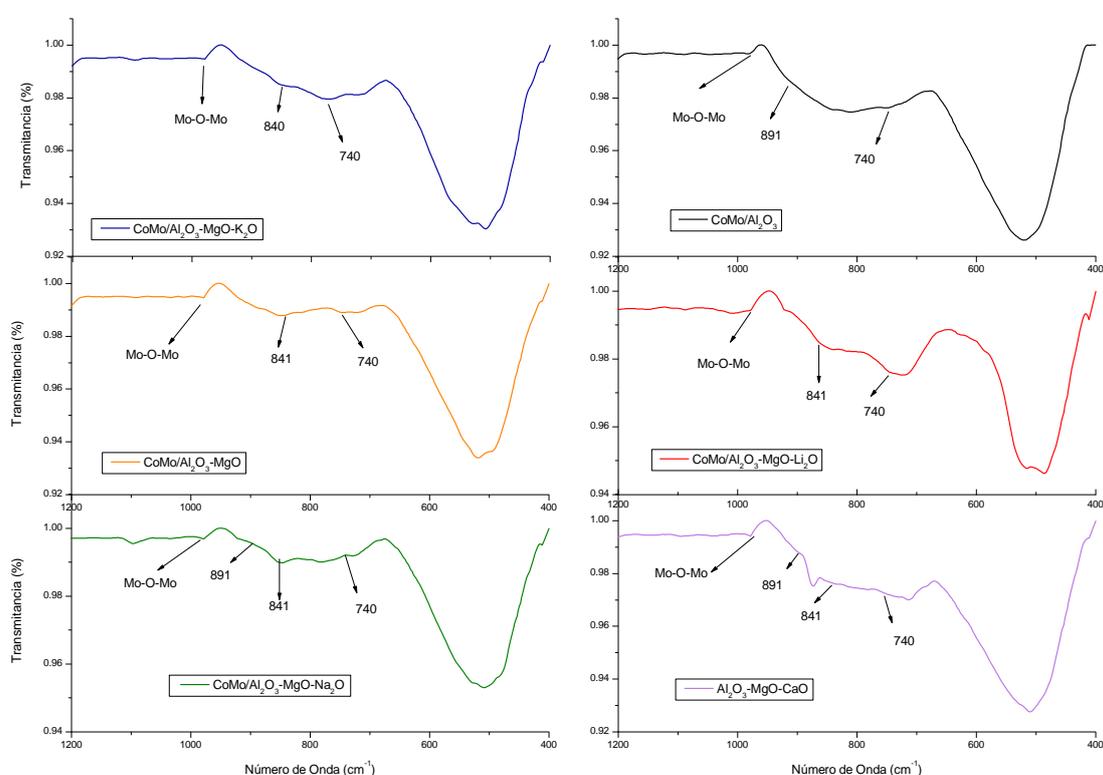


Figura 6.23 Infrarrojo Catalizadores (Región $2100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$)

La interacción de vibración de enlace de las fases metálicas Mo y Co, en detalle las bandas de absorción a los 978 , 953 , y a los 841 cm^{-1} se relacionan a las vibraciones estiramiento asimétrico de Mo-O-Mo presentes en CoMoO_4 , están bandas esta banda. La banda a los 664 cm^{-1} es debido a la vibración del

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

compuesto MoO_4 presente en CoMoO_4 . El pico característico de MoO_3 sin interactuar no es observado en el espectro (Aboul-Enein *et al.*, 2019)

La banda de $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ que se muestra en el espectro de los catalizadores se vuelven más amplias a comparación del espectro de los soportes debido al estiramiento vibracional de Mo=O .

6.2.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Con el fin de analizar el ambiente químico de los catalizadores se llevó a cabo la espectroscopía XPS, en la Figura 6.24 se observa la región del Cobalto se pueden observar dos picos a 783 y 796 eV correspondientes a la energía química del enlace $\text{Co } 2p_{3/2}$ y $\text{Co } 2p_{1/2}$ respectivamente que se le puede atribuir a la presencia de CoMo_4 en la superficie de los diferentes catalizadores. (Solís-Casados *et al.*, 2016).

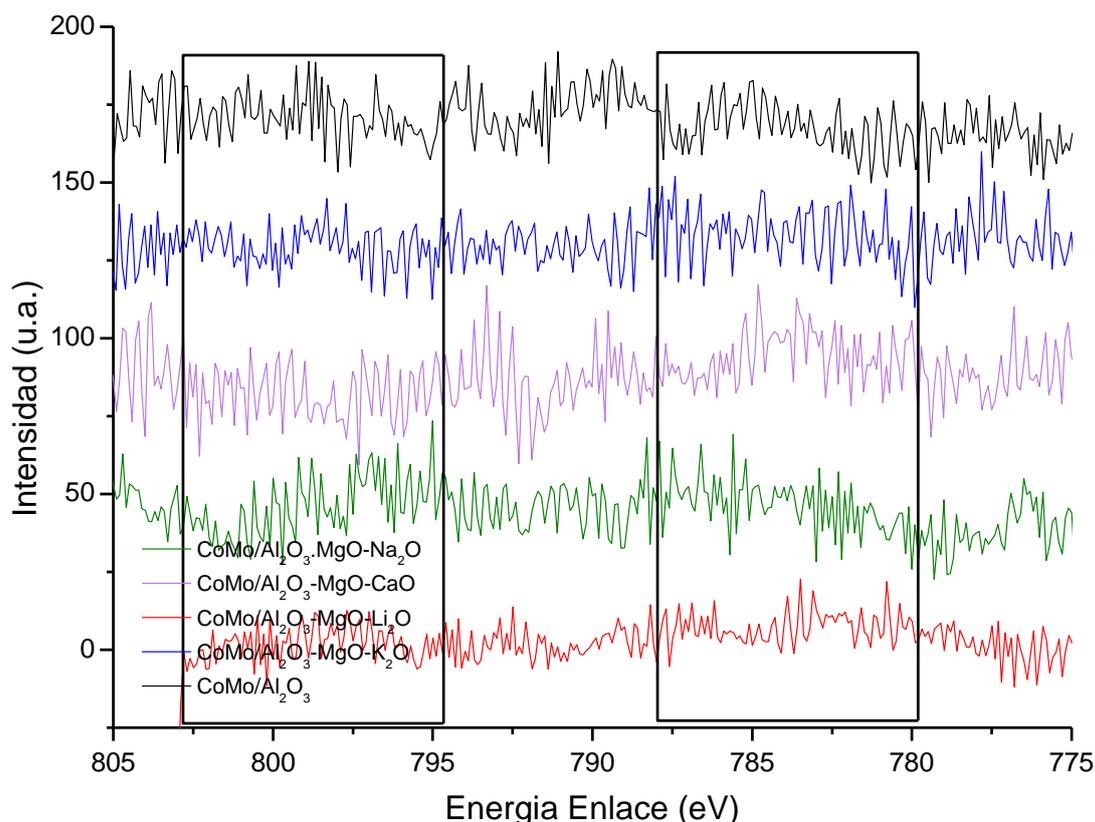


Figura 6.24 Espectro XPS de los Catalizadores región Cobalto

En la Figura 6.25 se observa la región del aluminio, donde se puede ver como la banda de los diferentes catalizadores se desplaza a energía de enlace mayor,

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al_2O_3 -MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

autores como Tago, atribuyen que esto a la presencia de la γ - Al_2O_3 , el pico se observa a una energía de enlace 75.9 eV, correspondiente a la energía de enlace 2p que se le atribuye a Al_2O_3 (Kapsa *et al.*, 1998).

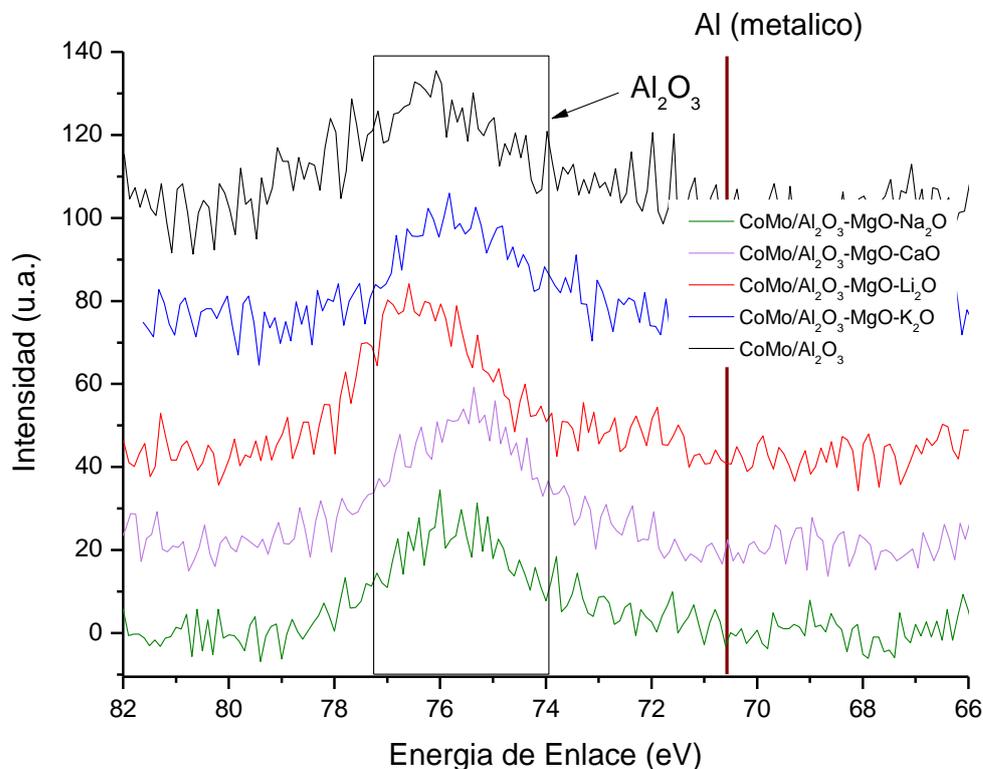


Figura 6.25 XPS región Aluminio

En la Figura 6.24 se observa la región del molibdeno, se observa un pico a 234.6 eV correspondiente a la energía del enlace $3d_{5/2}$ que le puede atribuir a la presencia de MoO_3 (Choi y Thompson, 1996).

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

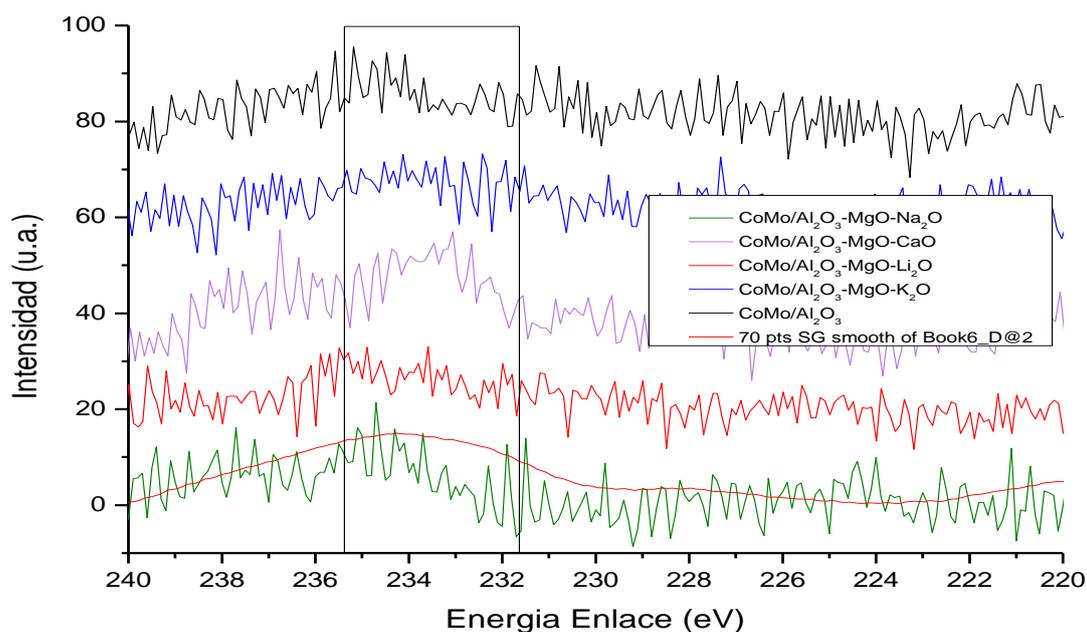


Figura 6.26 Espectro XPS Región Co

Se obtuvo la composición atómica superficial de los catalizadores con el análisis XPS, los datos se observan en la composición para cada elemento en la superficie.

Tabla 6.7 Composición Atómica catalizadores

Elemento	Co	Mo	C	O	Al	Mg	Li	K	Na	Ca
CoMo/Al₂O₃	0.45	0.55	61.04	27.52	10.45	-	-	-	-	-
CoMo/Al₂O₃- MgO	0.35	0.34	55.13	25.77	9.99	8.42	-	-	-	-
CoMo/Al₂O₃- MgO-Li₂O	0.32	0.44	41.15	25.56	12.25	8.49	2.21			
CoMo/Al₂O₃- -MgO-K₂O	0.40	0.34	59.09	24.60	9.33	5.13	-	1.12	-	-
CoMo/Al₂O₃- -MgO-Na₂O	0.56	0.71	57.60	24.76	9.48	4.28	-	-	1.24	-
CoMo/Al₂O₃- -MgO-CaO	0.57	0.49	55.12	25.82	12.22	7.10	-	-	-	1.30

6.3 Discusión Resultados

En esta sección se discutirán los diferentes resultados mostrados con anterioridad en donde se caracteriza la adición de los óxidos de litio, potasio, sodio, calcio y los catalizadores con la adición de la fase activa CoMo.

Del análisis de propiedades texturales de los soportes por medio de fisisorción de N_2 en donde se puede ver que los soporte con una mayor área superficial es el soporte de Al_2O_3 y los soportes con adición de óxidos presentan una disminución de área de entre 22 a 41%, esto se atribuye a una disminución de la adición de los óxidos y que pudieron ocasionar un pequeño bloqueo en los poros del material.

La estructura cristalina se atribuye principalmente a la fase activa sobre Al_2O_3 y una fase cristalina mixta de $\text{MgO} \cdot 13 \text{Al}_2\text{O}_3$, no se muestra líneas adicionales que sugieran la presencia de las modificaciones con los diferentes óxidos, esto se puede atribuir a los límites que llega a tener esta técnica con cristalitas menores a 40 Å.

La basicidad de las formulaciones catalíticas se determinó por termodesorción de CO_2 , se observa un aumento en la basicidad de las formulaciones catalíticas modificadas con litio, sodio, potasio y calcio a comparación de la oxido de alúmina, siendo el sodio la formulación con el mayor aumento en sitios básicos medios y fuertes.

De la espectroscopia Raman se observó especies de Mo en un intervalo de 700-1000 cm^{-1} , atribuido al estiramiento asimétrico del Mo-O, por medio de esta caracterización se pudo observar presencia de MoO_3 , esto se puede atribuir a un aglomeramiento de la fase activa sobre el soporte.

7. Conclusiones

A partir de los resultados presentados en la caracterización de los soportes y de los precursores de los catalizadores se puede concluir lo siguiente:

- Se selecciono, se sintetizaron y caracterizaron los sistemas catalíticos a fin de conocer las propiedades fisicoquímicas de las formulaciones y poder ser comparadas entre sí.
- La adición de litio, potasio, sodio y calcio a la formulación catalítica incrementa la cantidad de sitios básicos, esta basicidad puede promover la estabilidad textural de los soportes
- La adición de CaO , Na_2O , Li_2O , K_2O además de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, dan un carácter básico a la formulación catalítica, que está relacionada con las fases activas dispersión estudiada a través de los bordes de energía obtenido a través del procesamiento Kubelka munk de los espectros de reflectancia.
- No se observa la aparición de nuevas fases cristalinas en el soporte con la adición de los diferentes óxidos
- Se observa una interacción entre la fase activa y el soporte, lo que influye en la dispersión de la fase activa sobre el soporte y se puede inferir que tendrá en la actividad catalítica.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

Bibliografías

Aboul-Enein, Ateyya A. y Awadallah, A. E. (2019) "Impact of Co/Mo ratio on the activity of CoMo/MgO catalyst for production of high-quality multi-walled carbon nanotubes from polyethylene waste", *Materials Chemistry and Physics*. Elsevier Ltd, 238. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.121879.

Anantharaj, R. y Banerjee, T. (2011) "Fast solvent screening for the simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrification of diesel oil using ionic liquids", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(6), pp. 2770–2785. doi:10.1021/je1011289.

Babich, I. V y Moulijn, J. A. (2003) "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", *Fuel*, 82(6), pp. 607–631. doi:10.1016/s0016-2361(02)00324-1.

Barbosa, A. L., Vega, A. F., De, E. y Amador, R. (2014) *Hidrodesulfuración de Crudos de Petróleo: Base para el Mejoramiento de Combustibles. Una revisión*, *Av. cien. ing.* Julio/Septiembre. Disponible en: http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/.

Bataille, F., Lemberton, J. L., Michaud, P., Pérot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breyse, M. y Kasztelan, S. (2000) "Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism", *Journal of Catalysis*. Academic Press Inc., 191(2), pp. 409–422. doi:10.1006/jcat.1999.2790.

Blanchard, P., Frizi, N., Mary, S., Baranek, P., Lancelot, C., Lamonier, C. y Payen, E. (2016) "Amélioration d'un catalyseur d'HDS via la modification du précurseur oxyde avec du 1,5-pentanediol: sulfuration en phase gaz et conversion en HDS du thiophène", *Comptes Rendus Chimie*. Elsevier Masson SAS, 19(10), pp. 1286–1302. doi:10.1016/j.crci.2016.04.009.

Carballo Suárez, L. M. (2002) *Introducción a la Catalisis Heterogenea*. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería. Disponible en: https://books.google.com/books/about/Introducci%C3%B3n_a_la_cat%C3%A1lisis_heterog%C3%A9n.html?hl=es&id=3a3xkR9JdbgC (Consultado: el 26 de enero de 2023).

Carolina Álvarez Martínez, M., Luis, ;, Hoyos Marín, J., Gianeth, L. y Camargo, Z. (2012) *Diesel hydrotreating process modelling*. Bucaramanga.

Casillas, G. (2015) *Los precios del petróleo y la economía mexicana • Forbes México*, *Forbes*. Disponible en: <https://www.forbes.com.mx/los-precios-del-petroleo-y-la-economia-mexicana/> (Consultado: el 17 de enero de 2023).

Choi, J.-G. y Thompson, L. T. (1996) "XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides", *Applied Surface Science*, 93(2), pp. 143–149. doi:10.1016/0169-4332(95)00317-7.

Cortés Romero, C. M. (1999) *Cinética de Hidrodesulfuración de los Dimetildibenzotiofenos Presentes en el Diésel*. Universidad Autónoma Metropolitana.

Cruz Delgado, A. y Alvarez Contreras, L. (2014) *Estudio Cinético de la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno sobre Catalizadores Tipo CoMoS/KIT-6*. CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

Cunha, D. A., Montes, L. F., Castro, E. V. R. y Barbosa, L. L. (2016) "NMR in the time domain: A new methodology to detect adulteration of diesel oil with kerosene", *Fuel*. Elsevier Ltd, 166, pp. 79–85. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.078.

DOF - *Diario Oficial de la Federación* (2016) *Secretaría de Gobernación*. Disponible en: https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5450011&fecha=29/08/2016#gsc.tab=0 (Consultado: el 9 de noviembre de 2022).

Dorokhov, V. S., Ishutenko, D. I., Nikul'Shin, P. A., Eliseev, O. L., Rozhdestvenskaya, N. N., Kogan, V. M. y Lapidus, A. L. (2013) "The mechanism of synthesis gas conversion to alcohols catalyzed by transition metal sulfides", *Doklady Chemistry*, 451(1), pp. 191–195. doi:10.1134/S0012500813070057.

Egorova, M. (2003) *STUDY OF ASPECTS OF DEEP HYDRODESULFURIZATION BY MEANS OF MODEL REACTIONS*. Novosibirsk State University.

Fadoni, M. y Lucarelli, L. (1999) "Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications", *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 177–225. doi:10.1016/s0167-2991(99)80553-9.

Faria, W. L. S., Perez, C. A. C., César, D. V., Dieguez, L. C. y Schmal, M. (2009) "In situ characterizations of Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of propane", *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(1–2), pp. 217–224. doi:10.1016/j.apcatb.2009.07.001.

Granados Sánchez, D., López Ríos, G. F. y Hernández García, M. Á. (2010) "La lluvia Ácida y los Ecosistemas Forestales", *Revista de Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*. Universidad Autónoma Chapingo, XVI(2), pp. 187–206. doi:10.5154/r.rchscfa.2010.04.022.

Grange, P. y Vanhaeren, X. (1997) *Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges, Catalysis Today*.

Guo, W., Wang, Z., Wang, X. y Wu, Y. (2021) "General Design Concept for Single-Atom Catalysts toward Heterogeneous Catalysis", *Advanced Materials*. John Wiley and Sons Inc. doi:10.1002/adma.202004287.

Han, Y., Zhang, Y., Xu, C. y Hsu, C. S. (2018) "Molecular Characterization of sulfur-containing compounds in petroleum", *Fuel*. Elsevier Ltd, pp. 144–158. doi:10.1016/j.fuel.2018.02.110.

Hanefeld, U. y Lefferts, L. (2018) *Catalysis : an integrated textbook for students*.

Hensen, E. J. M. (2000) *Hydrodesulfurization catalysis and mechanism of supported transition metal sulfides*. Eindhoven University of Technology,.

Hidalgo-Carrillo, J. (2011) *Sistemas de platino soportado aplicados a hidrogenación fotooxidación selectiva*. Universidad de Córdoba. Disponible en: www.uco.es/publicaciones.

Humbatova, S. I. y Qadim-Oglu Hajiyev, N. (2019) "Oil factor in economic development", *Energies*. MDPI AG, 12(8). doi:10.3390/en12081573.

Ibrahim, M. L., Nik Abdul Khalil, N. N. A., Islam, A., Rashid, U., Ibrahim, S. F., Sinar Mashuri, S. I. y Taufiq-Yap, Y. H. (2020) "Preparation of Na₂O supported CNTs nanocatalyst for efficient

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

biodiesel production from waste-oil", *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd, 205. doi:10.1016/j.enconman.2019.112445.

Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero (2018) Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático . Disponible en: <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero> (Consultado: el 16 de abril de 2023).

Jiménez-Rodríguez, R. (2022) "Oil shocks and global economy", *Energy Economics*. Elsevier B.V., 115. doi:10.1016/j.eneco.2022.106373.

Kapsa, R., Matolín, V. y Gruzza, B. (1998) "The AES and EELS study of thin alumina films deposited on niobium", *Vacuum*, 50(1–2), pp. 233–235. doi:10.1016/S0042-207X(98)00101-8.

Kumar, S. (2017) *Acid Rain-The Major Cause of Pollution: Its Causes, Effects*, *International Journal of Applied Chemistry*. Disponible en: <http://www.ripublication.com>.

Latina, A. y Sánchez, R. A. (1998) *El desarrollo de la industria petrolera en América Latina*, *Source: Revista Mexicana de Sociología*. Disponible en: <http://about.jstor.org/terms>.

Lee, J., Sorensen, C., Lemery, J., Workman, C. F., Linstadt, H. y Bazilian, M. D. (2022) "Managing upstream oil and gas emissions: A public health oriented approach", *Journal of Environmental Management*. Academic Press. doi:10.1016/j.jenvman.2022.114766.

Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. y Venturelli, B. (1998) "Surface area and pore texture of catalysts", *Catalysis Today*, 41(1–3), pp. 207–219. doi:10.1016/S0920-5861(98)00050-9.

Loridant, S. (2018) "Raman spectroscopy of nanomaterials: Applications to heterogeneous catalysis", en *Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies*. Elsevier, pp. 37–59. doi:10.1016/B978-0-08-101973-3.00002-X.

Mazuelas Esteban, Á. y González Sotos, L. (2002) *Caracterización por difracción de rayos X de heteroestructuras de semiconductores III-V: Aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de Ga As-Si*. Universidad Complutense de Madrid .

Mochida, I. y Choi, K.-H. (2004) "An overview of hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation", *Journal of Japan Petroleum Institute*, 47(3), pp. 145–163.

Montanari, T., Castoldi, L., Lietti, L. y Busca, G. (2011) "Basic catalysis and catalysis assisted by basicity: FT-IR and TPD characterization of potassium-doped alumina", *Applied Catalysis A: General*, 400(1–2), pp. 61–69. doi:10.1016/j.apcata.2011.04.016.

Muhsin, W. y Zhang, J. (2019) "Economic assessment of a crude oil hydrotreating process", *Chemical Engineering Transactions*. Italian Association of Chemical Engineering - AIDIC, 76, pp. 481–486. doi:10.3303/CET1976081.

Nishioka, M. (1988) *Aromatic Sulfur Compounds Other Than Condensed Thiophenes in Fossil Fuels: Enrichment and Identification*, *Energy & Fuels*.

Pérez-Martínez, D. J., Eloy, P., Gaigneaux, E. M., Giraldo, S. A. y Centeno, A. (2010) "Study of the selectivity in FCC naphtha hydrotreating by modifying the acid-base balance of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 390(1–2), pp. 59–70. doi:10.1016/j.apcata.2010.09.028.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

Pérot, G. (2003) "Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials - Mechanistic aspects related to deep desulfurization", *Catalysis Today*, 86(1–4), pp. 111–128. doi:10.1016/S0920-5861(03)00407-3.

Peters, K. E., Curry, D. J. y Kacewicz, M. (2012) "An Overview of Basin and Petroleum System Modeling: Definitions and Concepts", *The American Association of Petroleum Geologists.*, 4, pp. 1–16. doi:10.1306/13311426H4139.

Prins, R., Wang, A. y Li, X. (2016) *Introduction to Heterogeneous Catalysis*. WORLD SCIENTIFIC (EUROPE) (Advanced Textbooks in Chemistry). doi:10.1142/Q0024.

Quilfen, C., Tassaing, T., Uzio, D. y Aymonier, C. (2018) "In situ Raman investigation of the preparation of HDS catalyst precursors using scCO₂", *Journal of Supercritical Fluids*. Elsevier B.V., 141, pp. 104–112. doi:10.1016/j.supflu.2017.12.018.

Quiroa, M. (2019) *La importancia del petróleo: ¿Por qué es determinante en la economía?*, *Economipedia*. Disponible en: <https://economipedia.com/actual/por-que-el-precio-del-petroleo-es-determinante-en-la-economia-mundial.html> (Consultado: el 24 de septiembre de 2022).

Ramraj, S. y Anandaraj, C. (2014) *Removal of Sulfur in Petroleum Refining Using DCS*, *International organization of Scientific Research*. Disponible en: www.iosrjen.org.

Robinson, P. R. y Hsu, C. S. (2017) "Introduction to petroleum technology", *Springer Handbooks*. Springer, PartF1, pp. 1–83. doi:10.1007/978-3-319-49347-3_1.

Rozita, Y., Brydson, R. y Scott, A. J. (2010) "An investigation of commercial gamma-Al₂O₃ nanoparticles", *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 241, p. 012096. doi:10.1088/1742-6596/241/1/012096.

Salgado, E. (2017) *Industria petrolera mexicana: inversión y desarrollo*. Disponible en: <http://www.jornada.unam.mx/ultimas/2016/08/29/pemex->.

Salinas, L. (2021) "Importancia del estudio de catalizadores para la reducción de compuestos organoazufrados en gasolinas y diésel", *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 8(16), pp. 48–53. doi:10.29057/icbi.v8i16.5773.

Sánchez, R. A. (1999) "El impacto de la industria petrolera en la economía mexicana", *Estudios Internacionales*, 32(125), pp. 20–50. doi:<https://doi.org/10.5354/0719-3769.1999.15001>.

Saniger, J. M. (1995) *Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina*, *Materials Letters*.

Van Santen, R. A. (1991) *Theoretical Heterogeneous Catalysis*. 5a ed. WORLD SCIENTIFIC (World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry). doi:10.1142/1210.

Schlögl, R. (2015) "Heterogeneous catalysis", *Angewandte Chemie - International Edition*. Wiley-VCH Verlag, pp. 3465–3520. doi:10.1002/anie.201410738.

Sing, K. S. W. (1985) "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)", *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), pp. 603–619. doi:10.1351/pac198557040603.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

Skoog, D. A., Holler, Fj. y Crouch, S. R. (2008) *Principios de análisis instrumental*. 6a ed. CENGAGE Learning .

Solís-Casados, D. A., Escobar-Alarcón, L., Klimova, T., Escobar-Aguilar, J., Rodríguez-Castellón, E., Cecilia, J. A. y Morales-Ramírez, C. (2016) "Catalytic performance of CoMo/Al₂O₃-MgO-Li(x) formulations in DBT hydrodesulfurization", *Catalysis Today*. Elsevier, 271, pp. 35–44. doi:10.1016/j.cattod.2015.07.046.

Solis-Casados, D. A. y Klimova Beresnetva, T. (1997) *Desarrollo de Nuevos Soportes para Catalizadores de Hidrotratamiento a base de Alúmina modificada con Magnesia*. Universidad Autonoma de Mexico.

Somorjai, G. A. y De Beer, V. H. J. (1989) "Structure and Function of The Catalyst and The Promoter In Co—Mo Hydrodesulfurization Catalysts", *Catalysis Reviews*, 31(1–2), pp. 1–41. doi:10.1080/01614948909351347.

Song, C. (2003) "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", *Catalysis Today*. Elsevier, 86(1–4), pp. 211–263. doi:10.1016/S0920-5861(03)00412-7.

Stair, P. C. (2001) "Advances in Raman spectroscopy methods for catalysis research", *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 5, pp. 365–369.

Tipos de Petróleo Crudo en México (2021) *Gobierno de México*. Disponible en: <https://www.puertodosbocas.com.mx/ultimas-noticias/288-tipos-de-petroleo-crudo-en-mexico-2019> (Consultado: el 17 de abril de 2023).

Topsee, H. y Clausen, B. S. (1986) "ACTIVE SITES AND SUPPORT EFFECTS IN HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS", *Applied Catalysis*, (25), pp. 273–293.

Vakros, J., Lycourghiotis, A., Voyiatzis, G. A., Siokou, A. y Kordulis, C. (2010) "CoMo/Al₂O₃-SiO₂ catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the hydrodesulphurization of thiophene", *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3–4), pp. 496–507. doi:10.1016/j.apcatb.2010.03.011.

Vargas, W. E. (2011) "Light scattering and absorption by non homogeneous materials: The Kubelka-Munk model", *Optica Pura y Aplicada*, 44(1), pp. 163–183. Disponible en: www.sedoptica.es.

Vázquez-Garrido, I., López-Benítez, A., Berhault, G. y Guevara-Lara, A. (2019) "Effect of support on the acidity of NiMo/Al₂O₃-MgO and NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts and on the resulting competitive hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation reactions", *Fuel*. Elsevier Ltd, 236, pp. 55–64. doi:10.1016/j.fuel.2018.08.053.

Venezia, A. M. (2003) *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization*, *Catalysis Today*.

del Villar, S. I. (1979) *Las perspectivas del petróleo mexicano*. 1a ed. Disponible en: <http://biblioteca.clacso.org/Mexico/ces-colmex/20200909023134/las-perspectivas-del-petroleo-mexicano.pdf>.

Vrinat, M. L. (1983) "THE KINETICS OF THE HYDRODESULFURIZATION PROCESS-A REVIEW", *Applied Catalyst*, 6(2), pp. 137–158. doi:[https://doi.org/10.1016/0166-9834\(83\)80260-7](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)80260-7).

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

Wachs, I. E. (1996) *Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts*, *Catalysis Today*.

Weber, R. S. (1995) "Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides", *Journal of Catalysis*, 151(2), pp. 470–474. doi:<https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1052>.

Wu, L., Jiao, D., Wang, J. an, Chen, L. y Cao, F. (2009) "The role of MgO in the formation of surface active phases of CoMo/Al₂O₃-MgO catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *Catalysis Communications*, 11(4), pp. 302–305. doi:10.1016/j.catcom.2009.10.021.

Zaki, M. I., Knözinger, H., Tesche, B. y Mekhemer, G. A. H. (2006) "Influence of phosphonation and phosphation on surface acid-base and morphological properties of CaO as investigated by in situ FTIR spectroscopy and electron microscopy", *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(1), pp. 9–17. doi:10.1016/j.jcis.2006.07.011.

Zepeda, T. A., Halachev, T., Pawelec, B., Nava, R., Klimova, T., Fuentes, G. A. y Fierro, J. L. G. (2006) "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over CoMo/HMS and CoMo/Ti-HMS catalysts", *Catalysis Communications*, 7(1), pp. 33–41. doi:10.1016/j.catcom.2005.07.021.

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

Apéndice A

Preparación de soportes de Al₂O₃, Al₂O₃-MgO

Los soportes Al₂O₃, Al₂O₃-MgO, Al₂O₃-MgO-Li₂O, Al₂O₃-MgO-K₂O, Al₂O₃-MgO-Na₂O y Al₂O₃-MgO-CaO se sintetizaron, con los siguientes cálculos:

- I) $2AlOOH \rightarrow Al_2O_3 + H_2O$
- II) $Mg(CH_3CH_2O)_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + (CH_3CH_2OH)$
- III) $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$
- IV) $2LiOH \rightarrow Li_2O + H_2O$
- V) $2KOH \rightarrow K_2O + H_2O$
- VI) $2NaOH \rightarrow Na_2O + H_2O$
- VII) $Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$

Los pesos moleculares acorde a cada uno de los compuestos son los siguientes:

Tabla A.0.1 Síntesis Soportes

Compuesto	Peso Molecular	Compuesto	Peso Molecular
AlOOH	59.98 g/mol	Al ₂ O ₃	101.96 g/mol
Mg (CH ₃ CH ₂ O) ₂	114.31 g/mol	MgO	40.31 g/mol
LiOH	23.94 g/mol	Li ₂ O	29..88 g/mol
KOH	56.11 g/mol	K ₂ O	94.20 g/mol
NaOH	39.99 g/mol	Na ₂ O	61.97 g/mol
Ca(OH) ₂	74.09 g/mol	CaO	56.07 g/mol

Respecto al soporte de Al₂O₃ se utilizó la estequiometria de la reacción I y el procedimiento descrito en esta sección se realizó con 10 g como base de cálculo. En cuanto al soporte Al₂O₃-MgO se utilizó la estequiometria de las reacciones I, II y III, como base se consideró una cantidad de 10g para el cálculo, se pretende que el 95% en peso correspondiera a Al₂O₃ y el 5% restante a MgO.

$$10g Al_2O_3 \frac{1 mol Al_2O_3}{101.96 g Al_2O_3} * \frac{2 mol AlOOH}{1 mol Al_2O_3} * \frac{59.98 g AlOOH}{1 mol AlOOH} = 11.1712 g AlOOH$$

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de Al₂O₃-MgO modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

$$5 \text{ g MgO} \frac{1 \text{ mol MgO}}{40.31 \text{ g MgO}} * \frac{1 \text{ mol Mg(OH)}_2}{1 \text{ mol MgO}} * \frac{58.31 \text{ g Mg(OH)}_2}{1 \text{ mol AlOOH}} * \frac{114.31 \text{ Mg(CH}_3\text{CH}_2\text{O)}_2}{1 \text{ mol Mg(CH}_3\text{CH}_2\text{O)}_2} = 1.47 \text{ g Mg(CH}_3\text{CH}_2\text{O)}_2$$

Se utilizó una solución de LiOH para la impregnación, se determinó la cantidad necesaria para modificar el soporte con magnesio mediante la estequiometria de la reacción IV, para 1 gramo de soporte fue necesario entre 0.5 a 0.6 mL de solución de LiOH. Con el fin de obtener el soporte Al₂O₃-MgO-Li₂O.

$$0.05 \text{ g Li}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol Li}_2\text{O}}{29.88 \text{ g Li}_2\text{O}} * \frac{2 \text{ mol LiOH}}{1 \text{ mol Li}_2\text{O}} * \frac{23.94 \text{ g LiOH}}{1 \text{ mol LiOH}} = 0.08012 \text{ g LiOH}$$

Se utilizó una solución KOH para la impregnación, se determinó la cantidad necesaria para modificar del 5 g soporte Al₂O₃-MgO, la cantidad a adicionar se calculó mediante la ecuación V, el soporte requirió entre 0.5-0.6 ml de solución de KOH por gramo de soporte Al₂O₃-MgO. Con el fin de obtener el soporte Al₂O₃-MgO-K₂O.

$$0.05 \text{ g K}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol K}_2\text{O}}{94.20 \text{ g K}_2\text{O}} * \frac{2 \text{ mol KOH}}{1 \text{ mol K}_2\text{O}} * \frac{56.11 \text{ g KOH}}{1 \text{ mol KOH}} = 0.0595 \text{ g KOH}$$

La cantidad de solución de NaOH calculada para la impregnación de 5g del soporte modificado con magnesio se realizó mediante la ecuación VI, el soporte requirió de 0.5 a 0.6 mL de solución de NaOH por 1 gramo del soporte Al₂O₃-MgO. Con el fin de obtener el soporte Al₂O₃-MgO-Na₂O.

$$0.05 \text{ g Na}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{O}}{61.97 \text{ g Na}_2\text{O}} * \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol Na}_2\text{O}} * \frac{39.99 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 0.06453 \text{ g NaOH}$$

Por último la cantidad de solución de Ca(OH)₂ para poder impregnar 5g del soporte Al₂O₃-MgO se calculó mediante la ecuación VII, El soporte requirió de 0.5-0.6 mL de solución de Ca(OH)₂ por gramo del soporte Al₂O₃-MgO. Con el fin de obtener el soporte Al₂O₃-MgO-CaO.

$$0.05 \text{ g CaO} \frac{1 \text{ mol CaO}}{74.09 \text{ g CaO}} * \frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{1 \text{ mol CaO}} * \frac{74.09 \text{ g Ca(OH)}_2}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} = 0.06606 \text{ g Ca(OH)}_2$$

Apéndice B

Determinación de la Energía de Banda Prohibida

Para la determinar la energía de banda prohibida de los catalizadores, fue a partir de los espectros adquiridos los análisis de reflectancia difusa de Uv-Vis. Los datos fueron procesados matemáticamente para obtener los espectros de absorbancia aplicando la función de Kubelka-Munk.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

Donde:

R=Reflectancia

Posteriormente, sustituyendo en la ecuación de Tauc y graficando

$$[F(R)]^{\frac{1}{n}} = hv - E_g$$

Donde

F(R): Fracción de Kubelka Munk

h: Constante de Planck

v: Longitud de Onda

n: Transición electrónica (igual ½ para brechas de las bandas de transición directa o 2 para las bandas de transición indirecta).

La energía de banda prohibida (E_g) se determinó encontrando la intersección de la línea recta en la región que muestra un aumento lineal y pronunciación de la absorción de luz al aumentar la energía. El punto de intersección del eje x del ajuste lineal de la gráfica de Tauc indica el valor de la Energía de Banda Prohib

Apéndice C

Pulso de CO_2 , para la determinación de la curva de calibración en la Desorción a Temperatura Programada

Empleando el equipo ChemBet-3000 y con el propósito de realizar un análisis volumétrico se realizó una titulación, se tomó una concentración conocida de dióxido de carbono y se inyectó al equipo mientras se mantenía un flujo de helio

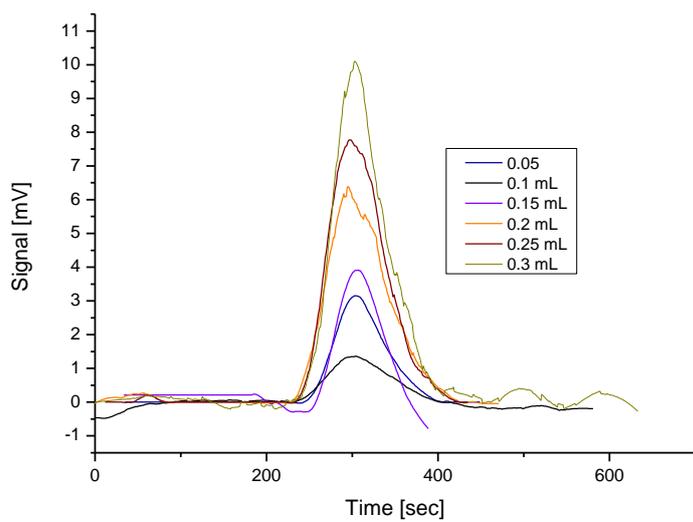


Figura A.0.1 Pulso de CO_2

Con los pulsos de las diferentes concentraciones se obtuvo el área bajo la curva como se muestra en la tabla, con esta área se realizó una curva de calibración la cual relaciona el área con la cantidad de concentración.

Tabla A.2 Pulso de CO_2

Área (cm^2)	Concentración (mL)
107.218	0.05
219.854	0.1
526.61	0.2
604.007	0.25
814.693	0.3

Síntesis y Caracterización de soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modificados con Li, Na, K y Ca y su efecto en la dispersión de la fase activa Co-Mo.

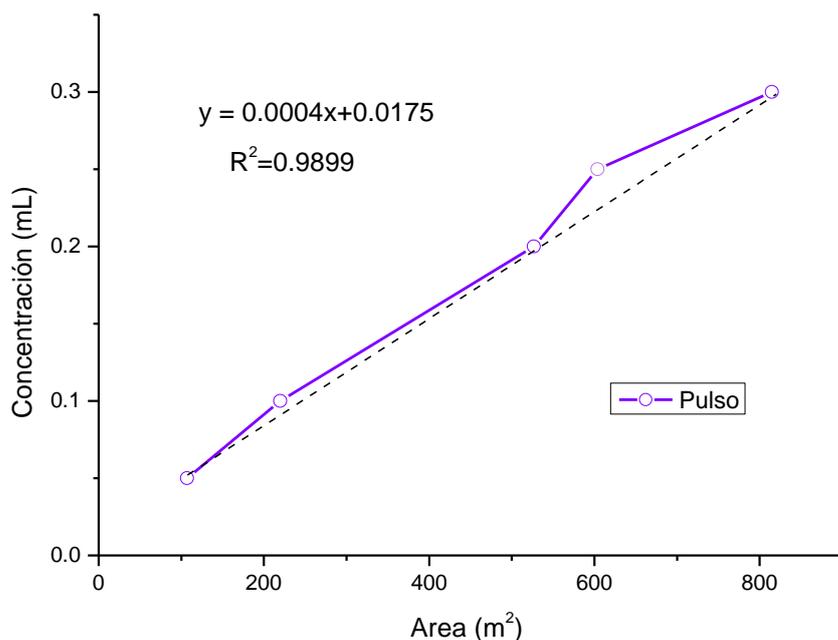


Figura A.0.2 Curva de Calibración

En la figura A.0.2, se observa la curva de calibración realizada para las diferentes concentraciones, con objetivo de iterar las diferentes áreas y sus respectivas concentraciones de CO_2 .

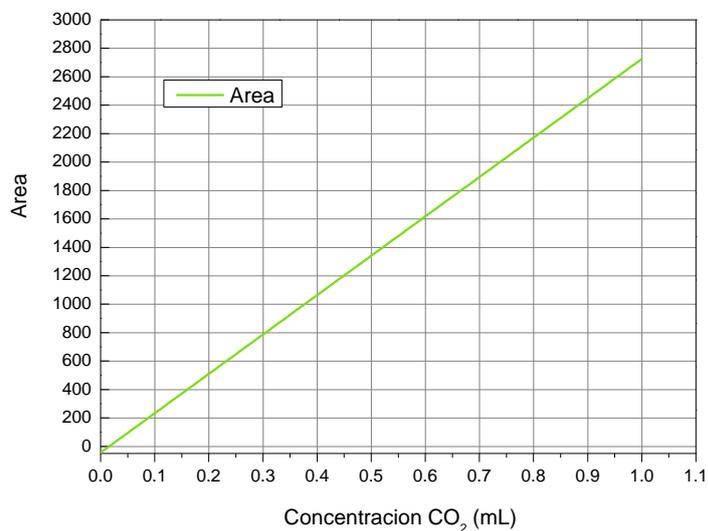


Figura A.0.3 Iteración para Obtener la Concentración de CO_2